



БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

1

2019

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **ИВАШКЕВИЧ О. А.** – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; первый проректор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Ответственный секретарь **ВОРОБЬЕВА С. А.** – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь.
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Агабеков В. Е.** Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Бильдюкевич А. В.** Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Боднар И. В.** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь.
- Воробьева Т. Н.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Егоров В. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Керстинг Б.** Институт неорганической химии Лейпцигского университета, Лейпциг, Германия.
- Кокорин А. И.** Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
- Кулак А. И.** Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
- Свиридов Д. В.** Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь.
- Усанов С. А.** Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief **IVASHKEVICH O. A.**, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; deputy vice chancellor of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: ivashkevicho@bsu.by

Executive secretary **VOROBYOVA S. A.**, PhD (chemistry); leading researcher at the Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.
E-mail: vorobyova@bsu.by

- Agabekov V. E.** Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Bil'dukevich A. V.** Institute of Physical Organic Chemistry, Minsk, Belarus.
- Bodnar I. V.** Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus.
- Egorov V. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Kersting B.** Institute of Inorganic Chemistry of the Leipzig University, Leipzig, Germany.
- Kokorin A. I.** Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
- Kulak A. I.** Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Sviridov D. V.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.
- Usanov S. A.** National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
- Vorobyova T. N.** Belarusian State University, Minsk, Belarus.

УДК 544.54:547.466

СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

А. А. СЛАДКОВА^{1), 2)}, И. П. ЕДИМЕЧЕВА²⁾, А. А. СОСНОВСКАЯ²⁾, О. И. ШАДЫРО^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Установлен новый путь свободнорадикальной деструкции серина, треонина и их пептидных производных, индуцированной активными формами кислорода и HOCl, через стадию образования азотцентрированных радикалов и их последующую фрагментацию с отщеплением бокового фрагмента. Показано, что ингибиторами данного процесса являются вещества, обладающие восстановительными свойствами, в то время как кислород не влияет на вероятность его протекания. Полученные данные имеют важное значение для развития новых подходов к поиску эффективных регуляторов свободнорадикальных процессов.

Ключевые слова: серин; треонин; свободнорадикальные реакции; деструкция углеродного скелета; биохимические реакции.

Образец цитирования:

Сладкова АА, Едимечева ИП, Сосновская АА, Шадыро ОИ. Свободнорадикальная деструкция гидроксилсодержащих аминокислот. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:3–13.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-3-13>

For citation:

Sladkova AA, Edimecheva IP, Sosnovskaya AA, Shadyro OI. Free radical destruction of hydroxyl-containing amino acids. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1: 3–13. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-3-13>

Авторы:

Анастасия Алексеевна Сладкова – кандидат химических наук; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета¹⁾, старший научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов²⁾.

Ирина Петровна Едимечева – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов.

Анна Алексеевна Сосновская – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов.

Олег Иосифович Шадыро – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета¹⁾, заведующий лабораторией химии свободнорадикальных процессов²⁾.

Authors:

Anastasia A. Sladkova, PhD (chemistry); associate professor at the department of radiation chemistry and chemical-pharmaceutical technology, faculty of chemistry^a, senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes^b.
sladkova-an@yandex.ru

Irina P. Edimecheva, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.
irina.edimecheva@gmail.com

Anna A. Sosnovskaya, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.
anna-sosn@mail.ru

Oleg I. Shadyro, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of radiation chemistry and chemical-pharmaceutical technology, faculty of chemistry^a, head of the laboratory of chemistry of free radical processes^b.
shadyro@tut.by

FREE RADICAL DESTRUCTION OF HYDROXYL-CONTAINING AMINO ACIDS

A. A. SLADKOVA^{a,b}, I. P. EDIMECHEVA^b, A. A. SOSNOVSKAYA^b, O. I. SHADYRO^{a,b}

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. A. Sladkova (sladkova-an@yandex.ru)

A new way of the free radical ROS- and HOCl-induced destruction of serine, threonine, and their peptide derivatives due to the nitrogen-centered radicals formation and their subsequent decomposition with the side chain elimination has been established. It has been shown that substances with reducing properties are inhibitors of this process, while oxygen does not affect the probability of its occurrence. The data obtained are relevant for the development of novel approaches to the search for effective free radical processes regulators.

Key words: serine; threonine; free radical reactions; carbon skeleton destruction; biochemical reactions.

Введение

В живых системах исключительно важную роль играют свободнорадикальные процессы. Общеизвестно, что одноименные реакции в биообъектах инициируются, как правило, активными формами кислорода (АФК), образование которых происходит при физиологических процессах клеточного дыхания, защите организма от патогенов и др. [1; 2]. Однако реакции АФК неселективны, поэтому их гиперпродукция может приводить к различного типа повреждениям биомолекул и развитию ряда патологий [1; 3–5].

Аминокислоты серин (Ser) и треонин (Thr) чрезвычайно важны для функционирования биосистем в норме, а дисбаланс их катаболизма либо анаболизма может сопровождать опухолевые и другие заболевания [6; 7]. Катализируемое протеинкиназами фосфорилирование остатков Ser и Thr в составе белков, как правило, приводит к модификации структурных и функциональных свойств последних. Thr является незаменимой для человека и животных аминокислотой. Ser участвует в биосинтезе ряда других аминокислот, сфинголипидов, пуриновых и пиримидиновых оснований. Остатки гидроксилсодержащих аминокислот играют значимую роль в активных центрах некоторых классов ферментов, участвуя в механизмах катализа и ориентации субстратов [6; 8; 9].

В настоящей работе представлены данные, которые указывают на возможность реализации процессов деструкции углеродного скелета Ser, Thr и содержащих остатки этих аминокислот дипептидов при действии инициаторов свободнорадикальных реакций (гамма-излучения, HOCl) на их водные растворы.

Методика эксперимента

В работе в качестве объектов исследования использованы (рис. 1) D,L-Ser (1), фосфат D,L-Ser (2), L-гомосерин (3), L-Thr (4), фосфат D,L-Thr (5), O-метил-L-Thr (6), D,L-аланин (Ala) (7), D,L-валин (Val) (8), L-Ala-L-Ser (9), L-Ser-L-Ala (10) фирмы *Sigma-Aldrich* (США), L-Thr-L-Thr (11), L-Thr-L-Val (12), L-Val-L-Thr (13), синтезированные по [10]. Структуры синтезированных дипептидов подтверждены с использованием ¹H-ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Применялись L-цистеин (Cys) фирмы *Fluka* (США), раствор гипохлорита натрия (4–5 %) фирмы *Sigma-Aldrich*.

Растворы нужных соединений готовили на бидистиллированной воде. Необходимая величина pH достигалась прибавлением растворов хлорной кислоты и гидроксида натрия. Изучаемый материал помещали в ампулы и продували аргоном или кислородом в течение 45 мин, после чего ампулы запаивали. Приготовленные образцы облучали на γ -установке с источником излучения ⁶⁰Co, мощность дозы $(0,39 \pm 0,01) \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$. Интервал поглощенных доз 0,47–1,87 кГр. HOCl-индуцированные превращения Thr и Ser в водных растворах проводили при комнатной температуре. Концентрацию добавляемого раствора HOCl рассчитывали из данных оптической плотности, измеренной при 292 нм ($\epsilon_{292}(\text{OCl}) = 350 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$) в щелочных растворах NaOCl (100 ммоль/л NaOH, pH 12) [11].

Анализ карбонильных продуктов свободнорадикальных превращений осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием на хроматографе LCMS-2020 (*Shimadzu*, Япония) после проведения реакции карбонильных соединений с 2,4-динитрофенил-

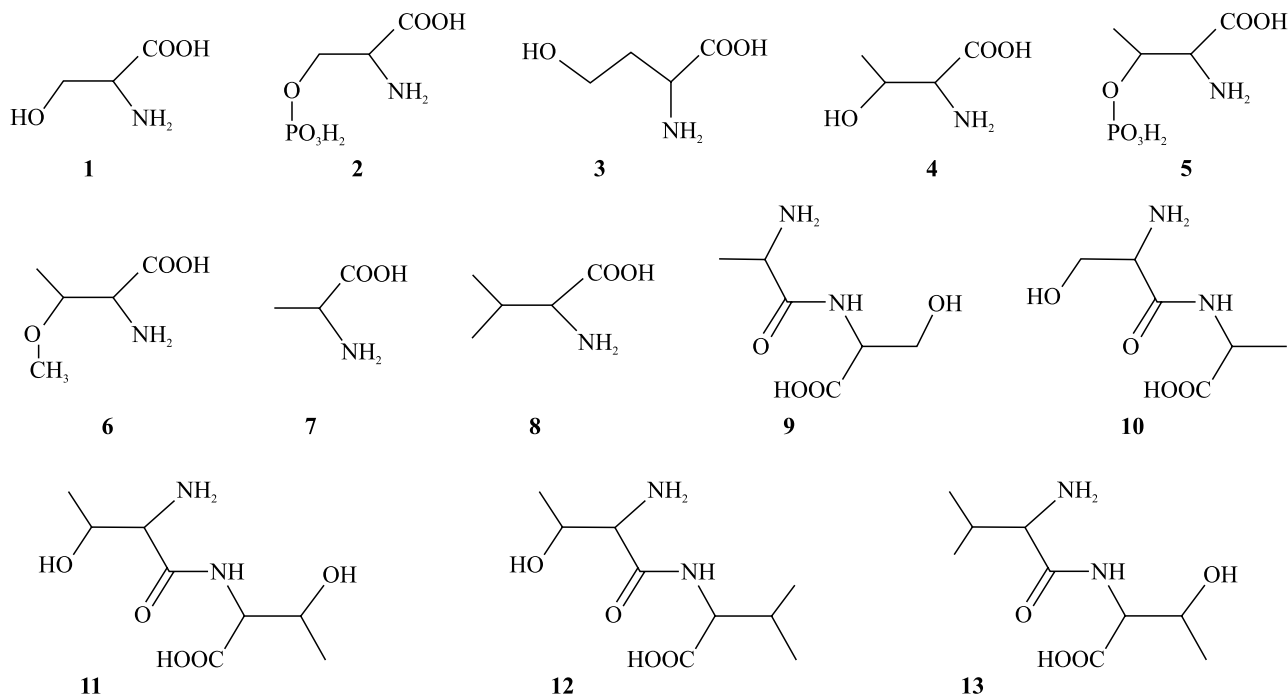


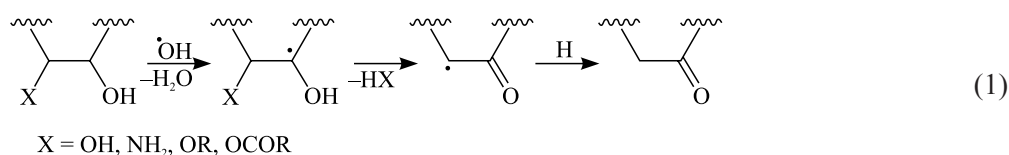
Рис. 1. Структурные формулы исследованных соединений
Fig. 1. Structures of the compounds under study

гидразином ($\lambda = 366$ nm). Глицин в облученных растворах аминокислот определяли методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием (положительная электроспрей-ионизация), используя режим мониторинга заданного иона ($m/z = 76,07$). Концентрацию неорганического фосфата в растворах фосфатов аминокислот устанавливали спектрофотометрическим методом [12]. Анализ CO_2 в облученных растворах исследуемых соединений проводили методом газожидкостной хроматографии с кондуктометрическим детектированием на хроматографе GC-2010 с системой автоматической парофазной задачи пробы AOC5000 (*Shimadzu*). Для определения метанола и метилэтилового эфира в облученных растворах O-метил-Thr использовали газожидкостный хроматограф GC-17A (*Shimadzu*) с пламенно-ионизационным детектированием.

Радиационно-химические выходы G (молекула/100 эВ) образования веществ вычисляли исходя из данных по их накоплению в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения при условии линейности ($y = kx$ либо $y = kx + b$). Приведенные в работе величины G получены усреднением результатов не менее трех независимых экспериментов. Данные всех экспериментов представлены в виде $x \pm \Delta x$, где x – среднее значение; Δx – ошибка среднего. Статистически значимыми считались различия при $p < 0,05$.

Результаты исследований и их обсуждение

Из большого разнообразия свободнорадикальных процессов, которые могут приводить к повреждению биологически важных соединений, наиболее изученными являются процессы перекисного окисления липидов, в результате которых в молекулах липидов трансформируются остатки полиненасыщенных жирных кислот с образованием токсических продуктов окисления и окислительной деструкции [13; 14]. В работах кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий БГУ показано, что в условиях пониженного содержания кислорода возможна реализация свободнорадикальных реакций фрагментации гидроксилсодержащих органических соединений, которые протекают через стадию образования углеродцентрированных радикалов [15–17]:



В случае Ser и Thr реакция (1) приводит к их дезаминированию, не затрагивающему углеродный скелет исходных молекул [16]. Наряду с дезаминированием при радиоллизе аминокислоты подвергаются также декарбоксилированию, которое осуществляется за счет деструкции в них C—C-связи [18–20].

Представляет интерес установить возможности и закономерности протекания других (помимо декарбокислирования) типов гомолитической деструкции углеродного скелета гидроксилсодержащих аминокислот и их производных.

Для определения влияния α , β -аминоспиртового фрагмента в структуре Ser и Thr на их способность подвергаться γ -индуцированным превращениям, сопровождающимся разрывом углерод-углеродной связи, а также для сравнения не содержащих данного фрагмента Val и Ala при различных значениях pH среды был проведен радиолит деаэрированных водных растворов Ser и Thr. Экспериментальные данные по образованию основных продуктов радиолит водных растворов исследуемых аминокислот и их производных представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значение G основных продуктов деструкции при радиолит 0,01 моль/л деаэрированных водных растворов ряда аминокислот и их производных, молекула/100 эВ

Table 1

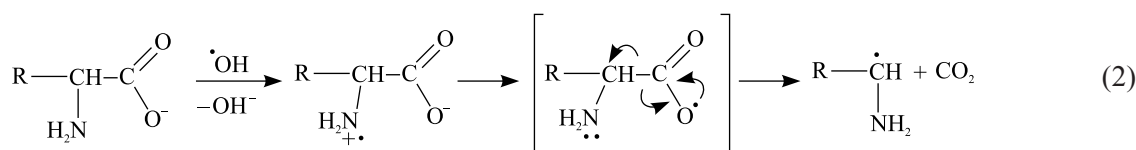
Radiation chemical yield G of the main degradation products formed during the radiolysis of 0.01 mol/L deaerated aqueous solutions of a number of amino acids and their derivatives, molecule/100 eV

Исходное вещество	Продукты радиолит	pH		
		7,0	9,5	12,0
Ala (7)	CO ₂	0,93 ± 0,09	1,83 ± 0,19	2,42 ± 0,20
	Ацетальдегид	0,052 ± 0,007	0,20 ± 0,02	0,43 ± 0,05
Val (8)	CO ₂	0,30 ± 0,03	1,35 ± 0,10	1,50 ± 0,14
	Изобутиральдегид	0,020 ± 0,005	0,050 ± 0,008	0,13 ± 0,03
Ser (1)	CO ₂	2,38 ± 0,19	3,19 ± 0,32	1,78 ± 0,20
	Формальдегид	0,010 ± 0,003	0,12 ± 0,01	0,70 ± 0,06
	Ацетальдегид	0,32 ± 0,04	0,40 ± 0,05	0,20 ± 0,02
	Гликолевый альдегид	0,021 ± 0,005	0,060 ± 0,011	Н/д
	Gly	Н/д	0,071 ± 0,010	0,22 ± 0,02
Thr (4)	CO ₂	2,12 ± 0,15	2,40 ± 0,28	1,23 ± 0,10
	Ацетальдегид	0,050 ± 0,005	0,61 ± 0,06	1,49 ± 0,15
	Пропионовый альдегид	0,020 ± 0,004	0,21 ± 0,03	0,09 ± 0,01
	Ацетон	0,19 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,061 ± 0,015
	Gly	Н/д	0,060 ± 0,007	0,36 ± 0,09
Фосфат Ser* (2)	Ацетальдегид	0,13 ± 0,03	0,99 ± 0,01	1,21 ± 0,01
	Неорганический фосфат	2,04 ± 0,29	1,97 ± 0,12	2,02 ± 0,13
Гомосерин (3)	Формальдегид	Н/д	Н/д	–
	Ацетальдегид	Н/д	Н/д	–
Фосфат Thr* (5)	Ацетальдегид	–	Н/д	–
	Пропионовый альдегид	–	0,61 ± 0,04	–
	Ацетон	–	Н/д	–
	Неорганический фосфат	–	2,02 ± 0,28	–
О-метил-Thr (6)	CO ₂	1,16 ± 0,30	1,70 ± 0,20	3,44 ± 0,38
	Ацетальдегид	Н/д	Н/д	Н/д
	Пропионовый альдегид	Н/д	0,10 ± 0,03	0,070 ± 0,007
	Метанол	–	1,10 ± 0,20	0,91 ± 0,07
	Метилэтиловый эфир	Н/д	Н/д	Н/д

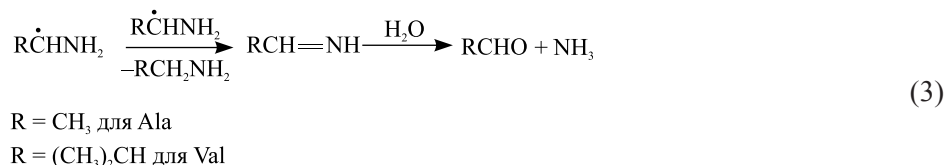
Примечания: 1. Н/д – продукт не детектируется. 2. * – для 0,1 моль/л деаэрированных водных растворов субстрата.

Как следует из табл. 1, основные продукты разрушения углеродного скелета молекул при радиоллизе Ala (7) и Val (8) образуются в результате их декарбоксилирования. Введение в структуру аминокислоты гидроксильной группы, т. е. переход к Ser (1) и Thr (4), приводит к увеличению по сравнению с Ala и Val набора продуктов деструкции. Появляются вещества, образующиеся за счет отщепления бокового фрагмента от молекул исходных соединений. Это формальдегид и Gly – при радиоллизе Ser, ацетальдегид и Gly – при радиоллизе Thr. При этом процессы C—C-деструкции всех исследованных аминокислот интенсифицируются в щелочных растворах. В случае Val и Ala увеличиваются выходы CO₂, а Ser и Thr с ростом pH растворов более эффективно подвергаются деструкции с отщеплением боковой цепи молекул.

Согласно [18; 19], радиационно-индуцированное декарбоксилирование аминокислот протекает через стадию образования аминиевых катион-радикалов, данный процесс интенсифицируется в щелочных средах. При этом OH-радикалы, образующиеся при радиоллизе воды, взаимодействуют с непротонированными аминогруппами аминокислот по реакции переноса электрона за счет так называемого SET-механизма (single electron transfer). Цвиттер-ион-радикалы трансформируются за счет переноса электрона, образуя кислородцентрированные радикалы, способные в результате β-расщепления элиминировать CO₂ и RC·HNNH₂ (схема (2)). Последние были обнаружены методом импульсного радиолиза [20].

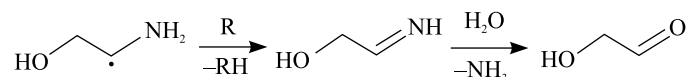


В нейтральных растворах аминогруппы аминокислот протонированы и аминиевые катион-радикалы могут образовываться за счет отрыва от них атома водорода по HAT-механизму (hydrogen atom transfer). Данный процесс менее вероятный, чем перенос электрона, что подтверждает наблюдаемое нами уменьшение выходов CO₂ и альдегидов (см. табл. 1) при радиоллизе Ala и Val в нейтральных растворах по сравнению со щелочными. Альдегиды в данном случае образуются из частиц RC·HNNH₂ по схеме:

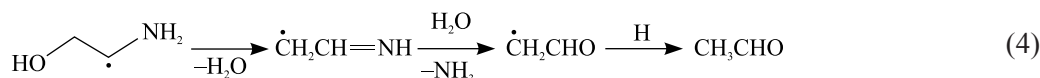


Образование диоксида углерода при радиоллизе Ser и Thr интенсивнее при pH 9,5, чем в более щелочной среде (см. табл. 1). Это может быть связано с протеканием в щелочных средах нескольких конкурирующих процессов фрагментации данных аминокислот, ключевой стадией которых является образование радикального центра на атоме азота аминогруппы исходных молекул.

При реакции (2) для гидроксилсодержащих аминокислот наряду с CO₂ образуются радикалы R'CH(OH)C·HNNH₂. В случае Ser (R' = H) они могут вступать в реакцию диспропорционирования, приводящую к появлению гликолевого альдегида:

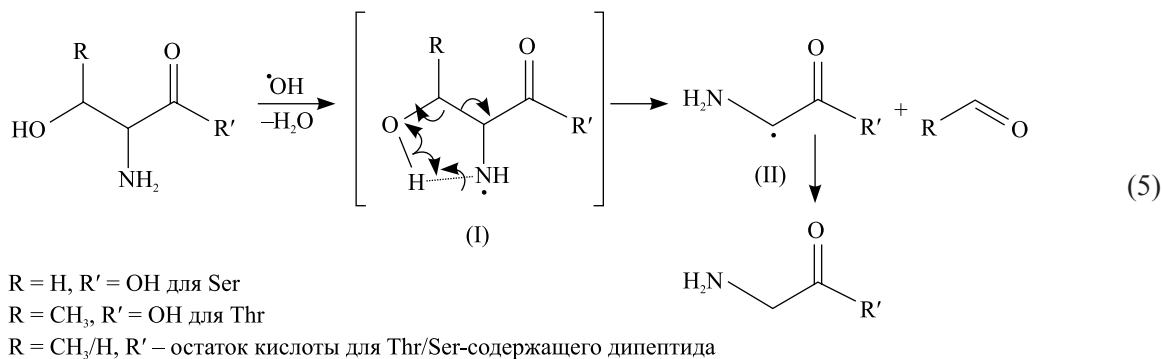


– либо в реакцию фрагментации с образованием ацетальдегида:



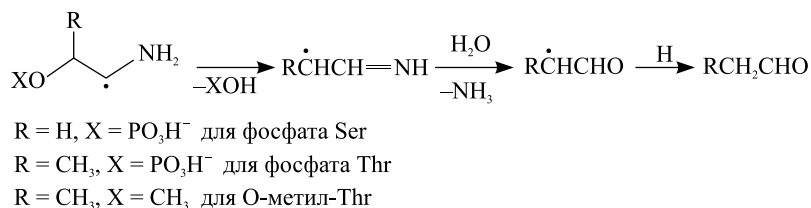
При радиоллизе водных растворов Thr (R' = CH₃) реакция, аналогичная (4), может обусловить появление пропионового альдегида. Уменьшение выходов последнего в сильнощелочных средах (см. табл. 1) коррелирует с уменьшением выходов CO₂.

Среди продуктов радиолиза Ser и Thr обнаружены формальдегид и ацетальдегид соответственно. Еще одним продуктом радиационно-индуцированных превращений данных аминокислот с отщеплением боковой цепи является Gly. Нами предложен механизм образования данных продуктов элиминирования боковой цепи аминокислот и их производных через стадию генерации аминильных радикалов (I) (см. реакцию (5)) и последующего их распада с разрывом двух β-связей через пятичленное переходное состояние:



Восстановление радикалов типа (II) (формула (5)) приводит к накоплению Gly в растворах. Обязательным условием для радиационно-индуцированного образования альдегидов и Gly по реакции (5) при радиоллизе Ser и Thr является наличие гидроксильной группы в β-положении по отношению к аминогруппе, причем данный процесс протекает предпочтительнее в щелочных средах (см. табл. 1), когда аминогруппа не протонирована и может участвовать в образовании водородной связи с OH-группой, а также становится более доступной для атаки электрофильного гидроксильного радикала. В случае Thr при pH 12,0 выходы ацетальдегида превышают выходы CO₂, т. е. преимущественно реализуется процесс (5) (см. табл. 1). На основании экспериментальных данных табл. 1 можно сделать вывод, что при радиоллизе водных растворов Ser и Thr процессы деструкции углеродного скелета (2) и (5) конкурируют между собой.

Для подтверждения предложенного механизма (5) отщепления боковой цепи гидроксилсодержащих аминокислот и их производных был проведен радиоллиз O-замещенных производных Ser и Thr (2, 5, 6) (см. табл. 1). Установлено, что замена в аминокислоте атома водорода гидроксильной группы на метильную или фосфатную приводит к блокированию процесса отщепления бокового участка, так как в данном случае отсутствует необходимый для реализации процесса (5) α,β-аминоспиртовой фрагмент. В то же время радиационно-химические выходы CO₂ для O-метил-Thr (6) увеличиваются при переходе от нейтральных к щелочным средам, как и в случае радиолиза Ala и Val (см. табл. 1). Данный факт свидетельствует о том, что при блокировании процесса (5) производные гидроксилсодержащих аминокислот ведут себя так же, как и не содержащие гидроксильной группы аминокислоты: увеличение доли анионной формы аминокислоты в растворе и, соответственно, возможности образования радикального центра на атоме азота аминогруппы приводят к увеличению вероятности образования диоксида углерода. Образование неорганического фосфата и метанола, а также пропионового альдегида (в случае фосфата Thr (5) и O-метил-Thr) и ацетальдегида (в случае фосфата Ser (2)) (см. табл. 1) можно объяснить протеканием реакций декарбоксилирования исходных молекул и последующей фрагментации, аналогичной реакции дегидратации (4), в реализации которой участвуют α-аминосодержащие углерод-центрированные радикалы:



Как упоминалось ранее, процесс деструкции углеродного скелета типа (5) реализуется только в случае, когда амино- и гидроксильная группы в субстрате расположены вицинально. В гомосерине (3) подобный процесс деструкции не должен протекать, так как NH₂- и OH-группы разделены метиленовым фрагментом и из-за этого переходное пятичленное состояние образоваться не может. Действительно, возможные карбонильные продукты C—C-деструкции гомосерина – формальдегид и ацетальдегид – среди продуктов радиолиза этой аминокислоты обнаружены не были (см. табл. 1).

Следует отметить, что присутствие кислорода в облучаемых водных 0,1 моль/л растворах Thr и Ser (pH 7,4 или 12,0) не влияет на свободнорадикальную деструкцию углеродного скелета данных аминокислот с образованием альдегидов: радиационно-химические выходы ацетальдегида и формальдегида соответственно не изменялись в пределах ошибки определения по сравнению с деаэрированными системами. Данное обстоятельство может служить подтверждением того, что продукты C—C-деструкции Thr и Ser образуются из азотцентрированных радикалов, которые не взаимодействуют с кислородом, поскольку, как известно, сами являются окислителями [21].

Присутствие же в облучаемых деаэрированных растворах Thr и Ser такого восстановителя, как Cys, в стократно меньшей концентрации, чем изучаемых аминокислот, приводило к значительному снижению выходов альдегидных продуктов отщепления их боковой цепи: в 2,3 и 3,9 раза в случае Ser (pH 11,0) и Thr (pH 7,0) соответственно. Следовательно, Cys может ингибировать процесс C—C-деструкции α , β -аминоспиртового фрагмента аминокислот за счет восстановления аминильных радикалов Ser и Thr SH-группами.

При радиоллизе дипептидов, в состав которых входят остатки Thr, как следует из экспериментальных данных (табл. 2), выходы ацетальдегида – продукта отщепления боковой цепи Thr-Thr (11) и Thr-Val (12) – значительны уже при pH 7,0. При переходе же от нейтральных к щелочным растворам выходы данного продукта деструкции существенно возрастают.

Таблица 2

Значения *G* продуктов C—C-деструкции боковой цепи, образующихся при радиоллизе 0,1 моль/л деаэрированных водных растворов ряда дипептидов, молекула/100 эВ

Table 2

Radiation chemical yield *G* of products of the C—C-destruction of the side chain, which are formed during radiolysis of 0.1 mol/L deaerated aqueous solutions of a number of dipeptides, molecule/100 eV

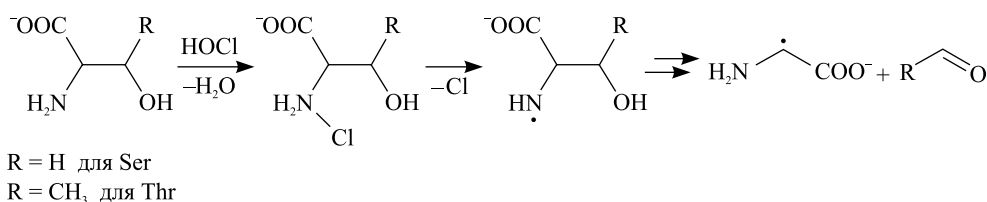
Исходное вещество	Продукт радиолиза	pH 7,0	pH 12,0
Thr-Thr (11)	Ацетальдегид	0,46 ± 0,04	1,32 ± 0,21
Thr-Val (12)		0,58 ± 0,05	1,36 ± 0,16
Val-Thr (13)		Н/д	Н/д
Ser-Ala* (10)	Формальдегид	0,34 ± 0,05	0,67 ± 0,05
Ala-Ser* (9)		Н/д	Н/д

Примечания: 1. Н/д – продукт не детектируется. 2. * – для 0,02 моль/л деаэрированных водных растворов дипептидов.

Среди продуктов радиолиза Val-Thr (13) и Ala-Ser (9) ацетальдегид и формальдегид соответственно не обнаружены. В то же время установлено, что формальдегид является основным карбонильным продуктом деструкции Ser-Ala (10) (см. табл. 2). Анализ полученных данных позволяет заключить, что только дипептиды, содержащие остаток Ser или Thr на N-концевом участке молекулы, подвергаются радиационно-индуцированной деструкции углеродного скелета с отщеплением боковых заместителей и образованием соответствующих альдегидов по схеме (5). Значение рKa производных аминокислот, содержащих амидную (пептидную) связь, как правило, на 1–2 единицы ниже, чем для самих аминокислот [22]. Поэтому, например, при радиоллизе Thr-Thr, Thr-Val выходы продукта C—C-деструкции – ацетальдегида – значительны уже в нейтральных растворах ($G \sim 0,5$ молекула/100 эВ) (см. табл. 2) и выше соответствующего выхода для самого Thr (4) (ср. табл. 1).

Известно, что, кроме АФК, инициировать реакции превращения биомолекул могут активные формы хлора (АФХ). Так, при действии HOCl на водные растворы аминокислот образуются их неустойчивые N-хлорпроизводные. Последние могут распадаться с образованием азотцентрированных радикалов аминокислот, которые претерпевают дальнейшие превращения [21; 23]. Поэтому взаимодействие Ser и Thr с хлорноватистой кислотой было использовано как еще один способ генерирования аминильных радикалов этих аминокислот и установления возможности их последующего распада с элиминированием боковой цепи. Экспериментальные данные по образованию альдегидов при взаимодействии Ser и Thr с HOCl/OCl⁻ представлены на рис. 2 и 3, из которых видно, что при действии хлорноватистой кислоты на водные растворы Ser и Thr в качестве карбонильных продуктов образуются формальдегид и ацетальдегид соответственно – продукты деструкции аминокислот с отщеплением бокового фрагмента.

На основании экспериментальных и литературных данных предположено, что указанный процесс свободнорадикальной деструкции протекает через стадию образования хлорпроизводных, которые, гомолитически распадаясь, дают азотцентрированные радикалы и в последующем – продукты их C—C-деструкции:



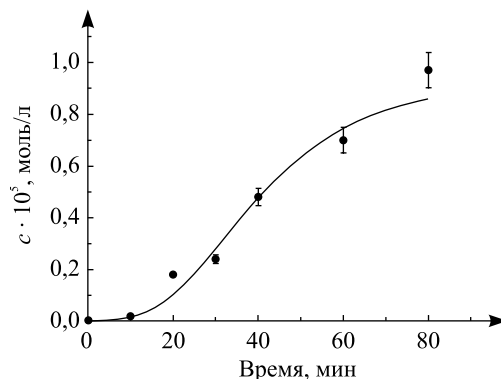


Рис. 2. Зависимость концентрации c формальдегида от времени взаимодействия Ser с HOCl/OCl⁻ (начальная концентрация 0,0125 моль/л) в его 0,01 моль/л водных растворах

Fig. 2. The dependence of formaldehyde concentration c on the time of interaction of Ser with HOCl/OCl⁻ (initial concentration 0.0125 mol/L) in its 0.01 mol/L solutions

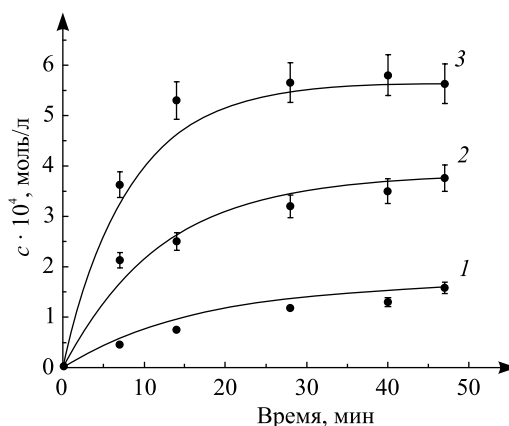


Рис. 3. Зависимость концентрации c ацетальдегида от времени взаимодействия Thr с HOCl/OCl⁻ (начальные концентрации 0,0025 (1), 0,005 (2) и 0,0075 (3) моль/л) в его 0,01 моль/л водных растворах

Fig. 3. The dependence of acetaldehyde concentration c on the time of Thr interaction with HOCl/OCl⁻ (initial concentrations 0.0025 (1), 0.005 (2) and 0.0075 (3) mol/L) in its 0.01 mol/L aqueous solutions

Известно, что такие низкомолекулярные альдегиды, как ацетальдегид и формальдегид, могут образовывать ковалентные аддукты с нуклеофильными частями макромолекул, выступать потенциальными канцерогенами и токсичными агентами [24; 25]. Интересно также отметить, что неферментативная деструкция Ser через образование азотцентрированных радикалов в соответствии с предлагаемой схемой (5), приводящей к образованию Gly и формальдегида, сходна с биоконверсией Ser, катализируемой ферментом Ser-гидроксиметилтрансферазой (SHMT). Последний является пиридоксальфосфат-зависимым ферментом, который в живых системах, в том числе и в организме человека, катализирует образование формальдегида и Gly из Ser. Одно из последствий данного превращения – образование N⁵, N¹⁰-метилентетрагидрофолиевой кислоты, которая служит донором одноуглеродного фрагмента в синтезе ряда биомолекул в норме и при патологии [7; 26–28]. Так, SHMT рассматривается как потенциальная мишень противоопухолевых и противомаларийных препаратов [29–32].

Установленный нами процесс (5) является новым свободнорадикальным путем деструкции гидроксилсодержащих аминокислот и их пептидных производных с отщеплением бокового фрагмента и образованием Gly, который необходимо учитывать при оценке роли гомолитических процессов повреждения биосистем.

Заключение

По совокупности полученных экспериментальных данных можно заключить, что процессы деструкции углеродного скелета Ser, Thr и дипептидов, содержащих остатки этих аминокислот на N-концевых участках молекул, протекают за счет распада азотцентрированных радикалов исходных субстратов. Для реализации таких OH- и HOCl-индуцированных процессов деструкции необходимым условием является наличие α , β -аминоспиртового фрагмента, который при атаке АФК и АФХ претерпевает гомолитический распад, протекающий с участием N-центрированных радикалов, что приводит к разрыву

С—С-связи. Результатом таких процессов является деструкция биомолекул с элиминированием боковой цепи и образованием биологически активных молекулярных продуктов (низкомолекулярных альдегидов, Gly).

Показано, что для ингибирования реакций свободнорадикальной С—С-деструкции гидроксилсодержащих аминокислот и их производных необходимо присутствие в растворе веществ, обладающих восстановительными свойствами, в то время как кислород не влияет на эти процессы.

Установленный новый свободнорадикальный процесс С—С-деструкции гидроксилсодержащих аминокислот необходимо учитывать при оценке роли гомолитических процессов в повреждении биосистем.

Библиографические ссылки

- Halliwell B, Gutteridge JMC. Free radicals in biology and medicine. 5th edition. New York: Oxford University Press; 2015.
- Sena LA, Chandel NS. Physiological roles of mitochondrial reactive oxygen species (review). *Molecular Cell*. 2012;48(2):158–167. DOI: 10.1016/j.molcel.2012.09.025.
- Davies MJ. The oxidative environment and protein damage. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2005;1703(2):93–109. DOI: 10.1016/j.bbapap.2004.08.007.
- Liou G-Y, Storz P. Reactive oxygen species in cancer (review). *Free Radical Research*. 2010;44(5):479–496. DOI: 10.3109/10715761003667554.
- Robbins MEC, Zhao W. Chronic oxidative stress and radiation-induced late normal tissue injury: a review. *International Journal of Radiation Biology*. 2004;80(4):251–259. DOI: 10.1080/09553000410001692726.
- Lehninger AL, Nelson DL, Cox MM. Principles of biochemistry. 6th edition. New York: Worth Publishing; 2012.
- Newman AC, Maddocks ODK. Serine and functional metabolites in cancer. *Trends in Cell Biology*. 2017;27(9):645–657. DOI: 10.1016/j.tcb.2017.05.001.
- Cohen P. The origins of protein phosphorylation. *Nature Cell Biology*. 2002;4(5):E127–E130. DOI: 10.1038/ncb0502-e127.
- Rawlings ND, Barrett AJ. Families of serine peptidases. *Methods in Enzymology*. 1994;244(26):19–61. DOI: 10.1006/abbi.1995.1227.
- Сорокина ЮМ, Сладкова АА, Попова ЛА, Шадыро ОИ, Книжников ВА. Синтез дипептидов на основе валина и треонина. *Журнал органической химии*. 2012;48(10):1302–1306. DOI: 10.1134/S1070428012100065.
- Morris JC. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°. *Journal of Physical Chemistry*. 1966;70(12):3798–3805. DOI: 10.1021/j100884a007.
- Gin FJ, Morales FJ. Application of a one-step procedure for measuring inorganic phosphate in the presence of proteins: the actomyosin ATPase system. *Analytical Biochemistry*. 1977;77(1):10–17. DOI: 10.1016/0003-2697(77)90284-6.
- Niki E. Lipid peroxidation: Physiological levels and dual biological effects. *Free Radical Biology and Medicine*. 2009;47(5):469–484. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2009.05.032.
- Ayala A, Muñoz MF, Argüelles S. Lipid peroxidation: production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal (review). *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2014;2014(6):1–31. DOI: 10.1155/2014/360438.
- Edimecheva IP, Kisel RM, Shadyro OI, Kazem K, Murase H. Homolytic cleavage of the O-glycoside bond in carbohydrates: a steady-state radiolysis study. *Journal of Radiation Research*. 2005;46(3):319–324. DOI: 10.1269/jrr.46.319.
- Shadyro OI, Sosnovskaya AA, Vrublevskaya ON. C–N bond cleavage reactions on radiolysis of amino containing organic compounds and their derivatives in aqueous solutions. *International Journal of Radiation Biology*. 2003;79(4):269–279. DOI: 10.1080/0955300031000085902.
- Shadyro OI, Yurkova IL, Kisel MA, Brede O. Formation of phosphatidic acid, ceramide and diglyceride on radiolysis of lipids: identification by MALDI-TOF mass spectrometry. *Free Radical Biology and Medicine*. 2004;36(12):1612–1624. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2004.03.013.
- Monig J, Chapman R, Asmus KD. Effect of the protonation state of amino group on the OH radical induced decarboxylation of amino acids in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1985;89(14):3139–3144. DOI: 10.1021/j100260a037.
- Bonifacic M, Štefanić I, Hug GL, Armstrong DA, Asmus K-D. Glycine decarboxylation: the free radical mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(38):9930–9940. DOI: 10.1021/ja9815428.
- Hug GL, Carmichael I, Fessenden RW. Direct EPR observation of the aminomethyl radical during the radiolysis of glycine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2000;5(5):907–908. DOI: 10.1039/b002283g.
- Pattison DI, Davies MJ, Asmus KD. Absolute rate constants for the formation of nitrogen-centred radicals from chloramines/amides and their reactions with antioxidants. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2002;8:1461–1467. DOI: 10.1039/b202526d.
- Ellenbogen EJ. Dissociation constants of peptides. IV. The isomeric alanylalanines. *Journal of the American Chemical Society*. 1956;78(2):369–372. DOI: 10.1021/ja01583a033.
- Hawkins CL, Davies MJ. Reaction of HOCl with amino acids and peptides: EPR evidence for rapid rearrangement and fragmentation reactions of nitrogen-centred radicals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1998;998(9):1937–1945. DOI: 10.1039/a802949k.
- O'Brien PJ, Siraki AG, Shangari N. Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Critical Reviews in Toxicology*. 2005;35(7):609–662. DOI: 10.1080/10408440591002183.
- LoPachin RM, Gavin T. Molecular mechanisms of aldehyde toxicity: a chemical perspective. *Chemical Research in Toxicology*. 2014;27(7):1081–1091. DOI: 10.1021/tx5001046.
- Tabatabaie L, Klomp LW, Berger R, de Koning TJ. L-serine synthesis in the central nervous system: a review on serine deficiency disorders. *Molecular Genetics and Metabolism*. 2010;99(3):256–262. DOI: 10.1016/j.ymgme.2009.10.012.

27. Locasale JW. Serine, glycine and one-carbon units: cancer metabolism in full circle. *Nature Reviews Cancer*. 2013;13(8):572–583. DOI: 10.1038/nrc3557.
28. Matthews RB, Drummond JT, Rao NA. Providing one-carbon units for biological methylations: mechanistic studies on serine hydroxymethyltransferase, methylenetetrahydro-folate reductase, and methyltetrahydrofolate-homocystein methyltransferase. *Chemical Reviews*. 1990;90(7):1275–1290. DOI: 10.1021/cr00105a010.
29. Paiardini A, Fiascarelli A, Rinaldo S, Daidone F, Giardina G, Koes DR, et al. Screening and *in vitro* testing of antifolate inhibitors of human cytosolic serine hydroxymethyltransferase. *ChemMedChem*. 2015;10(3):490–497. DOI: 10.1002/cmde.201500028.
30. Daidone F, Florio R, Rinaldo S, Contestabile R, di Salvo ML, Cutruzzola F, et al. *In silico* and *in vitro* validation of serine hydroxymethyltransferase as a chemotherapeutic target of the antifolate drug pemetrexed. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2011;46(5):1616–1621. DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.02.009.
31. Schwertz G, Frei MS, Witschel MC, Rottmann M, Leartsakulpanich U, Chitnumsub P, et al. Conformational aspects in the design of inhibitors for serine hydroxymethyltransferase (SHMT): biphenyl, aryl sulfonamide, and aryl sulfone motifs. *Chemistry: A European Journal*. 2017;23(57):14345–14357. DOI: 10.1002/chem.201703244.
32. Schwertz G, Witschel MC, Rottmann M, Leartsakulpanich U, Chitnumsub P, Jaruwat A, et al. Potent inhibitors of plasmodial serine hydroxymethyltransferase (SHMT) featuring a spirocyclic scaffold. *ChemMedChem*. 2018;13(9):931–943. DOI: 10.1002/cmde.201800053.

References

1. Halliwell B, Gutteridge JMC. Free radicals in biology and medicine. 5th edition. New York: Oxford University Press; 2015.
2. Sena LA, Chandel NS. Physiological roles of mitochondrial reactive oxygen species (review). *Molecular Cell*. 2012;48(2):158–167. DOI: 10.1016/j.molcel.2012.09.025.
3. Davies MJ. The oxidative environment and protein damage. *Biochimica et Biophysica Acta*. 2005;1703(2):93–109. DOI: 10.1016/j.bbapap.2004.08.007.
4. Liou G-Y, Storz P. Reactive oxygen species in cancer (review). *Free Radical Research*. 2010;44(5):479–496. DOI: 10.3109/10715761003667554.
5. Robbins MEC, Zhao W. Chronic oxidative stress and radiation-induced late normal tissue injury: a review. *International Journal of Radiation Biology*. 2004;80(4):251–259. DOI: 10.1080/09553000410001692726.
6. Lehninger AL, Nelson DL, Cox MM. Principles of biochemistry. 6th edition. New York: Worth Publishing; 2012.
7. Newman AC, Maddocks ODK. Serine and functional metabolites in cancer. *Trends in Cell Biology*. 2017;27(9):645–657. DOI: 10.1016/j.tcb.2017.05.001.
8. Cohen P. The origins of protein phosphorylation. *Nature Cell Biology*. 2002;4(5):E127–E130. DOI: 10.1038/ncb0502-e127.
9. Rawlings ND, Barrett AJ. Families of serine peptidases. *Methods in Enzymology*. 1994;244(26):19–61. DOI: 10.1006/abbi.1995.1227.
10. Sorokina YuM, Sladkova AA, Popova LA, Shadyro OI, Knizhnikov VA. Synthesis of dipeptides based on valine and threonine. *Journal of Organic Chemistry*. 2012;48(10):1302–1306. Russian. DOI: 10.1134/S1070428012100065.
11. Morris JC. The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35°. *Journal of Physical Chemistry*. 1966;70(12):3798–3805. DOI: 10.1021/j100884a007.
12. Gin FJ, Morales FJ. Application of a one-step procedure for measuring inorganic phosphate in the presence of proteins: the actomyosin ATPase system. *Analytical Biochemistry*. 1977;77(1):10–17. DOI: 10.1016/0003-2697(77)90284-6.
13. Niki E. Lipid peroxidation: Physiological levels and dual biological effects. *Free Radical Biology and Medicine*. 2009;47(5):469–484. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2009.05.032.
14. Ayala A, Muñoz MF, Argüelles S. Lipid peroxidation: production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal (review). *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*. 2014;2014(6):1–31. DOI: 10.1155/2014/360438.
15. Edimecheva IP, Kisel RM, Shadyro OI, Kazem K, Murase H. Homolytic cleavage of the O-glycoside bond in carbohydrates: a steady-state radiolysis study. *Journal of Radiation Research*. 2005;46(3):319–324. DOI: 10.1269/jrr.46.319.
16. Shadyro OI, Sosnovskaya AA, Vrublevskaia ON. C–N bond cleavage reactions on radiolysis of amino containing organic compounds and their derivatives in aqueous solutions. *International Journal of Radiation Biology*. 2003;79(4):269–279. DOI: 10.1080/0955300031000085902.
17. Shadyro OI, Yurkova IL, Kisel MA, Brede O. Formation of phosphatidic acid, ceramide and diglyceride on radiolysis of lipids: identification by MALDI-TOF mass spectrometry. *Free Radical Biology and Medicine*. 2004;36(12):1612–1624. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2004.03.013.
18. Monig J, Chapman R, Asmus KD. Effect of the protonation state of amino group on the OH radical induced decarboxylation of amino acids in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 1985;89(14):3139–3144. DOI: 10.1021/j100260a037.
19. Bonifacic M, Štefanić I, Hug GL, Armstrong DA, Asmus K-D. Glycine decarboxylation: the free radical mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(38):9930–9940. DOI: 10.1021/ja9815428.
20. Hug GL, Carmichael I, Fessenden RW. Direct EPR observation of the aminomethyl radical during the radiolysis of glycine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2000;5(5):907–908. DOI: 10.1039/b002283g.
21. Pattison DI, Davies MJ, Asmus KD. Absolute rate constants for the formation of nitrogen-centred radicals from chloramines/amides and their reactions with antioxidants. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2002;8:1461–1467. DOI: 10.1039/b202526d.
22. Ellenbogen EJ. Dissociation constants of peptides. IV. The isomeric alanylalanines. *Journal of the American Chemical Society*. 1956;78(2):369–372. DOI: 10.1021/ja01583a033.
23. Hawkins CL, Davies MJ. Reaction of HOCl with amino acids and peptides: EPR evidence for rapid rearrangement and fragmentation reactions of nitrogen-centred radicals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1998;998(9):1937–1945. DOI: 10.1039/a802949k.
24. O'Brien PJ, Siraki AG, Shangari N. Aldehyde sources, metabolism, molecular toxicity mechanisms, and possible effects on human health. *Critical Reviews in Toxicology*. 2005;35(7):609–662. DOI: 10.1080/10408440591002183.

25. LoPachin RM, Gavin T. Molecular mechanisms of aldehyde toxicity: a chemical perspective. *Chemical Research in Toxicology*. 2014;27(7):1081–1091. DOI: 10.1021/tx5001046.
26. Tabatabaie L, Klomp LW, Berger R, de Koning TJ. L-serine synthesis in the central nervous system: a review on serine deficiency disorders. *Molecular Genetics and Metabolism*. 2010;99(3):256–262. DOI: 10.1016/j.ymgme.2009.10.012.
27. Locasale JW. Serine, glycine and one-carbon units: cancer metabolism in full circle. *Nature Reviews Cancer*. 2013;13(8):572–583. DOI: 10.1038/nrc3557.
28. Matthews RB, Drummond JT, Rao NA. Providing one-carbon units for biological methylations: mechanistic studies on serine hydroxymethyltransferase, methylenetetrahydro-folate reductase, and methyltetrahydrofolate-homocystein methyltransferase. *Chemical Reviews*. 1990;90(7):1275–1290. DOI: 10.1021/cr00105a010.
29. Paiardini A, Fiascarelli A, Rinaldo S, Daidone F, Giardina G, Koes DR, et al. Screening and *in vitro* testing of antifolate inhibitors of human cytosolic serine hydroxymethyltransferase. *ChemMedChem*. 2015;10(3):490–497. DOI: 10.1002/cmcd.201500028.
30. Daidone F, Florio R, Rinaldo S, Contestabile R, di Salvo ML, Cutruzzolà F, et al. *In silico* and *in vitro* validation of serine hydroxymethyltransferase as a chemotherapeutic target of the antifolate drug pemetrexed. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2011;46(5):1616–1621. DOI: 10.1016/j.ejmech.2011.02.009.
31. Schwertz G, Frei MS, Witschel MC, Rottmann M, Leartsakulpanich U, Chitnumsub P, et al. Conformational aspects in the design of inhibitors for serine hydroxymethyltransferase (SHMT): biphenyl, aryl sulfonamide, and aryl sulfone motifs. *Chemistry: A European Journal*. 2017;23(57):14345–14357. DOI: 10.1002/chem.201703244.
32. Schwertz G, Witschel MC, Rottmann M, Leartsakulpanich U, Chitnumsub P, Jaruwat A, et al. Potent inhibitors of plasmodial serine hydroxymethyltransferase (SHMT) featuring a spirocyclic scaffold. *ChemMedChem*. 2018;13(9):931–943. DOI: 10.1002/cmcd.201800053.

Статья поступила в редколлегию 27.11.2018.
Received by editorial board 27.11.2018.

УДК 544.163;544.77;541.67;539.216.1

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМОЛИЗА РАСПЫЛЕННЫХ СУСПЕНЗИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

Е. Г. ПЕТРОВА¹⁾, Я. А. ШАВШУКОВА¹⁾, Д. А. КОТИКОВ¹⁾,
К. И. ЯНУШКЕВИЧ²⁾, К. В. ЛАЗНЕВ³⁾, В. В. ПАНЬКОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси,
ул. Петруся Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
ул. Ф. Скорины, 36, 220141, г. Минск, Беларусь

Термическая обработка магнитных наночастиц ферритов в матрице NaCl позволяет повысить их удельную намагниченность с сохранением наноразмерности. Методом распылительной сушки водных суспензий гидроксидов в присутствии NaCl получали композиционные материалы на основе смешанных ферритов $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, которые затем подвергали обжигу в диапазоне 300–900 °С. Микроструктуру и фазовый состав наночастиц до и после обжига исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Магнитные свойства наночастиц оценивали с использованием пондеромоторного метода измерения удельной намагниченности при комнатной температуре в магнитном поле с индукцией 0,86 Тл. Установлено, что рост температуры обжига вплоть до 900 °С приводит к увеличению удельной намагниченности ферритов – с 32,79 до 91,3 $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ($\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$) и с 2,76 до 22,31 $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ($\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) – за счет процессов рекристаллизации и увеличения степени кристалличности структуры. При этом благодаря изолирующей прослойке NaCl размеры частиц увеличиваются незначительно (от ~10 нм без обжига до ~60 нм после обжига при 900 °С).

Ключевые слова: магнитные наночастицы; ферриты-шпинели; сушка распылением; кристалличность; термообработка.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17МС-016).

Образец цитирования:

Петрова ЕГ, Шавшукова ЯА, Котиков ДА, Янушкевич КИ, Лазнев КВ, Паньков ВВ. Применение метода термолитиза распыленных суспензий для получения высококристаллических наночастиц ферритов-шпинелей. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:14–21.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-14-21>

For citation:

Petrova EG, Shavshukova YaA, Kotsikau DA, Yanushkevich KI, Laznev KV, Pankov VV. Thermolysis of sprayed suspensions for obtaining highly spinel ferrite nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:14–21. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-14-21>

Авторы:

Елена Геннадьевна Петрова – ассистент кафедры физической химии химического факультета.

Яна Андреевна Шавшукова – студентка химического факультета. Научный руководитель – В. В. Паньков.

Дмитрий Анатольевич Котиков – кандидат химических наук; доцент кафедры физической химии химического факультета.

Казимир Иосифович Янушкевич – доктор физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов.

Константин Владимирович Лазнев – аспирант лаборатории органических композиционных материалов. Научный руководитель – академик В. Е. Агабеков.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой физической химии химического факультета.

Authors:

Elena G. Petrova, assistant at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

petrovaeg@bsu.by

Yana A. Shavshukova, student at the faculty of chemistry.

shavshukova.yana@mail.ru

Dmitry A. Kotsikau, PhD (chemistry); associate professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

kotsikau@bsu.by

Kazimir I. Yanushkevich, doctor of science (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of magnetic material physics.

kazimir@iftip.bas-net.by

Konstantin V. Laznev, postgraduate student at the laboratory of organic composite materials.

kvlaznev@mail.ru

Vladimir V. Pankov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of physical chemistry, faculty of chemistry.

pankov@bsu.by

THERMOLYSIS OF SPRAYED SUSPENSIONS FOR OBTAINING
HIGHLY SPINEL FERRITE NANOPARTICLESE. G. PETROVA^a, Ya. A. SHAVSHUKOVA^a, D. A. KOTSIKAU^a,
K. I. YANUSHKEVICH^b, K. V. LAZNEV^c, V. V. PANKOV^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus^bScientific and Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus,
19 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus^cInstitute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus,
36 F. Skaryny Street, Minsk 220141, Belarus

Corresponding author: E. G. Petrova (petrovaeg@bsu.by)

Thermal treatment of ferrite magnetic nanoparticles in NaCl matrix gives an opportunity to increase their specific magnetization with preservation of nanoscale size. Composite materials based on mixed ferrites $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were synthesized by spray-drying of aqueous suspensions in presence of NaCl and annealed at 300–900 °C. The microstructure and phase composition of nanoparticles before and after annealing were studied by scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. The magnetic properties of nanoparticles were estimated using a ponderomotive method of measuring the specific magnetization at room temperature in a magnetic field with an induction of 0.86 T. The increase of the annealing temperature up to 900 °C was established to lead to the increase in the specific magnetization of ferrites – from 32.79 to 91.3 emu/g ($\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$) and from 2.76 to 22.31 emu/g ($\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) due to recrystallization processes and increase of crystallinity degree of the ferrites. Due to the NaCl insulating layer, the particle size increases just slightly (from ~10 nm before annealing to ~60 nm after annealing at 900 °C). This method is effective for substantial increase in specific magnetization of ferrite nanoparticles with preservation of their nanoscale size.

Key words: magnetic nanoparticles; spinel ferrites; spray-drying; crystallinity; heat treatment.

Acknowledgements. This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X17MC-016).

Введение

Магнитные наночастицы на основе шпинельных ферритов широко применяются в качестве материалов для магнитной гипертермии, магнитной сепарации биомолекул, контрастирования изображений в магнитнорезонансной томографии, в качестве сенсорных материалов, при записи данных и др. [1–3]. Для большинства указанных областей желательным является использование материалов с максимальным значением удельной намагниченности. Разнообразие существующих методов синтеза наночастиц, а также возможность выбора легирующих металлов позволяют получать материалы с оптимальными для конкретного применения магнитными характеристиками [4–6]. Однако общей проблемой наноразмерных магнитных материалов является тот факт, что величина их удельной намагниченности, как правило, существенно меньше, чем в случае массивных материалов. Это объясняется нарушением магнитного порядка в приповерхностном слое частиц. В нем магнитные моменты магнитоактивных атомов зачастую ведут себя так же, как в спиновых стеклах [7]. Как правило, толщина такого «магнитомертвого» слоя составляет около 1 нм. При размере частиц в несколько нанометров это может обусловить намагниченность насыщения в несколько раз меньшую, чем для объемного аналога, поскольку более половины всех составляющих наночастицу атомов находится в приповерхностном слое. Для того чтобы снизить вклад поверхностного слоя в величину удельной намагниченности материала, обычно используется обработка при повышенных температурах. Однако проведение обжига наноразмерных частиц приводит к их агрегации и существенному увеличению размеров [8]. Поэтому актуален вопрос разработки метода, позволяющего повысить степень упорядоченности кристаллической структуры ферритовых частиц с сохранением их наноразмерности.

Ранее предложенный метод пиролиза аэрозолей в присутствии инертного компонента позволяет получать изолированные друг от друга частицы в матрицах растворимых неорганических солей [9; 10]. В данной работе аналогичный подход используется для получения неагломерированных наночастиц смешанных ферритов $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в целях увеличения их кристалличности при последующем термолизе. Проведение термообработки наночастиц, распределенных в матрице NaCl, позволяет добиться необходимого упорядочения кристаллической структуры без существенного роста размеров частиц. В отличие от упомянутого выше метода аэрозольного пиролиза получение композита феррит—NaCl проводили методом низкотемпературной распылительной сушки суспензий наночастиц.

К преимуществам данного подхода относится его высокая производительность и меньшая, чем в случае высокотемпературного пиролиза аэрозолей, энергозатратность [11; 12].

Методика эксперимента

Синтез наночастиц методом распылительной сушки. Суспензии наночастиц смешанных ферритов получали методом соосаждения из растворов нитратов соответствующих солей. Готовили раствор, содержащий взятые в стехиометрическом соотношении $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ либо $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Затем проводили осаждение при комнатной температуре, используя в качестве осадителя концентрированный раствор NaOH , взятый в 10 % избытке. Полученную суспензию нагревали до 90°C и выдерживали 1 ч при постоянном перемешивании. Избыток щелочи удаляли, промывая суспензию дистиллированной водой методом магнитной декантации. Затем вносили NaCl в массовом отношении к ферриту 5 : 1 и выполняли распылительную сушку при температуре 220°C . Распыление проводили с использованием установки Labultima-222 Advanced Laboratory Spray Dryer (Индия) с воздухом в качестве газа-носителя. Продукты распыления, представляющие собой наночастицы феррита в матрице NaCl , подвергали термообработке в течение 1 ч на воздухе при температурах $300\text{--}900^\circ\text{C}$. Затем полученные порошки промывали методом магнитной декантации и высушивали на воздухе при 60°C .

Методы исследования. Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (CoK_α -излучение) в интервале $2\theta = 20\text{--}80^\circ$. Для оценки степени кристалличности образцов пользовались соотношением

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{311}}\right) \cdot 100\%,$$

где I_{311} – интенсивность рефлекса шпинели, соответствующего кристаллографическому направлению 311; $I_{\text{фон}}$ – интенсивность фоновой линии рентгенограммы.

Размер D областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где константа k – коэффициент формы, принимаемый равным 0,9; λ – длина волны рентгеновских лучей ($1,7889 \text{ \AA}$ для CoK_α); β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол Брэгга.

Плотность дислокаций δ (число линий на 1 м^2) оценивали по формуле

$$\delta = \frac{1}{D^2}.$$

Для расчета микронапряжений решетки ε применяли выражение [13]

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}.$$

Размер и морфологию частиц изучали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) с использованием микроскопов LEO-906E, JOEL EM100 CX и LEO-1420. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Thermo Nicolet Avatar 330 в области $\nu = 4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Для измерения удельной намагниченности материалов в магнитном поле с индукцией $0,86 \text{ Тл}$ применялась сертифицированная автоматизированная установка определения магнитных свойств [14].

Результаты и их обсуждение

Низкотемпературную распылительную сушку суспензий наночастиц, содержащую NaCl , проводили на воздухе при температуре 220°C . В указанных условиях происходит полное удаление жидкости с образованием полых сферических агломератов, представляющих собой отдельные наночастицы в матрице NaCl (рис. 1). Размер таких сфер как для магний-цинкового, так и для кобальт-цинкового феррита составляет $1\text{--}5 \text{ мкм}$ и определяется концентрацией распыляемой суспензии и скоростью газа-носителя, а не составом феррита.

Присутствие в продуктах распыления NaCl эффективно препятствует агломерации и спеканию наночастиц при последующем обжиге вплоть до температуры 900°C . На рис. 2 представлены ПЭМ-снимки, иллюстрирующие увеличение размеров наночастиц в ходе обжига при различных температу-

рах. Для полученных в процессе соосаждения наночастиц характерна форма, близкая к сферической, и размеры, не превышающие 10 нм. Проведение обжига при температурах 300–900 °С способствует упорядочению структуры и рекристаллизации, что сопровождается увеличением размера наночастиц. Для частиц, подвергнутых термообработке при 900 °С, характерно появление огранки, а их средний размер составляет 50–70 нм.

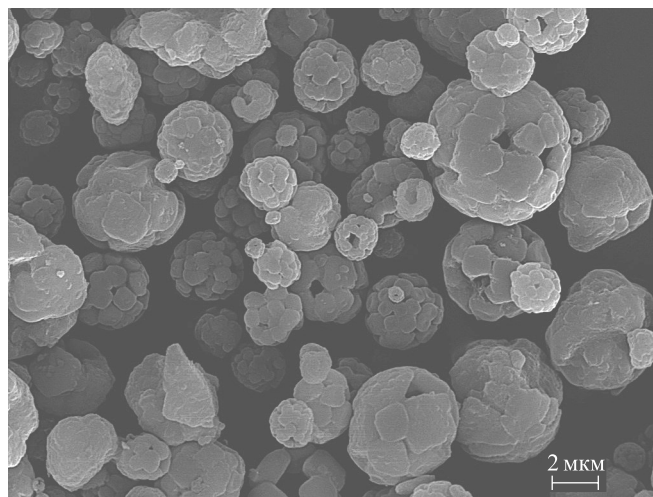


Рис. 1. СЭМ-изображение продукта распылительной сушки суспензии наночастиц $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ в присутствии NaCl
Fig. 1. SEM image of $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ nanoparticle suspension spray-dried in presence of NaCl

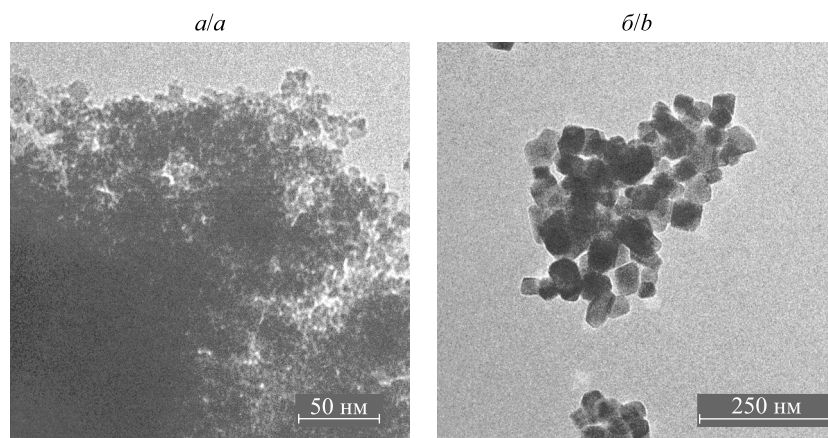


Рис. 2. ПЭМ-изображения наночастиц $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ до обжига (а) и после обжига при 900 °С и отмывки (б)
Fig. 2. TEM images of washed $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ nanoparticles before annealing (a) and after annealing at 900 °C (b)

Отсутствие для обеих систем побочных процессов, приводящих к формированию примесных фаз в ходе обжига, подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 3). Все рефлексы, наблюдающиеся для кобальт-цинкового и магний-цинкового ферритов, соответствуют формированию шпинельной структуры. Однако при температуре обжига до 500 °С полученные ферриты закристаллизованы слабо, и их структура близка к аморфной. При повышении температуры до 900 °С интенсивность пиков на рентгенограммах увеличивается, а их ширина уменьшается. Это связано с процессами частичной перекристаллизации и упорядочения кристаллической структуры ферритов, а также с ростом полученных частиц. Формирующаяся при 900 °С фаза является хорошо закристаллизованной, с узкими пиками высокой интенсивности.

На основании полученных рентгенограмм были рассчитаны основные структурные параметры наночастиц ферритов: постоянная решетки a , размер D , плотность дислокаций δ , микронапряжения решетки ϵ , рентгеновская плотность d_x и степень кристалличности (табл. 1).

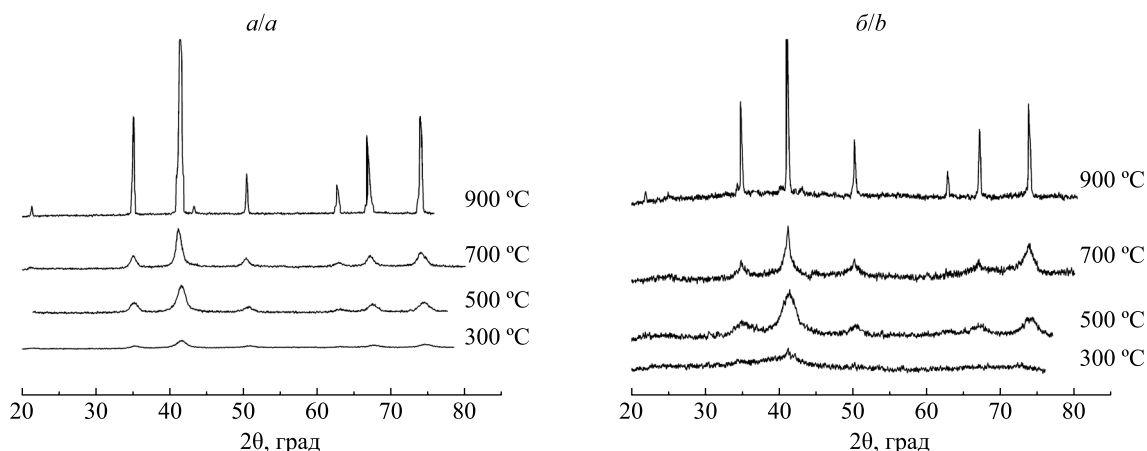


Рис. 3. Рентгенограммы порошкообразных ферритов, обожженных при различных температурах:
а – $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$; б – $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ferrite powders annealed at different temperatures:
а – $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$; б – $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Таблица 1

**Структурные параметры наноразмерных ферритов,
обожженных при различных температурах**

Table 1

**Structural parameters of nanosized ferrites
annealed at different temperatures**

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$D, \text{нм}$	$\delta \cdot 10^2, \text{нм}^{-2}$	$\varepsilon \cdot 10^3$	$d_x, \text{г/см}^3$	Степень кристалличности, %
$\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$						
300	8,344	5,54	3,26	7,3	5,42	87,2
500	8,355	6,74	2,20	6,0	5,40	90,4
700	8,406	8,01	1,56	5,0	5,30	91,73
900	8,406	30,91	0,10	1,3	5,30	98,76
$\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$						
300	8,429	3,73	0,72	10,79	4,57	66,17
500	8,408	4,46	0,50	9,02	4,61	82,05
700	8,437	10,60	0,09	3,80	4,56	72,92
900	8,420	34,23	0,01	1,18	4,59	89,62

В случае кобальт-цинкового феррита с ростом температуры обжига наблюдается увеличение постоянной решетки, что связано, по-видимому, с перераспределением катионов между подрешетками шпинели. Так, ионные радиусы Fe^{3+} , Co^{2+} и Zn^{2+} составляют 0,078; 0,088 и 0,060 нм соответственно. За счет увеличения постоянной решетки с ростом температуры обжига закономерно снижается величина рентгеновской плотности феррита. С увеличением температуры также уменьшаются плотность дислокаций и микронапряжения решетки, а степень кристалличности, напротив, возрастает. Другими словами, снижается дефектность и повышается упорядоченность кристаллической структуры. Рост размеров ОКР объясняется увеличением частиц за счет спекания и рекристаллизации в ходе термообработки. При этом даже в случае обжига при 900 °C средняя величина ОКР не превышает 40 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Для магний-цинкового феррита зависимость величины постоянной решетки от температуры обработки имеет сложный характер. В общем случае при повышении температуры обжига указанная величина снижается. Это можно объяснить тем, что структура полученного в ходе соосаждения феррита сильно разупорядочена и практически аморфна даже при обжиге при 300 °C (рис. 3). С ростом температуры обработки происходит снижение дефектности и упорядочение структуры, сопровождающееся уменьшением постоянной решетки. С дальнейшим увеличением температуры обжига до 700 °C усиливается роль процессов перераспределения катионов между подрешетками, и величина

постоянной решетки возрастает. Аналогичная ситуация описана в литературе для кобальт-цинкового феррита, полученного методом соосаждения [15]. Так же как и для кобальт-цинкового феррита, в случае магний-цинкового наблюдается снижение плотности дислокаций и микронапряжений решетки с ростом температуры обжига, степень кристалличности при этом увеличивается. Максимальный размер ОКР, соответствующий обжигу при 900 °С, также не превышает 40 нм.

Формирование шпинельной структуры, а также перераспределение катионов в ходе повышения температуры обжига подтверждают и результаты ИК-спектроскопии ферритов (рис. 4). В ИК-спектрах образцов наблюдаются характеристические полосы поглощения при $\nu_1 \sim 550 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 \sim 400 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Fe—O в *тетра*- и *окта*-положениях шпинельной решетки [16–18]. При этом относительная интенсивность полосы ν_1 , соответствующей колебаниям Fe—O в *тетра*-положениях, возрастает с увеличением температуры. Это подтверждает гипотезу о перераспределении катионов между подрешетками в ходе обжига.

На спектрах образцов, обожженных при температурах ниже 700 °С, наблюдаются низкоинтенсивные полосы поглощения в области около 1600 см^{-1} , соответствующие колебаниям O—H адсорбированной воды. При дальнейшем увеличении температуры обжига вся связанная вода удаляется с поверхности наночастиц, и соответствующие ей полосы поглощения исчезают.

Влияние температуры обжига на магнитные свойства наноразмерных ферритов иллюстрирует табл. 2. Повышение температуры обжига приводит к росту удельной намагниченности как в случае магний-цинкового, так и в случае кобальт-цинкового феррита. Причиной этого являются протекающие в ходе термообработки процессы перераспределения катионов между подрешетками, увеличения размеров частиц и упорядочения структуры их поверхностного слоя. Таким образом, проведение термообработки в матрице NaCl способствует повышению магнитных свойств наночастиц ферритов без существенного увеличения их размеров.

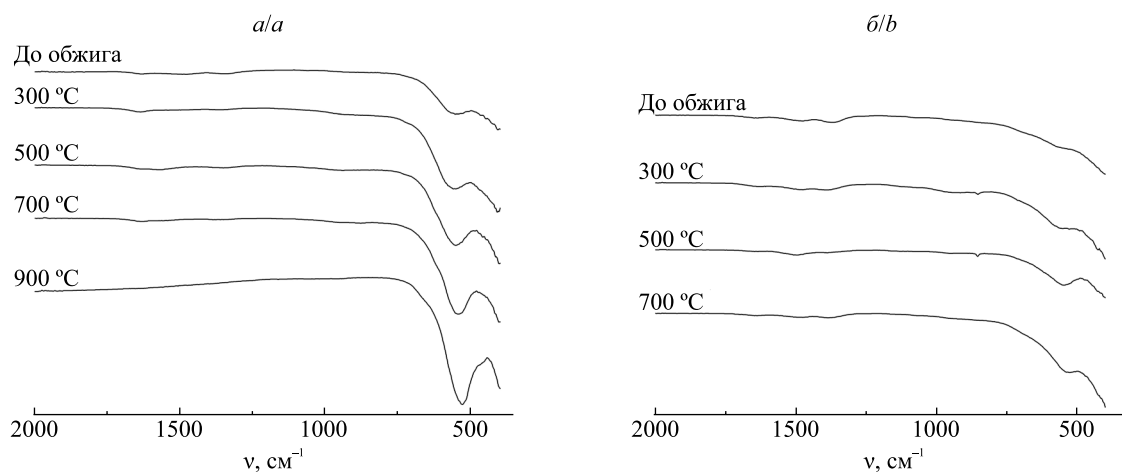


Рис. 4. Характеристические области ИК-поглощения порошкообразных ферритов, обожженных при различных температурах: а – $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$; б – $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Fig. 4. Characteristic regions of IR spectra of ferrite powders annealed at different temperatures: а – $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$; б – $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Таблица 2

Удельная намагниченность наноразмерных ферритов, обожженных при различных температурах (0,86 Тл), $\text{А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$

Table 2

Specific magnetization of nanosized ferrites annealed at different temperatures (0.86 T), $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

Температура обжига, °С	$\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
–	32,79	2,76
300	–	4,69
500	44,20	17,76
700	58,89	–
900	91,25	22,31

Заклучение

Суспензии наночастиц кобальт-цинкового и магний-цинкового ферритов $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ получали соосаждением из растворов нитратов и использовали в качестве прекурсоров для распылительной сушки. В водную суспензию также вносили NaCl в массовом отношении к ферриту 5 : 1 в целях формирования изолирующей прослойки между наночастицами в ходе распылительной сушки. Затем полученные композиты обжигали в температурном диапазоне 300–900 °С. Установлено, что с ростом температуры обжига удельная намагниченность и степень кристалличности наночастиц возрастают (с 32,79 до 91,3 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ для $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и с 2,76 до 22,31 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ для $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в случае обжига при 900 °С). При этом не наблюдается протекания побочных реакций, а размер частиц после обжига при 900 °С составляет 50–70 нм. Данный подход – эффективное средство получения высококристаллических наночастиц ферритов с размерами, не превышающими 100 нм, что является важной особенностью для их практического использования.

Библиографические ссылки

1. Першина АГ, Сазонов АЭ, Мильто ИВ. Использование магнитных наночастиц в биомедицине. *Бюллетень сибирской медицины*. 2008;2:70–78.
2. Tatarchuk T, Boudina M, Vijaya JJ, Kennedy LJ. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. In: Fesenko O, Yatsenko L, editors. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016); August 24–27, 2016; Lviv, Ukraine*. Cham: Springer; 2017. p. 305–325. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7_22.
3. Hofmann-Amtenbrink M, Rechenberg von B, Hofmann H. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. In: *Nanostructured materials for biomedical applications*. Kerala, India: Transworld Research Network; 2009. p. 119–149.
4. Kolhatkar AG, Jamison AC, Litvinov D, Willson RC, Lee TR. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2013;14(8):15977–16009. DOI: 10.3390/ijms140815977.
5. Roca AG, Costo R, Rebolledo AF, Veintemillas-Verdaguer S, Tartaj P, González-Carreño T, et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(22):224002–224012. DOI: 10.1088/0022-3727/42/22/224002.
6. Баранов ДА, Губин СП. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2009;1(1–2):129–147.
7. Martínez B, Obradors X, Balcells LI, Rouanet A, Monty C. Low temperature surface spin-glass transition in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1):181–184. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.181.
8. Islam R, Obaidur Rahman Md, Abul Hakim M, Dilip Kumar Saha, Saiduzzaman, Sarout Noor, Al-Mamun Md. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0,55}\text{Zn}_{0,45}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. *Materials Sciences and Applications*. 2012;3(5):326–331. DOI: 10.4236/msa.2012.35048.
9. Suzdalev IP, Maksimov YuV, Imshennik VK. Magnetic phase transitions in nanostructures with different cluster orderings. *Nanotechnologies in Russia*. 2009;4(7–8):467–474. DOI: 10.1134/S1995078009070076.
10. Pankov V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation. *Materials Science and Engineering: A*. 1997;224(1–2):101–106. DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10565-7.
11. Schrijnemakers A, Andre S, Lumay G, Vandewalle N, Boschini F, Cloots R, Vertruyen B. Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(11):2169–2175. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.031.
12. Nandiyanto ABD, Iskandar F, Okuyama K. Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):293–296. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.065.
13. Deo SR, Singh AK, Deshmukh L, Paliwal LJ, Singh RS, Adhikari R. Structural, morphological and optical studies on chemically deposited nanocrystalline CdZnSe thin films. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(4):327–339. DOI: 10.1016/j.jscs.2014.01.005.
14. Янушкевич КИ. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. МВИ. МИ 3128-2009. Минск: НИИ ТЗИ; 2009. 19 с. Совместно с БелГИМ.
15. Eltabey MM, Aboulfotoh AN. Effect of annealing temperature on structural and Magnetic Properties of Co-Zn ferrite nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2014;2(6):184–192.
16. Sato Turtelli R, Atif M, Mehmood N, Kubel F, Biernacka K, Linert W, et al. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132(2–3):832–838. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.020.
17. Gopalan EV, Joy PA, Al-Omari IA, Sakthi Kumar D, Yasuhiko Yoshida, Anantharaman MR. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;485(1–2):711–717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.033.
18. Cannas C, Falqui A, Musinu A, Peddis D, Piccaluga G. CoFe_2O_4 nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2006;8(2):255–267. DOI: 10.1007/s11051-005-9028-7.

References

1. Pershina AG, Sazonov AE, Milto IV. [Application of magnetic nanoparticles in biomedicine]. *Byulleten' sibirskoi meditsiny*. 2008;2:70–78. Russian.
2. Tatarchuk T, Boudina M, Vijaya JJ, Kennedy LJ. Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. In: Fesenko O, Yatsenko L, editors. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016); August 24–27, 2016; Lviv, Ukraine*. Cham: Springer; 2017. p. 305–325. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7_22.

3. Hofmann-Amttenbrink M, Rechenberg von B, Hofmann H. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications. In: *Nanostructured materials for biomedical applications*. Kerala, India: Transworld Research Network; 2009. p. 119–149.
4. Kolhatkar AG, Jamison AC, Litvinov D, Willson RC, Lee TR. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*. 2013;14(8):15977–16009. DOI: 10.3390/ijms140815977.
5. Roca AG, Costo R, Rebolledo AF, Veintemillas-Verdaguer S, Tartaj P, González-Carreño T, et al. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(22):224002–224012. DOI: 10.1088/0022-3727/42/22/224002.
6. Baranov DA, Gubin SP. [Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis]. *Radioelektronika. Nano-sistemy. Informatsionnye tekhnologii*. 2009;1(1–2):129–147. Russian.
7. Martínez B, Obradors X, Balcells LI, Rouanet A, Monty C. Low temperature surface spin-glass transition in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Physical Review Letters*. 1998;80(1):181–184. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.181.
8. Islam R, Obaidur Rahman Md, Abul Hakim M, Dilip Kumar Saha, Saiduzzaman, Sarout Noor, Al-Mamun Md. Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of Ni_{0.55}Zn_{0.45}Fe₂O₄ ferrites. *Materials Sciences and Applications*. 2012;3(5):326–331. DOI: 10.4236/msa.2012.35048.
9. Suzdalev IP, Maksimov YuV, Imshennik VK. Magnetic phase transitions in nanostructures with different cluster orderings. *Nanotechnologies in Russia*. 2009;4(7–8):467–474. DOI: 10.1134/S1995078009070076.
10. Pankov V. Modified aerosol synthesis for nanoscale hexaferrite particles preparation. *Materials Science and Engineering: A*. 1997;224(1–2):101–106. DOI: 10.1016/S0921-5093(96)10565-7.
11. Schrijnemakers A, Andre S, Lumay G, Vandewalle N, Boschini F, Cloots R, Vertruyen B. Mullite coatings on ceramic substrates: Stabilisation of Al₂O₃–SiO₂ suspensions for spray drying of composite granules suitable for reactive plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(11):2169–2175. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.031.
12. Nandiyanto ABD, Iskandar F, Okuyama K. Macroporous anatase titania particle: Aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):293–296. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.065.
13. Deo SR, Singh AK, Deshmukh L, Paliwal LJ, Singh RS, Adhikari R. Structural, morphological and optical studies on chemically deposited nanocrystalline CdZnSe thin films. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2014;18(4):327–339. DOI: 10.1016/j.jscs.2014.01.005.
14. Yanushkevich KI. *Metodika vypolneniya izmerenii namagnichennosti i magnitnoi vospriimchivosti. Sistema obespecheniya edinstva izmerenii Respubliki Belarus'. MVI. MI 3128-2009*. Minsk: NII TZI; 2009. 19 p. Russian. Co-published by the BelGIM.
15. Eltabey MM, Aboufotouh AN. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of Co-Zn ferrite nanoparticles. *International Journal of Advanced Research*. 2014;2(6):184–192.
16. Sato Turtelli R, Atif M, Mehmood N, Kubel F, Biernacka K, Linert W, et al. Interplay between the cation distribution and production methods in cobalt ferrite. *Materials Chemistry and Physics*. 2012;132(2–3):832–838. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.020.
17. Gopalan EV, Joy PA, Al-Omari IA, Sakthi Kumar D, Yasuhiko Yoshida, Anantharaman MR. On the structural, magnetic and electrical properties of sol-gel derived nanosized cobalt ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;485(1–2):711–717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.033.
18. Cannas C, Falqui A, Musinu A, Peddis D, Piccaluga G. CoFe₂O₄ nanocrystalline powders prepared by citrate-gel methods: Synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2006;8(2):255–267. DOI: 10.1007/s11051-005-9028-7.

Статья поступила в редакцию 10.10.2018.
Received by editorial board 10.10.2018.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСИЙ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА КОАГУЛЯНТА И СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РЕГУЛЯТОРА pH

Р. А. АНУШКО¹⁾, А. В. ЗЫГМАНТ²⁾, Т. А. САВИЦКАЯ^{1), 2)},
Н. Г. ЦЫГАНКОВА²⁾, Д. Д. ГРИНШПАН²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

С помощью метода лазерной дифракции проведено исследование влияния состава алюминийсодержащих коагулянтов и способа введения гидроксида натрия как регулятора pH на коллоидно-химические характеристики образующихся при их гидролизе дисперсий гидроксида алюминия: средний диаметр частиц, распределение частиц по размерам, плотность коагуляционных агрегатов, скорость их седиментации. Установлено, что высокоосновный полигидрохлорид алюминия «Бриллиант-50» образует агрегаты большего размера и меньшей плотности, чем сульфат алюминия. Показано, что размер и плотность агрегатов сульфата алюминия можно регулировать путем последовательного, а не одностадийного введения гидроксида натрия. Этот эффект в большей степени выражен в случае использования порошкообразного, а не предварительно растворенного коагулянта. На основании данных квантово-химических расчетов сделано предположение о том, что увеличение молекулярной массы полиядерных гидроксокомплексов алюминия приводит к повышению степени их гидратации и, как следствие, к закономерному уменьшению плотности образованных ими коагуляционных агрегатов.

Ключевые слова: дисперсии; коагулянты; алюминия гидроксид; сульфат алюминия; полигидрохлорид алюминия; регулятор pH; седиментация.

Образец цитирования:

Анушко РА, Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ, Гриншпан ДД. Коллоидно-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия в зависимости от состава коагулянта и способа введения регулятора pH. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019; 1:22–31.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-22-31>

For citation:

Anushko RA, Zyhmant AV, Savitskaya TA, Tsyhankova NG, Hrynshpan DD. Colloidal characteristics of aluminum hydroxide dispersions depending on coagulant composition and pH regulator dosing method. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:22–31. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-22-31>

Авторы:

Руслан Андреевич Анушко – студент химического факультета. Научный руководитель – Д. Д. Гриншпан.

Алеся Владимировна Зыгмант – научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук, доцент; профессор кафедры физической химии¹⁾, ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки²⁾.

Надежда Георгиевна Цыганкова – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Authors:

Ruslan A. Anushko, student at the faculty of chemistry.
ruslananushko2113@gmail.com

Alesia V. Zyhmant, researcher at the laboratory for cellulose solutions and products of their treatment.
alesiazyhmant@gmail.com

Tatsiana A. Savitskaya, PhD (chemistry), docent; professor at the department of physical chemistry^a, leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment^b.
savitskayata@bsu.by

Nadzeia G. Tsyhankova, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
ng-tsyg@mail.ru

Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of cellulose solutions and products of their treatment.
grinshpan@bsu.by

COLLOIDAL CHARACTERISTICS OF ALUMINUM HYDROXIDE DISPERSIONS DEPENDING ON COAGULANT COMPOSITION AND pH REGULATOR DOSING METHOD

R. A. ANUSHKO^a, A. V. ZYHMANT^b, T. A. SAVITSKAYA^{a, b},
N. G. TSYHANKOVA^b, D. D. HRYNSHPAN^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: R. A. Anushko (ruslananushko2113@gmail.com)

The effect of aluminum coagulants composition and pH regulator dosing method on colloidal characteristics of aluminum hydroxide dispersions (diameter, particle size distribution, density and sedimentation rate of aggregates) was investigated by using of laser diffraction method. Highly basic polyaluminum chloride «Brilliant-50» was established to form aggregates of larger size and lower density than aluminum sulfate. Size and density of the aluminum sulfate aggregates were found to be a function of the pH dosing method (multi- or single-stage dosing). This effect became more evident when powdered coagulant was used as compared to its solution. According to computational study results hydration of aluminum polynuclear hydroxocomplexes increased with their molecular mass increasing, and consequently density of coagulation aggregates formed by them was suggested to decrease.

Key words: dispersions; coagulants; aluminum sulfate; polyaluminum chloride; sedimentation rate; pH regulator; aluminum hydroxide.

Введение

Особенностью коагулирования загрязнений воды многовалентными ионами, к которым относится Al^{3+} , входящий в состав многочисленных коагулянтов, является процесс гидролиза [1; 2]. В результате поликонденсации продуктов образуются полиядерные гидроксидные соединения, которые обладают гораздо более сильной коагулирующей способностью, чем собственно ионы Al^{3+} [3; 4].

Протекание первичного гидролиза и структурообразование формирующихся зелей гидроксида алюминия существенно зависят от величины pH среды [5; 6]. Для ее регулирования в очищаемую воду вводят гидроксид, карбонат или гидрокарбонат натрия. Данные о влиянии способа введения регулятора pH на коллоидно-химические параметры коагуляционных агрегатов в литературных источниках отсутствуют.

Алюминийсодержащие коагулянты традиционно применяют в виде водных растворов или суспензий. Этот подход имеет ряд недостатков: резко ограничивается дальность перевозок реагентов; для хранения требуется большое количество емкостей и складских помещений; в силу кислотных свойств растворов возникает коррозия оборудования; при длительном хранении растворов реагентов происходит изменение их физических и химических свойств и даже переход в нерастворимое состояние [7; 8]. В связи с этим производители и потребители все чаще пробуют применять для очистки воды коагулянты в порошкообразной или гранулированной форме. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии формы введения коагулянта на такие характеристики образующихся в результате его гидролиза дисперсий, как размер, плотность коагуляционных агрегатов, скорость их седиментации, параметры очищенной воды.

Цель данной работы – изучение различий коллоидно-химических характеристик дисперсий гидроксида алюминия, образующихся в результате гидролиза сульфата и полигидроксохлорида алюминия, в зависимости от их основности, физического состояния (порошкообразный или растворенный) и способа введения гидроксида натрия как регулятора pH.

Реагенты и методики исследования

В качестве объектов исследования использовали два коагулянта, которые широко применяются в процессах очистки природных и сточных вод: порошкообразный и растворенный сульфат алюминия (СА) (производитель – *Sigma-Aldrich*, Германия) и порошкообразный пентагидроксохлорид алюминия «Бриллиант-50» (Б50) (Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов, Россия) (табл. 1). СА наиболее распространен и доступен по цене. Б50 является представителем нового

поколения коагулянтов – полигидроксохлоридов алюминия с высокой величиной относительной основности, которая коррелирует с содержанием полигидроксокомплексов в коагулянте [9; 10].

Таблица 1

Характеристики исследуемых коагулянтов

Table 1

Coagulants characteristics

Коагулянт	Содержание основного вещества (в расчете на Al_2O_3), %	Химическая формула	Основность, %
СА	17 ± 2	$Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O, n = 14, \dots, 18$	–
Б50	48 ± 4	$Al_2(OH)_5Cl$	83

Для исследования коллоидно-химических свойств коагуляционных агрегатов, образующихся в результате гидролиза, коагулянт, содержащий 71 мг основного вещества в пересчете на Al_2O_3 , в порошкообразной или растворенной форме добавляли к 1 дм³ 9 ммоль/дм³ раствора NaCl, затем перемешивали со скоростью 150 об/мин в течение 1,5 мин. Одновременно с перемешиванием в систему вводили одной порцией или тремя с 20-секундным интервалом 0,1 моль/дм³ раствор NaOH в количестве 45 см³ для СА и 7,5 см³ для Б50 до достижения значения рН, равного 8,5–9,5. Распределение частиц по размерам, внешнюю удельную поверхность и объемную концентрацию образовавшихся агрегатов определяли с помощью лазерного анализатора дисперсности Master Sizer 3000 (Malvern Ltd., Великобритания) в течение 30 мин от момента введения коагулянта [11].

Среднюю плотность частиц $\rho_{\text{ч}}$, образовавшихся в результате гидролиза коагулянта, рассчитывали по формуле [12]

$$\rho_{\text{ч}} = \rho_{\text{в}} + \frac{m_{\text{тв}}}{0,01\rho_{\text{тв}} C_v V_{\text{сист}}} (\rho_{\text{тв}} - \rho_{\text{в}}), \quad (1)$$

где $\rho_{\text{в}} = 998,23$ кг/м³ – плотность воды в условиях проведения эксперимента ($t = 293$ К); $m_{\text{тв}}$ – масса гидроксида алюминия, образовавшегося при полном гидролизе коагулянта, которую рассчитывали, исходя из навески коагулянта; C_v – объемная концентрация; $V_{\text{сист}} = 1$ дм³ – объем исследуемой системы; $\rho_{\text{тв}} = 2424$ кг/м³ – плотность гидроксида алюминия [13].

Скорость седиментации u определяли по формуле [14]

$$u = \frac{2g(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{в}}) \left(\frac{\langle d \rangle}{2} \right)^2}{9\eta}, \quad (2)$$

где $g = 9,80665$ м/с² – ускорение свободного падения; $\langle d \rangle$ – средний диаметр частиц, определенный методом лазерной дифракции; $\eta = 1004,0 \cdot 10^{-6}$ Па · с – вязкость воды при 293 К.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует, что при переходе от одностадийного к трехстадийному введению гидроксида натрия наблюдается увеличение конечных размеров коагуляционных агрегатов (при $t = 30$ мин). При этом в случае использования растворенного СА различие между одно- и трехстадийным введением проявляется менее четко, чем при использовании порошкообразного коагулянта. Также следует отметить, что при трехстадийном введении гидроксида натрия конечный размер коагуляционных агрегатов, полученных из СА, сопоставим с размером агрегатов, которые образуются из высокоосновного коагулянта Б50 при одностадийном введении.

Распределение по размерам коагуляционных агрегатов, сформировавшихся в результате гидролиза порошкообразного и растворенного СА, представлено на рис. 2, согласно которому в начальные моменты времени (0,2–0,6 мин) скорость увеличения размеров агрегатов (скорость роста) при одностадийном введении NaOH превышает скорость роста агрегатов, полученных при трехстадийном введении. При $t = 1,1$ мин значительных отличий в распределениях агрегатов по размерам не наблюдается. Начиная с $t = 2,2$ мин агрегаты, сформированные при трехстадийном введении NaOH, демонстрируют более высокую скорость роста в сравнении с одностадийным. Вследствие этого трехстадийное введение NaOH приводит к образованию более крупных конечных коагуляционных агрегатов (при $t = 30$ мин).

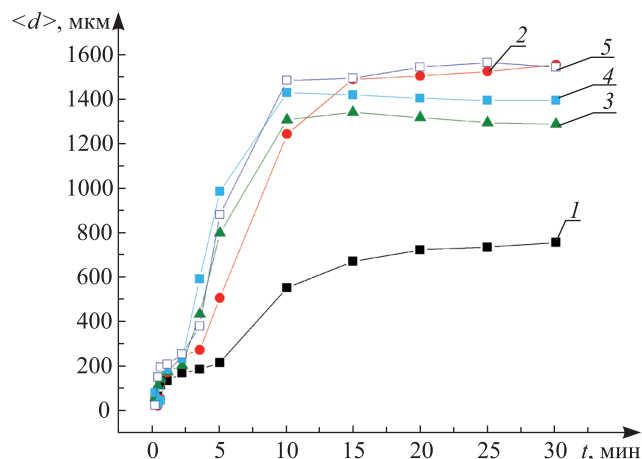


Рис. 1. Зависимость от времени t среднего диаметра $\langle d \rangle$ коагуляционных агрегатов, полученных из порошкообразного (1, 2) и растворенного СА (3, 4) и порошкообразного коагулянта Б50 (5) при одностадийном (1, 3, 5) и трехстадийном (2, 4) введении регулятора pH (NaOH)

Fig. 1. Time dependencies of the average diameter $\langle d \rangle$ of coagulation aggregates obtained from powdered (1, 2) and dissolved aluminum sulfate (3, 4) and powdered coagulant «Brilliant-50» at single-stage (1, 3, 5) and three-stage (2, 4) pH regulator dosing (NaOH)

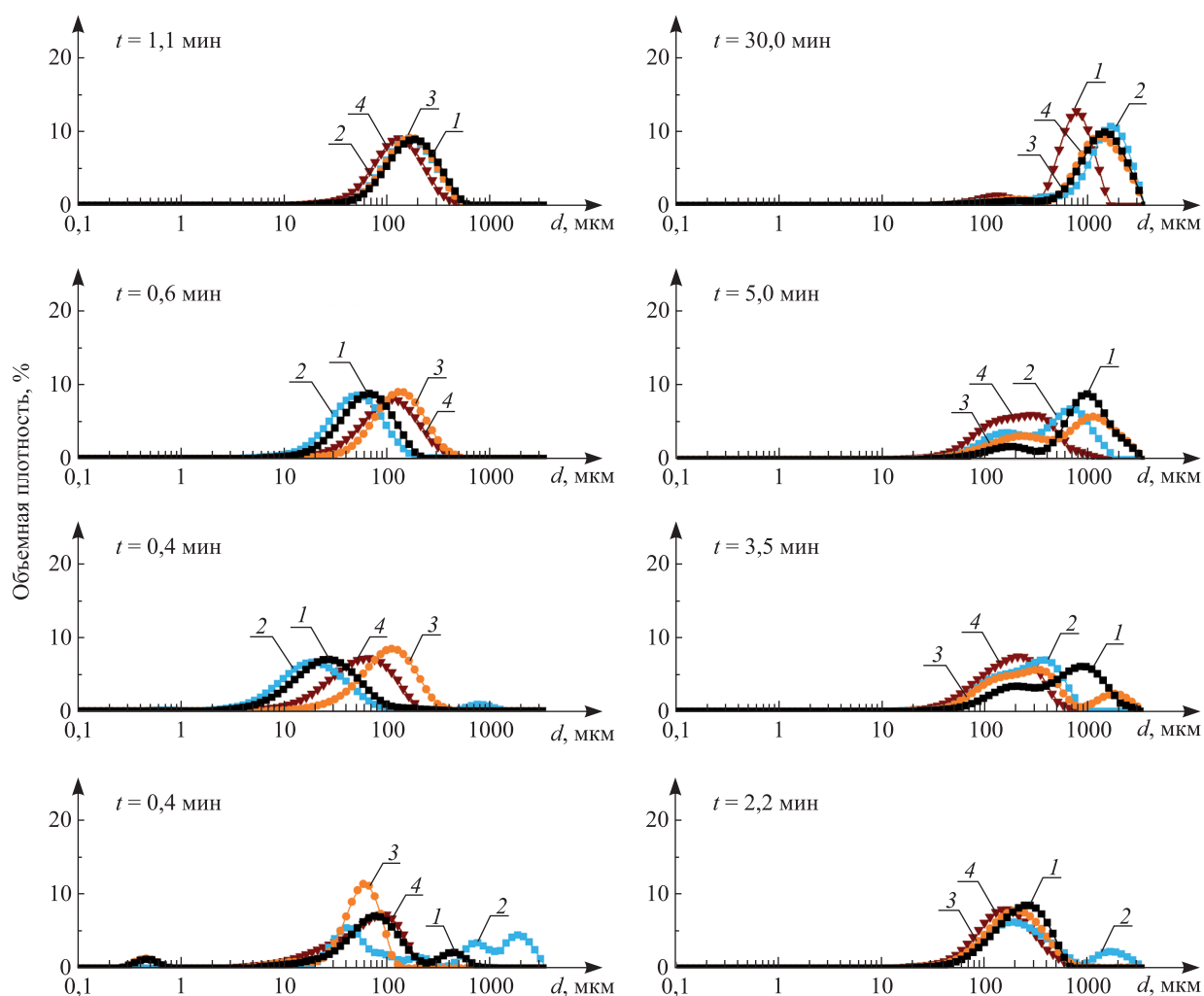


Рис. 2. Кривые распределения по размерам агрегатов, полученных из порошкообразного (1, 2) и растворенного СА (3, 4) при одностадийном (1, 3) и трехстадийном (2, 4) введении NaOH, в различные моменты времени

Fig. 2. Size distribution curves of aggregates formed by powdered (1, 2) and dissolved (3, 4) aluminum sulfate at single-stage (1, 3) and three-stage (2, 4) NaOH dosing at various time points

Из сравнения данных рис. 3 следует, что в присутствии высокоосновного Б50 быстро образуются крупные коагуляционные агрегаты. В начальные моменты времени (0,2–0,6 мин) агрегаты, полученные из СА при трехстадийном введении NaOH, значительно уступают по размерам и скорости роста агрегатам, полученным из СА и Б50 при одностадийном введении. Однако на последующих этапах процесса скорость роста агрегатов при трехстадийном введении увеличивается, что в итоге приводит к формированию агрегатов, для которых распределение по размерам идентично таковому для агрегатов, образующихся из высокоосновного Б50.

Из приведенных экспериментальных фактов следует, что коллоидные частицы, формирующиеся при трехстадийном введении NaOH, обладают повышенной способностью к агрегации. Благодаря этому удастся получить конечные агрегаты, близкие по своим коллоидно-химическим свойствам к агрегатам из высокоосновных коагулянтов, т. е. значительно увеличить коагулирующую способность СА.

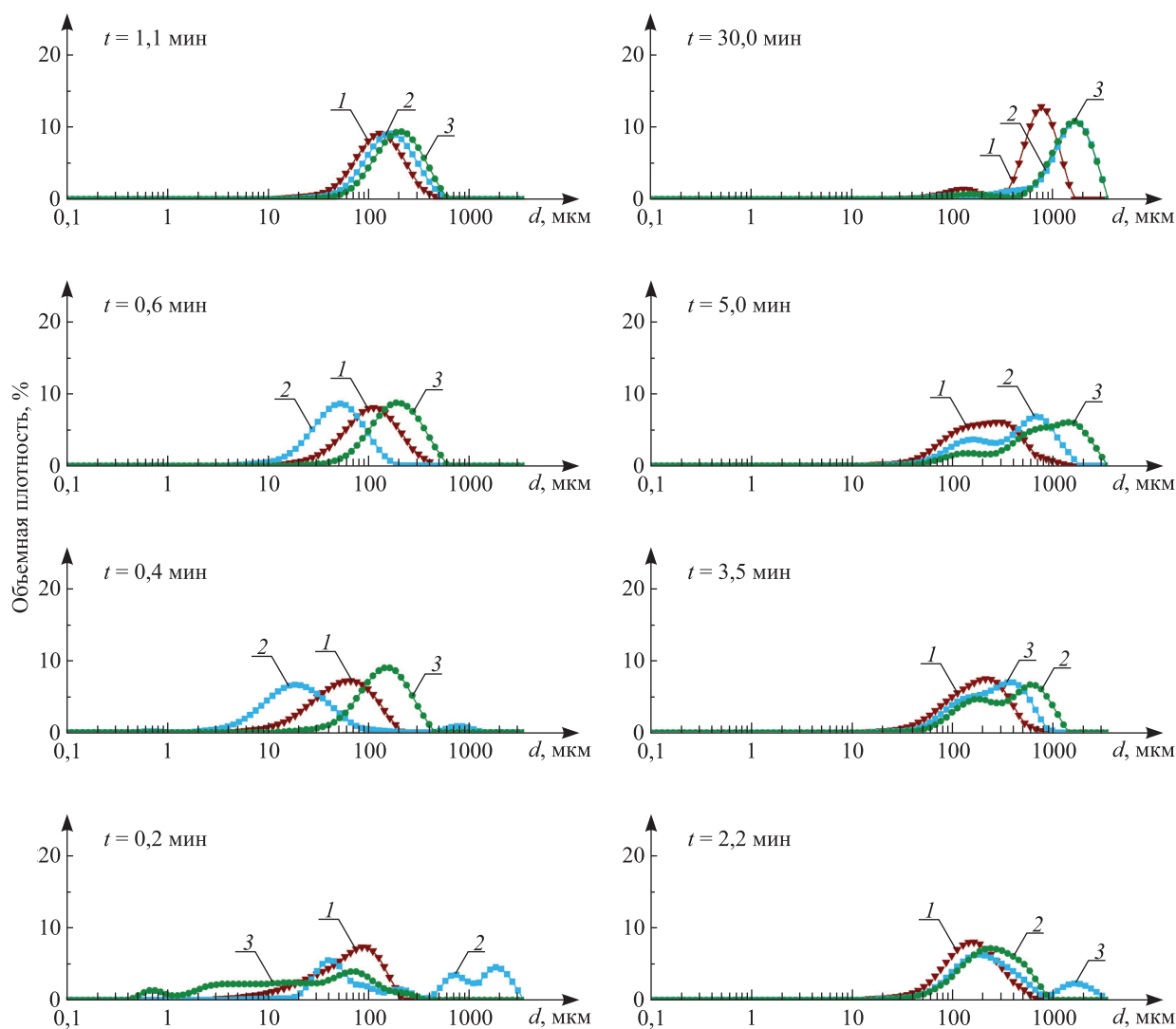


Рис. 3. Кривые распределения по размерам агрегатов, полученных из порошкообразного СА при одностадийном (1) и трехстадийном (2) введении NaOH и из порошкообразного Б50 (3) при одностадийном введении NaOH в различные моменты времени

Fig. 3. Size distribution curves of aggregates formed by powdered aluminum sulfate at single-stage (1) and three-stage (2) NaOH dosing and by «Brilliant-50» (3) at single-stage NaOH dosing at various time points

Как было показано выше, поэтапное введение гидроксида натрия обеспечивает формирование более крупных агрегатов по сравнению с одностадийным введением. Увеличение размеров агрегатов сопровождается уменьшением внешней удельной поверхности (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики коагуляционных агрегатов, полученных из СА и Б50 при одно- и трехстадийном введении гидроксида натрия ($t = 30$ мин)

Table 2

Characteristics of coagulation aggregates formed by aluminum sulfate and «Brilliant-50» at single- and three-stage sodium hydroxide dosing ($t = 30$ min)

Коагулянт	Способ введения NaOH	Средний диаметр $\langle d \rangle$, мкм	Внешняя удельная поверхность, м ² /кг	Объемная концентрация C_v , об. %	Плотность $\rho_{ч}$, кг/м ³	Скорость седиментации $u \cdot 10^3$, м/с
Порошкообразный СА	Одностадийно	750 ± 70	15 ± 2	0,44 ± 0,05	1013 ± 1	4,5 ± 0,6
	Трехстадийно	1550 ± 80	7,6 ± 0,5	1,2 ± 0,1	1004 ± 1	6,9 ± 0,7
Растворенный СА	Одностадийно	1260 ± 80	9 ± 1	0,9 ± 0,1	1005 ± 1	6,1 ± 0,7
	Трехстадийно	1390 ± 80	7,7 ± 0,8	1,2 ± 0,1	1003 ± 1	5,4 ± 0,6
Порошкообразный Б50	Одностадийно	1540 ± 80	7,1 ± 0,8	1,0 ± 0,1	1004 ± 1	8,0 ± 0,9

Объемная концентрация C_v определяется как отношение суммарного объема агрегатов к общему объему всей системы. Согласно данным табл. 2, она увеличивается с ростом размера частиц. Вероятно, это связано с тем, что при столкновении двух частиц с образованием агрегата между ними сохраняется прослойка дисперсионной среды, в результате чего объем агрегата оказывается больше суммарного объема исходных частиц.

На основании данных о величине объемной концентрации была рассчитана плотность частиц $\rho_{ч}$. Согласно формуле (1), между этими величинами наблюдается обратно пропорциональная зависимость. При переходе от одностадийного введения гидроксида натрия к многостадийному наблюдается увеличение размеров агрегатов и уменьшение их плотности (см. табл. 2).

В соответствии с формулой (2) скорость седиментации агрегатов прямо пропорциональна квадрату радиуса частиц и их плотности. Последняя уменьшается при увеличении их размеров вследствие наличия гидратной прослойки между частицами в агрегате. Поэтому при переходе от одностадийного введения гидроксида натрия к трехстадийному проявляются две тенденции: увеличение размеров агрегатов, что повышает скорость седиментации, и уменьшение их плотности, вследствие чего скорость седиментации снижается. В итоге переход к трехстадийному введению гидроксида натрия в случае порошкообразного и растворенного СА приводит к разным результатам: увеличению скорости седиментации для порошкообразного СА и ее уменьшению для растворенного. Это может быть обусловлено тем, что для порошкообразного СА вклад роста размеров частиц в изменение скорости седиментации преобладает над уменьшением их плотности, поскольку увеличение размера частиц при изменении способа введения растет в 2,1 раза, в то время как для растворенного СА – только в 1,1 раза.

Наибольшая скорость седиментации, а значит, и более высокая скорость очистки воды достигаются в случае применения СА в порошкообразной форме при трехстадийном введении гидроксида натрия. Этот показатель сопоставим со скоростью седиментации агрегатов, полученных из Б50, что подтверждает сделанное выше предположение о том, что трехстадийное введение указанного регулятора рН позволяет повысить коагулирующую способность СА, а также улучшить показатели очищенной воды при использовании данного коагулянта (уменьшается содержание в очищенной воде остаточного алюминия).

Причиной наблюдаемого увеличения размеров агрегатов при переходе от одностадийного к трехстадийному введению гидроксида натрия является изменение условий, в которых протекает гидролиз коагулянта. Как показано в [5; 10], СА не содержит полиядерных форм алюминия, для него характерны только моно- и димерные формы. При одностадийном введении гидроксида натрия происходит гидролиз СА с образованием золя гидроксида алюминия с малым размером первичных частиц, из которых затем образуются агрегаты. При трехстадийном введении гидроксида натрия гидролиз СА протекает ступенчато. В случае высокоосновных коагулянтов полигидрохлоридов алюминия, например Б50, этот процесс протекает еще на стадии синтеза коагулянта. В соответствии с данными [10] размер коагуляционных агрегатов пропорционален содержанию полиядерных форм алюминия в коагулянте. В результате трехстадийного введения гидроксида натрия в СА увеличивается содержание димеров гидроксокомплексов алюминия, что приводит к образованию более крупных агрегатов, для которых характерна наиболее высокая скорость седиментации.

С помощью квантово-химических расчетов в пакете *GAMESS Interface* с использованием метода HF 6-31G++ была охарактеризована структура полиядерных гидроксокомплексов алюминия, главным образом геометрия их молекул и специфические внутримолекулярные связи [15]. Показано, что моно- и полиядерные комплексы с невысокой молекулярной массой $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$, $\text{Al}_3\text{O}_2(\text{OH})_5$ (рис. 4) имеют плоскую форму. С увеличением молекулярной массы $\text{Al}_3\text{O}_2(\text{OH})_5$ и $\text{Al}_7\text{O}_6(\text{OH})_9$ наблюдается переход от уплощенной формы к спиралеподобной. При этом во внутреннем пространстве структуры появляются полости, диаметр которых может достигать 5 Å.

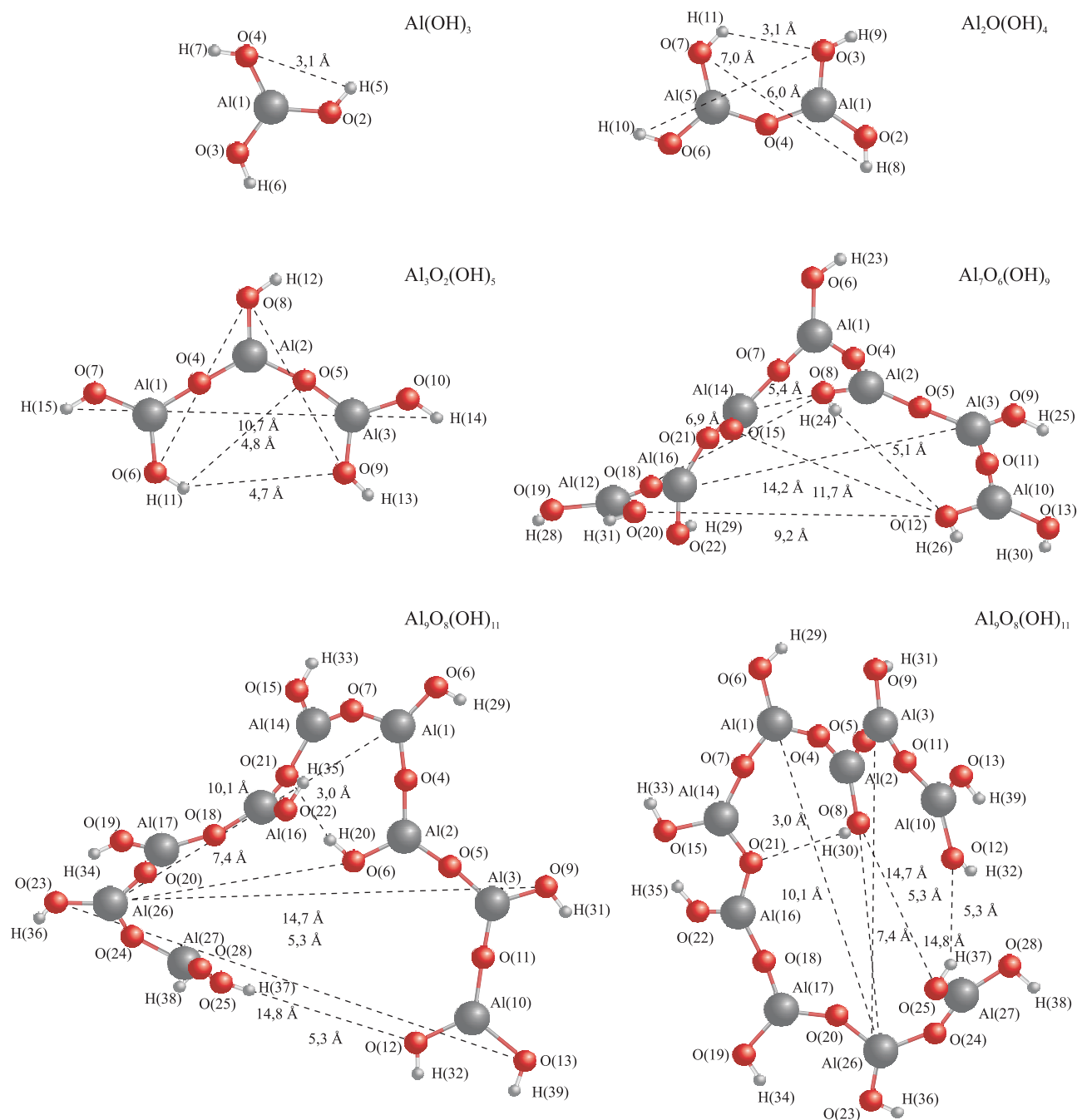


Рис. 4. Структуры моно- и полиядерных гидроксокомплексов алюминия
 Fig. 4. Structures of mono- and polynuclear aluminum hydroxocomplexes

Также был проведен квантово-химический расчет гидратированных моно- и полиядерных гидроксокомплексов алюминия (рис. 5). Такие комплексы могут входить в состав продуктов гидролиза различных коагулянтов, в том числе высокоосновных полигидроксохлоридов алюминия, таких как Б50.

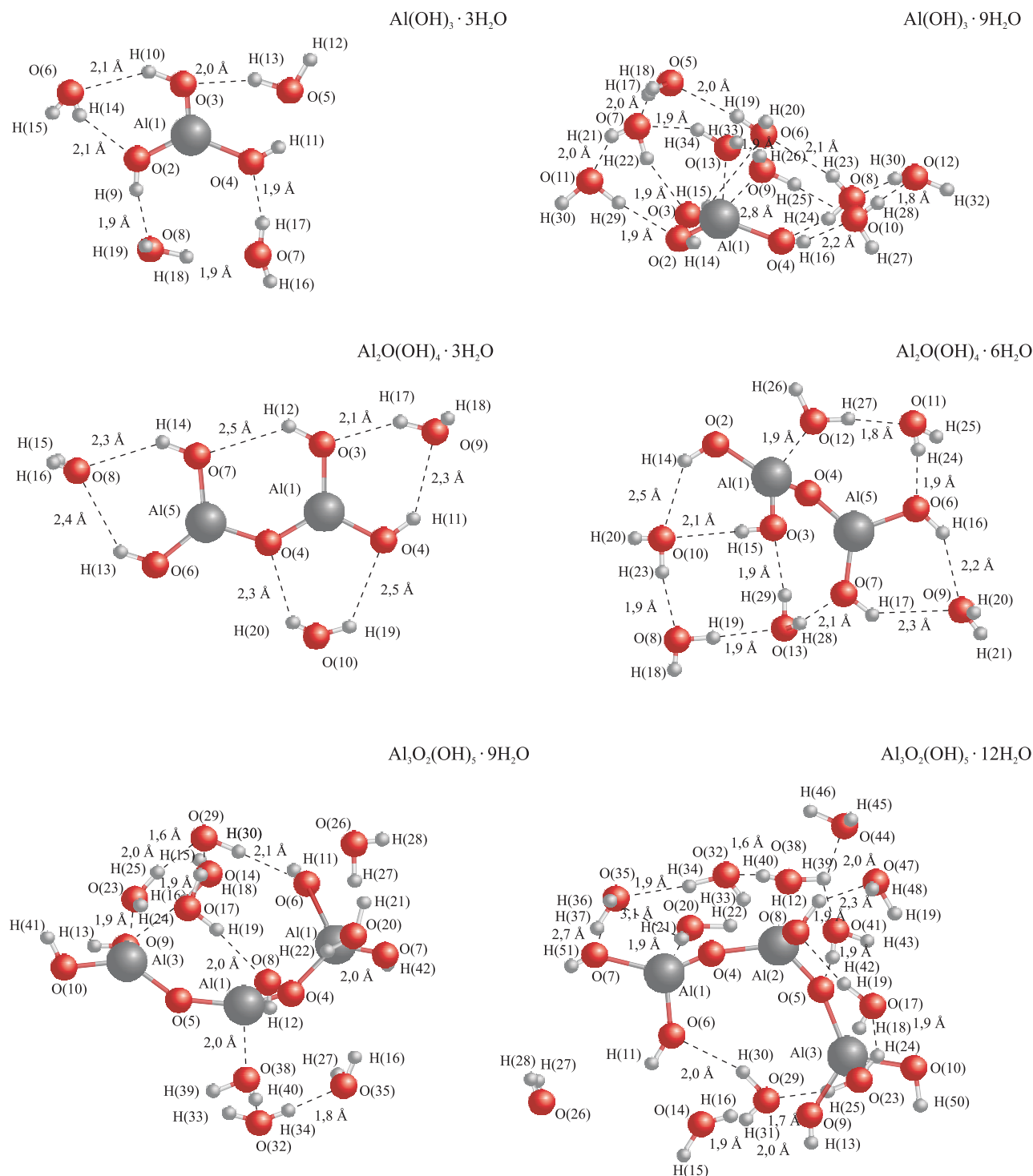


Рис. 5. Структуры гидратированных моно- и полиядерных гидроксокомплексов алюминия
Fig. 5. Structures of hydrated mono- and polynuclear aluminum hydroxocomplexes

Согласно полученным данным, взаимодействие с гидратирующими молекулами воды может реализовываться по нескольким различным механизмам, при этом координация молекул воды непосредственно на атоме алюминия приводит к наибольшему снижению энергии структуры. Так, из табл. 3 и результатов квантово-химических расчетов следует, что в случае гидратированной структуры $\text{Al}(\text{OH})_3$ наличие взаимодействия молекулы воды непосредственно с атомом алюминия понижает величину общей энергии в расчете на одну молекулу. Сходные результаты получены и для полиядерных комплексов. В этом случае координация молекул воды на атоме алюминия происходит при меньшем количестве

данных молекул, приходящихся на один атом алюминия. Различия процессов гидратации моно- и полиядерных гидроксокомплексов обусловлены тем, что в $\text{Al}(\text{OH})_3$ на один атом алюминия приходится три гидроксильные группы, в результате чего данная структура обладает большими возможностями взаимодействия с молекулами воды. Полиядерные формы содержат не более двух гидроксидов на один атом алюминия. Однако в случае полиядерных комплексов возможны другие взаимодействия, такие как взаимодействие молекул воды с мостиковыми атомами кислорода, что в целом увеличивает количество молекул воды, приходящихся на один атом алюминия в структуре. Таким образом, увеличение количества атомов в полиядерном комплексе приводит к повышению степени его гидратации, вследствие чего при образовании твердой фазы плотность агрегатов понижается, что объясняет меньшую плотность коагуляционных агрегатов, образующихся из полиядерных комплексов с большей молекулярной массой (табл. 3).

Таблица 3

Энергетические характеристики гидратированных гидроксокомплексов алюминия

Table 3

Energy characteristics of hydrated aluminum hydroxocomplexes

Состав комплекса	Энергия структуры, Дж · 10 ⁻⁶ /моль	Энергия в расчете на молекулу воды, Дж · 10 ⁻⁶ /моль
$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1229,83	0,00
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-199,60	-199,60
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1828,79	-199,65
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-2028,41	-199,65
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2228,02	-199,64
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2427,67	-199,64
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-2627,38	-199,65
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-2826,99	-199,64
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-3026,75	-199,66

Выводы

С помощью метода лазерной дифракции изучено влияние способа введения гидроксида натрия (одно- или трехстадийное введение) на коллоидно-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия, получаемых при гидролизе СА и высокоосновного полигидроксохлорида алюминия Б50, вводимых в водную среду в порошкообразной и растворенной форме. Рассчитаны плотности и скорости седиментации коагуляционных агрегатов.

Установлено, что переход от одностадийного введения гидроксида натрия к трехстадийному приводит к увеличению размеров коагуляционных агрегатов и уменьшению их плотности. Этот эффект более ярко проявляется в случае использования порошкообразного коагулянта. Предположено, что причиной наблюдаемой зависимости коллоидно-химических параметров дисперсий от способа введения регулятора рН является изменение состава и молекулярной массы гидроксокомплексов алюминия, участвующих в образовании первичных коллоидных частиц.

Для объяснения полученных экспериментальных данных привлечены результаты квантово-химических расчетов, в соответствии с которыми увеличение молекулярной массы полиядерных гидроксокомплексов алюминия приводит к повышению степени их гидратации и, как следствие, к закономерному уменьшению плотности образованных ими коагуляционных агрегатов.

Показано, что при использовании порошкообразного СА трехстадийное введение гидроксида натрия приводит к формированию коагуляционных агрегатов, сопоставимых по своим коллоидно-химическим параметрам с агрегатами, образующимися из высокоосновного полигидроксохлорида алюминия Б50. Выявленная закономерность позволяет прогнозировать увеличение коагулирующей способности СА и повышение эффективности процесса очистки воды с использованием данного коагулянта.

Библиографические ссылки

1. Trinh TK, Kang LS. Response surface methodological approach to optimize the coagulation – flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89:1126–1135. DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.001.
2. Zarchi I, Friedler E, Rebhun M. Polyaluminium chloride as an alternative to alum for the direct filtration of drinking water. *Environmental Technology*. 2013;34(9):1199–1209. DOI: 10.1080/09593330.2012.743594.
3. Yu W, Gregory J, Campos CL. Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles. *Water Research*. 2015;68:119–126. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.045.
4. Zouboulis A, Traskas A, Samaras P. Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant. *Separation Science and Technology*. 2008;43:1507–1519. DOI: 10.1080/01496390801940903.
5. Feng L, Zhao S, Sun S. Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;300:67–74. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.034.
6. Costa AF, Albuquerque CD, Salgueiro AA. Color removal from industrial dyeing and laundry effluent by microbial consortium and coagulant agents. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018;118:203–210. DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.001.
7. Mikola M, Tanskanen J. Preparation and coagulation performance of solid aluminium formate. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;5:1–5. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.11.010.
8. Денисов ДГ. Экспериментальное исследование процесса растворения гранулированного коагулянта. *Вестник ИГЭУ*. 2008;2:1–4.
9. Feng C, Shi B, Wang D. Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2006;287:203–211. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.03.053.
10. Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ. Влияние состава и условий диспергирования алюминийсодержащих коагулянтов на характеристики образуемых ими дисперсий. *Вестні Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сeryя хімічных навук*. 2016;1:27–32.
11. Xu W, Gao B, Du B. Influence of shear force on floc properties and residual aluminum in humic acid treatment by nano- Al_{13} . *Journal of Hazardous Materials*. 2014;271:104–110. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.049.
12. Зыгмант АВ, Савицкая ТА, Цыганкова НГ. Влияние состава алюминийсодержащих коагулянтов на коллоидно-химические характеристики дисперсий гуминовых веществ. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2017;1:65–73.
13. Никольский БП, редактор. *Справочник химика. Том 2*. Москва, Ленинград: Химия; 1963. 1168 с.
14. Фролов ЮГ. *Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы*. Москва: Химия; 1988. 465 с.
15. Sillanpää AJ, Päivärinta JT, Hotokka MJ. A computational study of aluminum hydroxide solvation. *Journal Physical Chemistry A*. 2001;105:1011–1022. DOI: 10.1021/jp012171b.

References

1. Trinh TK, Kang LS. Response surface methodological approach to optimize the coagulation – flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89:1126–1135. DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.001.
2. Zarchi I, Friedler E, Rebhun M. Polyaluminium chloride as an alternative to alum for the direct filtration of drinking water. *Environmental Technology*. 2013;34(9):1199–1209. DOI: 10.1080/09593330.2012.743594.
3. Yu W, Gregory J, Campos CL. Dependence of floc properties on coagulant type, dosing mode and nature of particles. *Water Research*. 2015;68:119–126. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.045.
4. Zouboulis A, Traskas A, Samaras P. Comparison of efficiency between poly-aluminium chloride and aluminium sulphate coagulants during full-scale experiments in a drinking water treatment plant. *Separation Science and Technology*. 2008;43:1507–1519. DOI: 10.1080/01496390801940903.
5. Feng L, Zhao S, Sun S. Effect of pH with different purified aluminum species on coagulation performance and membrane fouling in coagulation/ultrafiltration process. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;300:67–74. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.06.034.
6. Costa AF, Albuquerque CD, Salgueiro AA. Color removal from industrial dyeing and laundry effluent by microbial consortium and coagulant agents. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018;118:203–210. DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.001.
7. Mikola M, Tanskanen J. Preparation and coagulation performance of solid aluminium formate. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;5:1–5. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.11.010.
8. Denisov DG. [Experimental study of granulated coagulant dissolution process]. *Vestnik IGEU*. 2008;2:1–4. Russian.
9. Feng C, Shi B, Wang D. Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*. 2006;287:203–211. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.03.053.
10. Zyhmant AV, Savitskaya TA, Tsygankova NG. [The effect of aluminium coagulants composition and mixing conditions on characteristics of dispersions formed]. *Vesci Nacyjanal'naj akadzemii navuk Belarusi. Seryja himichnyh navuk*. 2016;1:27–32. Russian.
11. Xu W, Gao B, Du B. Influence of shear force on floc properties and residual aluminum in humic acid treatment by nano- Al_{13} . *Journal of Hazardous Materials*. 2014;271:104–110. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.049.
12. Zyhmant AV, Savitskaya TA, Tsygankova NG. [Influence of aluminium coagulants composition on colloidal characteristics of humic substances dispersions]. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2017;1:65–73. Russian.
13. Nikol'skii BP, editor. *Spravochnik khimika. Tom 2*. Moscow, Leningrad: Khimiya; 1963. 1168 p. Russian.
14. Frolov UG. *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy*. Moscow: Khimiya; 1988. 465 p. Russian.
15. Sillanpää AJ, Päivärinta JT, Hotokka MJ. A computational study of aluminum hydroxide solvation. *Journal Physical Chemistry A*. 2001;105:1011–1022. DOI: 10.1021/jp012171b.

Статья поступила в редколлегию 27.11.2019.
Received by editorial board 27.11.2019.

УДК 544.526.5

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ПУТЕМ pH-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТИТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л. Ю. САДОВСКАЯ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, М. В. МОРОЗОВА²⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, 620002, г. Екатеринбург, Россия

Продemonстрирована возможность синтеза нанодисперсного диоксида титана с высоким уровнем фотоактивности за счет использования ионного обмена для управления поликонденсацией титановой кислоты в водном растворе. Полученные сферические частицы диоксида титана характеризуются большой фотоиндуцированной окислительной активностью, которая сохраняется в течение некоторого времени после прекращения УФ-облучения. Нанодисперсный диоксид титана способен легко проникать в поверхностные поры, и это открывает перспективы получения фотокаталитических покрытий методом пропитывания.

Ключевые слова: нанодисперсный диоксид титана; фотохимия; поликонденсация оксокислот; ионный обмен.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17PM-073) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-53-04098).

SYNTHESIS OF NANODISPERSED TITANIUM DIOXIDE VIA pH-CONTROLLED POLYMERIZATION OF TITANIUM ACID

L. Yu. SADOVSKAYA^a, T. V. SVIRIDOVA^a, M. V. MOROZOVA^b, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bUral Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira Street, Ekaterinburg 620002, Russia

Corresponding author: L. Yu. Sadovskaya (lyubov.sadovskaya.93@mail.ru)

The possibility of synthesis of highly photoactive nanosized titania employing ion exchange to exert control over polycondensation of titanium acid in aqueous medium has been demonstrated. The resultant spherical TiO₂ nanoparticles exhibits extra high light-induced oxidation activity remaining for some time even after termination of UV illumination.

Образец цитирования:

Садовская ЛЮ, Свиридова ТВ, Морозова МВ, Свиридов ДВ. Синтез нанодисперсного диоксида титана путем pH-контролируемой полимеризации титановой кислоты. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:32–37.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-32-37>

For citation:

Sadovskaya LYu, Sviridova TV, Morozova MV, Sviridov DV. Synthesis of nanodispersed titanium dioxide via pH-controlled polymerization of titanium acid. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:32–37. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-32-37>

Авторы:

Любовь Юрьевна Садовская – ассистент кафедры неорганической химии химического факультета.

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Мария Витальевна Морозова – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Lyubov' Yu. Sadovskaya, assistant at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
lyubov.sadovskaya.93@mail.ru

Tatsiana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridova@bsu.by

Mariya V. Morozova, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry.
maria.morozova@urfu.ru

Dmitriy V. Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.
sviridov@bsu.by

The nanodispersed titania readily penetrate into the surface pores and can be used for deposition of photocatalytic coatings by impregnation technique.

Key words: nanosized titanium dioxide; photochemistry; polycondensation of oxoacids; ion exchange.

Acknowledgements. This work was supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X17PM-073) and the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 17-53-04098).

Введение

Диоксид титана, благодаря присущему ему комплексу физико-химических свойств (высокая окислительная активность фотоиндуцированных неравновесных носителей заряда, не имеющая аналогов фотокоррозионная стабильность, способность к фотогенерации широкого спектра разнообразных активных форм кислорода за счет фотоконверсии поверхностных гидроксильных групп с образованием гидроксильных радикалов и восстановления молекулярного кислорода с образованием супероксид-ионов), в настоящее время может рассматриваться в качестве модельного оксидного фотокатализатора [1] и наиболее перспективного материала для разработки широкого круга фотокаталитических технологий, способных обеспечить безреагентную деструкцию поллютантов органической природы [2], а также инактивацию патогенных бактерий в водных и воздушных средах [3]. Указанные особенности функционирования диоксида титана в качестве фотокатализатора предоставляют возможность создания самостерилизующихся и самоочищающихся функциональных покрытий [4], а также пленочных систем с управляемыми гидрофильно-гидрофобными свойствами [5], фотоуправляемых наноконтейнерных систем (микродозаторов с фотоадресацией) и подложек для выращивания массивов клеток [6]. Несмотря на то что сегодня имеется большое число способов синтеза дисперсного диоксида титана, обеспечивающих получение кристаллических и аморфно-кристаллических фаз с высокой фотоактивностью, по-прежнему актуальной является разработка методов получения микрокристаллического высокоактивного диоксида титана, позволяющих встраивать его в сложные фотокаталитические системы, а также комбинировать с другими полупроводниками для создания гетероструктур.

Выполненные ранее исследования показали, что проведение поликонденсации оксосоединений в водной среде в контролируемых условиях открывает широкие перспективы получения оксидов переходных металлов с регулируемой дисперсностью и структурно-морфологическими характеристиками [7]. Существенно, что подходы такого рода позволяют проводить управляемое осаждение оксидной фазы, включая осаждение эпитаксиальных пленок и выращивание оболочек на ядрах из постороннего материала.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения дисперсного нанокристаллического диоксида титана за счет поликонденсации титановой кислоты в условиях pH-контролируемого образования ее олигомерных форм и изучение фотокаталитических свойств синтезируемой оксидной фазы.

Методика исследования

В качестве прекурсора для синтеза нанодисперсного диоксида титана в виде стабильного водного коллоида использовался насыщенный раствор титаната натрия, находящийся в контактном равновесии с суспензией титаната натрия (получена путем добавления 0,45 г $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ к 150 мл воды при комнатной температуре с последующим диспергированием с помощью ультразвука).

Электронно-микроскопическое исследование выполнялось с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO-906E. Распределение частиц по размеру и их электрокинетические характеристики определены методом динамической дифракции лазерного излучения с использованием анализатора дисперсности Zetasizer Nano ZS90 (*Malvern*, Нидерланды). Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре PANalytical Empyrean (*Malvern*, Нидерланды). Инфракрасные спектры получены с помощью спектрометра Avatar 330 (*Thermo Nicolet*, США). Пространственно-селективный элементный анализ образцов пористой керамики с нанесенным высокодисперсным диоксидтитановым фотокатализатором выполнен с помощью рентгенофлуоресцентного анализатора Rontec Edwin, входящего в состав сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (диаметр зондируемого участка 3 мкм).

Для оценки фотокаталитической активности полученной диоксидтитановой фазы использована модельная реакция фотоокисления красителя родамина 6G в условиях УФ-облучения (линия 365 нм ртутной лампы Philips Hpk 125). С этой целью TiO_2 наносился центрифугированием в виде пленки на стеклянную подложку; измерения проводили в контакте с воздушной средой. За ходом фотоокисления красителя следили по величине отражения R на длине волны 530 нм (соответствует максимуму

поглощения адсорбированного красителя), измеренного при помощи денситометра ДО-1. С помощью формулы Кубелки – Мунка [8; 9] величины оптического отражения пересчитывались в относительные поверхностные концентрации Γ красителя: $\Gamma \sim \frac{(1-R)^2}{R}$.

Результаты исследования и их обсуждение

По данным электронно-микроскопического исследования, полученная за счет ультразвукового диспергирования водная суспензия титаната натрия, находящегося в равновесии с его раствором, образована частицами размером 70–100 нм. Для проведения синтеза коллоида TiO_2 суспензия помещалась над катионообменной смолой КУ-2 в Н-форме. Это позволяло поддерживать одну и ту же концентрацию образующихся олигомеров полтитановой кислоты в растворе, что должно было обеспечить формирование оксидной фазы в условиях постоянного пересыщения. Как видно из рис. 1, с момента начала синтеза светорассеяние маточного раствора резко возрастает вследствие массового образования в реакционном объеме зародышей диоксидтитановой фазы, причем одновременно закономерным образом возрастает и кислотность раствора. По данным электронно-микроскопического исследования (рис. 2), растворение исходных частиц титаната натрия завершается через 48 ч и в дальнейшем рост оксидной фазы происходит за счет протекания остаточной поликонденсации титановой кислоты, приводящей к постепенной агрегации первично образовавшихся частиц.

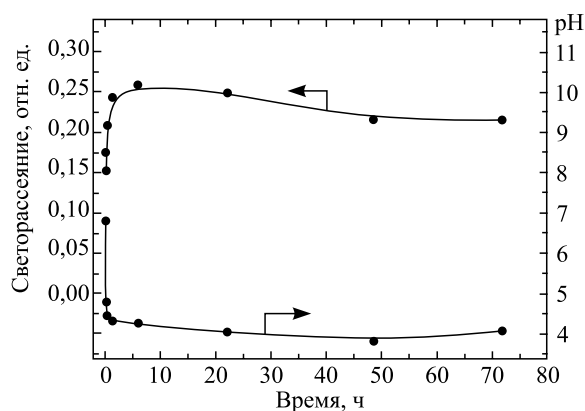


Рис. 1. Динамика изменения светорассеяния и кислотности раствора в процессе гидролиза $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Fig. 1. Dynamics of changes in light scattering and acidity of the solution during the process of hydrolysis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

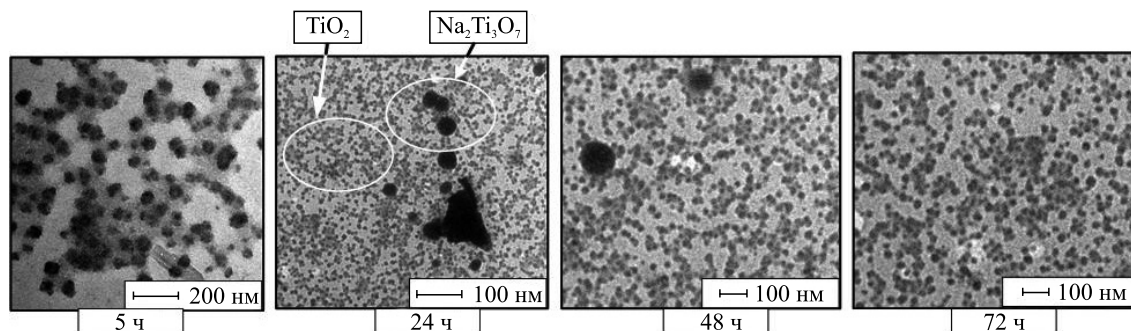


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения, соответствующие различным стадиям гидролитической конверсии $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в коллоидный TiO_2 в водной среде

Fig. 2. Electron-microscopic images corresponding to the different stages of the hydrolytic conversion of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to colloidal TiO_2 in an aqueous medium

Указанные выше процессы, результатом протекания которых является некоторое увеличение среднего гидродинамического диаметра коллоидных частиц оксидной фазы (рис. 3), приводят к снижению светорассеяния раствора при одновременном уменьшении его кислотности (см. рис. 1).

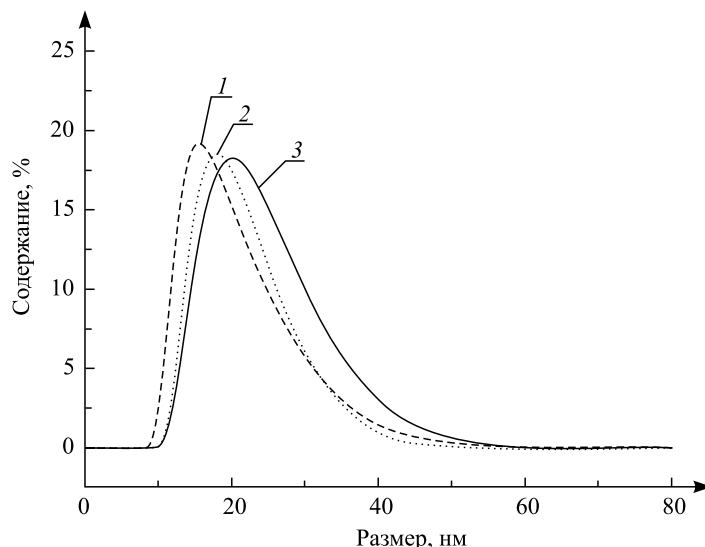


Рис. 3. Распределение частиц TiO_2 по размерам на различных стадиях (1 – 5 сут, 2 – 7 сут, 3 – 10 сут) гидролитического синтеза из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Средние размеры d_{cp} частиц и значения ζ -потенциала: (1 – $d_{\text{cp}} = 19$ нм, $\zeta = -32,3$ мВ; 2 – $d_{\text{cp}} = 21$ нм, $\zeta = -29,8$ мВ; 3 – $d_{\text{cp}} = 23$ нм, $\zeta = -27,4$ мВ)

Fig. 3. Size distribution of TiO_2 particles at various stages (1 – 5 d, 2 – 7 d, 3 – 10 d) of hydrolytic synthesis from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Average values d_{cp} of the particle size of TiO_2 and the values of the ζ -potential (1 – $d_{\text{cp}} = 19$ nm, $\zeta = -32.3$ mV; 2 – $d_{\text{cp}} = 21$ nm, $\zeta = -29.8$ mV; 3 – $d_{\text{cp}} = 23$ nm, $\zeta = -27.4$ mV)

После «созревания» в течение 4 сут релаксационные процессы в коллоидном растворе завершаются и размер оксидных частиц перестает меняться. Сформировавшийся водный коллоид TiO_2 образован частицами, имеющими форму, близкую к сферической, что хорошо прослеживается на электронно-микроскопических изображениях (см. рис. 2). При этом, по данным рентгеновской дифракции (рис. 4, а), образующиеся частицы TiO_2 являются аморфно-кристаллическими (анатазная модификация), причем на их поверхности имеется большое число гидроксильных групп, о чем свидетельствует наличие интенсивной полосы в ИК-спектре в области $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 4, б).

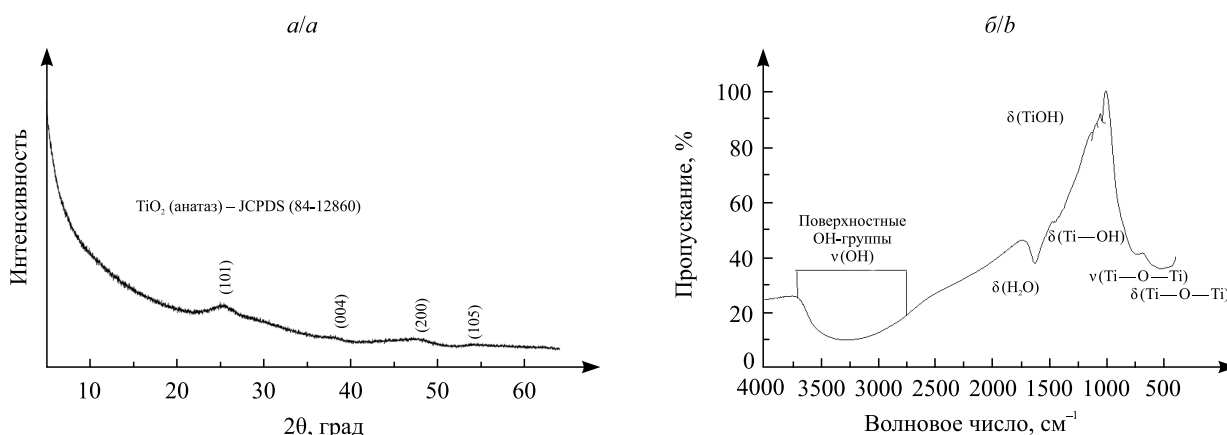


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) TiO_2 , полученного гидролитическим синтезом из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Fig. 4. X-ray diffractogram (a) and IR spectrum (b) of TiO_2 , obtained by hydrolytic synthesis from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Высокая гидратация образующейся оксидной фазы обусловлена формированием подвижной сольватной оболочки у частиц TiO_2 в коллоидном растворе, что проявляется в больших значениях ζ -потенциала (см. рис. 3), которые обеспечивают высокую стабильность коллоидного раствора диоксида титана даже в отсутствие дополнительных стабилизаторов. С этой точки зрения коллоидный TiO_2 , полученный методом контролируемого гидролитического синтеза, принципиальным образом отличается от коллоидов TiO_2 , полученных с использованием других вариантов гидролиза (в частности, наиболее популярного синтетического метода, базирующегося на гидролизе тетрахлорида титана [9]), которые демонстрируют ярко выраженную тенденцию к агрегации и долговременную стабильность только в присутствии стабилизаторов неорганической либо органической природы.

Диоксид титана, образующийся при управляемом гидролизе титаната натрия, закристаллизован лишь частично (что характерно для гидролитических методов синтеза независимо от типа прекурсора), тем не менее высокая степень гидратации обеспечивает большие значения сечения захвата фотогенерированных носителей и, соответственно, высокую фотокаталитическую активность формирующейся оксидной нанофазы. Как видно из рис. 5, на поверхности синтезированного TiO_2 в условиях УФ-облучения наблюдается быстрое фотоокисление зондового красителя, причем скорость его фотодеградации более чем в 5 раз превосходит скорость прямого (нефотокаталитического) фотолиза. При этом скорость фотоокисления красителя родамина 6G в случае синтезированной ионообменно-гидролитическим методом диоксидтитановой фазы выше, чем на поверхности слоя, образованного осаждением на стеклянной подложке высокоэффективного коммерческого диоксидтитанового фотокатализатора Hombikat UV100 (чистый нанодисперсный анатаз со средним размером частиц 10 нм).

Полученный гидролитическим методом коллоидный TiO_2 наряду с большой фотоактивностью обладает высокой подвижностью частиц, проникающей и кроющей способностью, что позволяет ему выполнять роль эффективного фотокатализатора для модифицирования развитых поверхностей, в том числе фотоактивного пигмента для использования в строительной индустрии. Как видно из рис. 5, нанесение коллоидного TiO_2 на поверхность керамического кирпича придает ему выраженную фотокаталитическую активность (а следовательно, способность к самоочищению и разложению оксидов азота в контактирующей газовой среде).

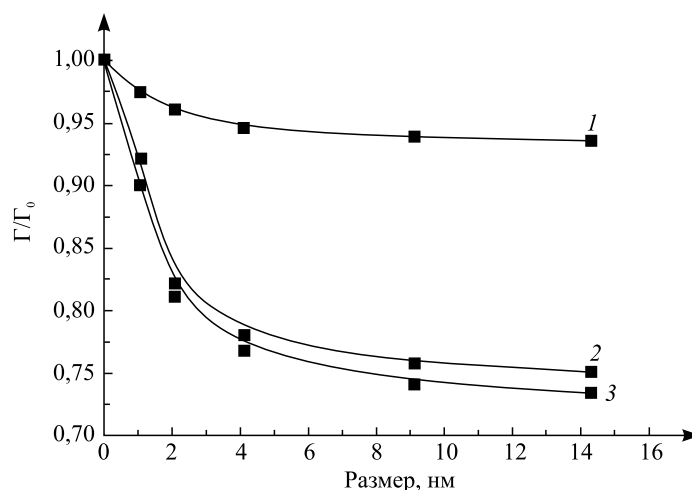


Рис. 5. Кинетические кривые фотодеградации красителя родамина 6G на керамической поверхности: 1 – прямой фотолиз; 2 – с нанесенным фотокатализатором Hombikat UV100; 3 – с нанесенным TiO_2 , синтезированным гидролизом титаната натрия в контролируемых условиях

Fig. 5. Kinetic curves of photodegradation of the dye Rhodamine 6G on a ceramic surface: 1 – direct photolysis; 2 – with a photocatalyst Hombikat UV100; 3 – with TiO_2 , synthesized by hydrolysis of sodium titanate under controlled conditions

В результате осмотических эффектов подвижные коллоидные частицы TiO_2 проникают по порам глубоко в объем образца (как следует из данных точечного рентгенофлуоресцентного анализа, интенсивный сигнал от титана можно зарегистрировать вдоль скола образца на глубине в несколько миллиметров относительно поверхности (см. таблицу).

Среднее содержание (ат. %) титана вдоль скола керамической подложки, выдержанной в контакте с водным коллоидом TiO_2 , 0,8 г/л (по данным электронно-микроскопического анализа)

The average titanium content along the cleaved ceramic substrate, maintained in contact with an aqueous colloid TiO_2 , 0,8 g/L (according to electron microprobe analysis)

Глубина, мкм	Прекурсор при синтезе коллоида	
	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	TiCl_4
0	1,27	1,81
50	1,20	0,48
250	1,19	0,27

Развитые подходы позволяют синтезировать нанодисперсный диоксид титана в виде «безоболочечных» (лишенных поверхностного слоя адсорбированного стабилизатора) коллоидных частиц с высокой фотоактивностью, агрегационной стабильностью и подвижностью. Это делает полученный нано-TiO₂ перспективным материалом для встраивания в различные молекулярно-организованные системы (в частности, полиэлектролитные мембраны [10]) и открывает возможность простого и эффективного получения функциональных покрытий со стабильной во времени способностью к самоочищению.

Библиографические ссылки

1. Fujishima A, Rao TN, Truk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1:1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014;114:9919–9986.
3. Skorb EV, Antonouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84:94–99.
4. Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;156:227–233. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00434-3.
5. Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. *Advanced Materials*. 1999;10:135–138. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199801).
6. Скорб ЕВ, Свиридов ДВ. Фотоуправляемые фотодозаторные системы биомедицинского назначения на основе мезопористого диоксида титана, модифицированного полиэлектролитными мембранами. В: *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. Минск: БГУ; 2016. с. 243–250.
7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York : Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
8. Wedland W, Hecht H. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966.
9. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193:97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
10. Shchukin DG, Sviridov DV. Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2006;7:23–26. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2006.03.002.

References

1. Fujishima A, Rao TN, Truk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1:1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
2. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann DW. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chemical Reviews*. 2014;114:9919–9986.
3. Skorb EV, Antonouskaya LI, Belyasova NA, Shchukin DG, Möhwald H, Sviridov DV. Antibacterial activity of thin-film photocatalysts based on metal-modified TiO₂ and TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008;84:94–99.
4. Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;156:227–233. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00434-3.
5. Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. *Advanced Materials*. 1999;10:135–138. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199801).
6. Skorb EV, Sviridov DV. Photo-controlled photo-dosing systems for biomedical applications based on mesoporous titanium dioxide modified with polyelectrolyte membranes. In: *Chemistry of new materials and biologically active substances*. Minsk: Belarusian State University; 2016. p. 243–250. Russian.
7. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, Herrera T, editors. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
8. Wedland W, Hecht H. *Reflectance Spectroscopy*. New York: Interscience Publishers; 1966.
9. Skorb EV, Ustinovich EA, Kulak AI, Sviridov DV. Photocatalytic activity of TiO₂ : In₂O₃ nanocomposite films towards the degradation of arylmethane and azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008;193:97–102. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.06.012.
10. Shchukin DG, Sviridov DV. Photocatalytic processes in spatially confined micro- and nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2006;7:23–26. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2006.03.002.

Статья поступила в редакцию 10.01.2019.
Received by editorial board 10.01.2019.

УДК 666.227.8,666.11.01

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ ИОДИДА БАРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО Eu^{2+}

Т. А. СОЛОМАХА¹⁾, Е. Е. ТРУСОВА²⁾, Е. В. ТРЕТЬЯК¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13А, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложен оригинальный метод получения стеклокерамик на основе порошка иодида бария, активированного Eu^{2+} , исследованы их структурные и спектрально-люминесцентные свойства. По данным рентгенофазового анализа установлено, что стеклокерамики, содержащие $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BaI_2 , формируются при использовании в процессе синтеза 50 мас. % исходного порошка иодида. Подтверждена принципиальная возможность применения стеклокерамик для предупреждения контакта порошка иодида с парами воды.

Ключевые слова: люминесценция; Eu^{2+} ; стеклокерамика; иодид бария.

Благодарность. Авторы выражают благодарность финансовой поддержке Белорусской государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (договор № 1.2.03).

PREPARATION AND STUDY OF THE LUMINESCENT GLASS-CERAMICS BASED ON BARIUM IODIDE ACTIVATED WITH Eu^{2+}

T. A. SALAMAKHA^a, E. E. TRUSOVA^b, Y. U. TRATSIAK^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State Technological University, 13A Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: T. A. Salamakha (solomakha.tanja@gmail.com)

In this paper an original method for obtaining glass-ceramics based on barium iodide powder activated with Eu^{2+} is proposed, their structural and spectral-luminescent properties are investigated. X-ray diffraction analysis has evidenced

Образец цитирования:

Соломаха ТА, Трусова ЕЕ, Третьяк ЕВ. Получение и исследование люминесцентных стеклокерамик на основе иодида бария, активированного Eu^{2+} . Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2019;1:38–44.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-38-44>

For citation:

Salamakha TA, Trusova EE, Tratsiak YU. Preparation and study of the luminescent glass-ceramics based on barium iodide activated with Eu^{2+} . Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2019;1:38–44. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-38-44>

Авторы:

Татьяна Александровна Соломаха – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Екатерина Евгеньевна Трусова – кандидат технических наук; научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики факультета химической технологии и техники.
Евгений Владимирович Третьяк – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Tatsiana A. Salamakha, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
solomakha.tanja@gmail.com
Ekaterina E. Trusova, PhD (engineering); researcher at the department of glass and ceramic technology, faculty of chemical technology and engineering.
trusovakaterina@mail.ru
Yauhen U. Tratsiak, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.
slon.zhenya@gmail.com

that glass-ceramics containing $BaI_2 \cdot 2H_2O$ and BaI_2 are formed when 50 mas. % of the starting iodide powder is used in the synthesis process. The possibility of using glass-ceramics for preventing the contact of iodide powder with water vapor has been confirmed.

Key words: luminescence; Eu^{2+} ; glass-ceramics; barium iodide.

Acknowledgements. Authors gratefully acknowledge the financial support of the Belarusian State Program of Scientific Research «Photonics, opto- and microelectronics» (contract No. 1.2.03).

Введение

Светоизлучающие диоды белого цвета свечения (белые светодиоды) являются перспективными источниками света благодаря своей экологичности и меньшему потреблению энергии по сравнению с лампами накаливания и люминесцентными лампами. Также неоспоримые преимущества белых светодиодов – длительный срок службы, высокие светоотдача и яркость, термическая устойчивость, небольшой размер [1; 2]. Для получения белого светодиода могут быть применены два подхода: первый включает в себя комбинацию синего светодиода с люминофором желтого цвета свечения, например $YAG : Ce$; второй – использование УФ-чипа с тремя люминофорами красного, зеленого и синего цветов свечения, объединенных в одном корпусе [3; 4]. В качестве люминофора синего цвета свечения могут быть использованы соединения, активированные ионами европия [5]. Длина волны излучения Eu^{2+} лежит в диапазоне от фиолетовой до красной области. Люминесценция Eu^{2+} обусловлена $5d - 4f$ -переходом, являющимся чувствительным к кристаллическому окружению [6]. Таким образом, варьируя состав матрицы, можно управлять положением полосы люминесценции Eu^{2+} , сдвигая ее в синюю область, что позволяет сделать соединения, активированные ионами европия, перспективными для применения в качестве люминофоров синего цвета свечения в белых светодиодах. Выбор в роли матрицы для Eu^{2+} иодида бария (BaI_2) имеет следующие преимущества: низкую стоимость (30 долл./кг), умеренную плотность ($\sim 5,1$ г/см³), термическую устойчивость ($T_{пл} = 711$ °С), возможность стабилизировать ионы европия в состоянии $2+$. К недостаткам можно отнести высокую гигроскопичность, что не позволяет использовать его в форме порошка в качестве конечного продукта. Получение на основе иодида бария, активированного Eu^{2+} , стеклокерамических материалов дает возможность нивелировать данный недостаток [7].

В соответствии с вышесказанным целью настоящего исследования являлась разработка метода синтеза стеклокерамики на основе иодида бария, активированного Eu^{2+} , изучение ее структурных и спектрально-люминесцентных свойств. Для получения стеклокерамик использован двухстадийный подход, в котором полученные на первой стадии частицы иодида бария вводили в стеклянную матрицу. Реализация такого подхода обусловлена трудностью выращивания частиц иодида бария непосредственно в стеклянной матрице.

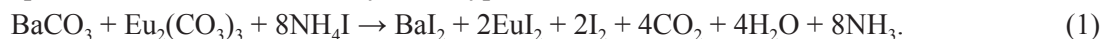
Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали $Ba(NO_3)_2$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, NH_4HCO_3 , NH_4I , $BaCO_3$ и H_3BO_3 . Чистота всех реактивов была не ниже «ч. д. а.». Порошки $BaI_2 : Eu^{2+}$ получали с помощью двухстадийного метода, описанного ранее [8]: первая стадия включала в себя синтез $BaCO_3 : Eu^{3+}$, из которого получали $BaI_2 : Eu^{2+}$ на второй стадии.

Синтез прекурсора. Порошок $BaCO_3 : Eu^{3+}$ получали методом обратного осаждения. Необходимое количество 0,1 моль/л раствора $Eu(NO_3)_3$ добавляли к 0,2 моль/л раствору $Ba(NO_3)_2$. $Eu(NO_3)_3$ добавляли из расчета замещения 5 ат. % Ba^{2+} на Eu^{3+} . Полученную смесь нитратов приливали по каплям к 1,2 моль/л раствору NH_4HCO_3 при постоянном перемешивании. Полученный осадок $BaCO_3 : Eu^{3+}$ отделяли центрифугированием, промывали два раза дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение 12 ч при 80 °С.

Синтез иодида бария. Смесь порошков $BaCO_3 : Eu^{3+}$ и NH_4I , взятых в стехиометрическом соотношении, измельчали в агатовой ступке и переносили в кварцевую лодочку, которую помещали в кварцевую трубку, и пропускали аргон в течение 10 мин. Затем трубку выдерживали 30 мин в трубчатой печи, предварительно нагретой до 400 °С. После этого образец охлаждали до комнатной температуры. Прогрев и охлаждение проводили в непрерывном токе аргона. Полученный светло-серый порошок помещали в герметичный светонепроницаемый контейнер. Образец обозначали как BaI_2 .

Суммарный процесс можно описать следующим уравнением:



Синтез легкоплавкого стекла. Для получения стеклянной матрицы состава 60 мас. % BaO и 40 мас. % V_2O_5 в качестве исходных реагентов использовали $BaCO_3$ и H_3BO_3 . H_3BO_3 брали с 15 % избытком. Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях в электрической печи при 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Выработку стекол осуществляли путем отливки расплава на металлическую пластину. Полученные стекла были прозрачными и бесцветными.

Синтез стеклокерамики. Смесь порошка BaI_2 и тонкоизмельченного стекла BaO– V_2O_5 , взятых в массовом соотношении 0; 5; 10; 25 и 50 мас. % BaI_2 , в кварцевой лодочке помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали аргон в течение 10 мин. После этого трубку помещали в трубчатую печь, предварительно нагретую до 200 °С, и выдерживали в течение 15 мин для удаления влаги, затем прогревали еще 15 мин при 900 °С. После синтеза образцы стеклокерамик извлекали из трубки и быстро охлаждали на воздухе. Обозначения образцов в зависимости от содержания порошка BaI_2 (мас. %):

№ образца	BaI_2 , мас. %
Образец 1	0
Образец 2	5
Образец 3	10
Образец 4	25
Образец 5	50

Рентгенограммы исследуемых порошков и стеклокерамики записывали на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean (Нидерланды) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в диапазоне 10–70 для 2θ . Чтобы предотвратить контакт образца иодида бария с парами воды из воздуха, его помещали в держатель между двумя полиэтиленовыми пленками, которые на рентгенограмме проявляются рефлексами с максимумами при 2θ 21,5° и 23,8°. Обработку полученных рентгенограмм с последующим расчетом параметров элементарной ячейки проводили в программах *WinPLOTR-2006* и *DICVOL06* пакета *FullPROF*.

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) порошков и стеклокерамики регистрировали на спектрофлуориметре FluoroMax-2 (Япония), исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Все СЛ и СВЛ записывали при температуре 298 К.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограмме образца BaI_2 (рис. 1) наблюдаются как рефлексы, характерные для BaI_2 (PDF № 73–1849), так и слабоинтенсивные – для $BaI_2 \cdot H_2O$ (PDF № 39–1300). Наличие на рентгенограммах рефлексов для кристаллогидрата может быть обусловлено взаимодействием образца с парами воды, выделяемыми в процессе синтеза (см. (1)), при перемещении его в контейнер. Слабоинтенсивные рефлексы для фазы $BaI_2 \cdot H_2O$, по сравнению с фазой BaI_2 , свидетельствуют о незначительном содержании ее в образце.

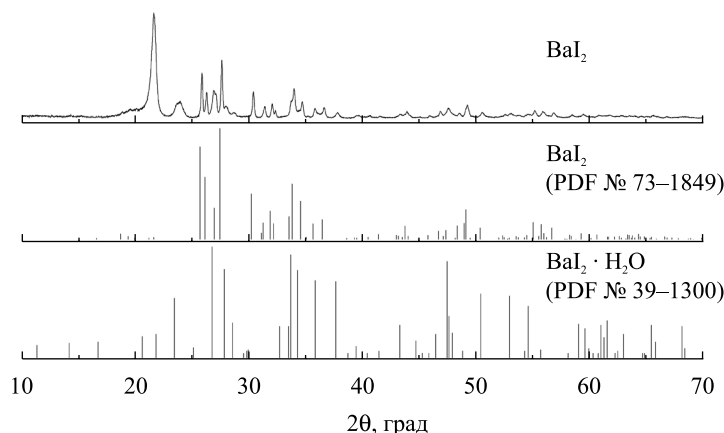


Рис. 1. Рентгенограмма порошка BaI_2 . Уширенные рефлексы с максимумами при 21,5° и 23,8° относятся к полиэтиленовой пленке

Fig. 1. XRD pattern of BaI_2 sample. Broaden reflections with maxima at 21.5° and 23.8° refers to polyethylene film

Расчетные значения параметров элементарной ячейки для BaI_2 (табл. 1) хорошо согласуются с табличными данными для BaI_2 (PDF № 73–1849). Ввиду незначительного содержания фазы $BaI_2 \cdot H_2O$ в образце расчет параметров элементарной ячейки для нее не производился.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки
синтезированного BaI_2

Table 1

Parameters of the cell unit
of the synthesized BaI_2 sample

Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Pmmm	10,685 1 (3)	8,912 8 (2)	5,300 7 (2)

Рентгенограммы образцов стеклокерамики с различным содержанием порошка BaI_2 представлены на рис. 2, а. Образцы 1–4 являются рентгеноаморфными, что, очевидно, связано с растворением частиц иодида бария стеклянной матрицей в процессе синтеза. Для образца 5 (рис. 2, б) на рентгенограмме наблюдаются рефлексы, характерные для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ (PDF № 31–0145) и для BaI_2 (PDF № 73–1849).

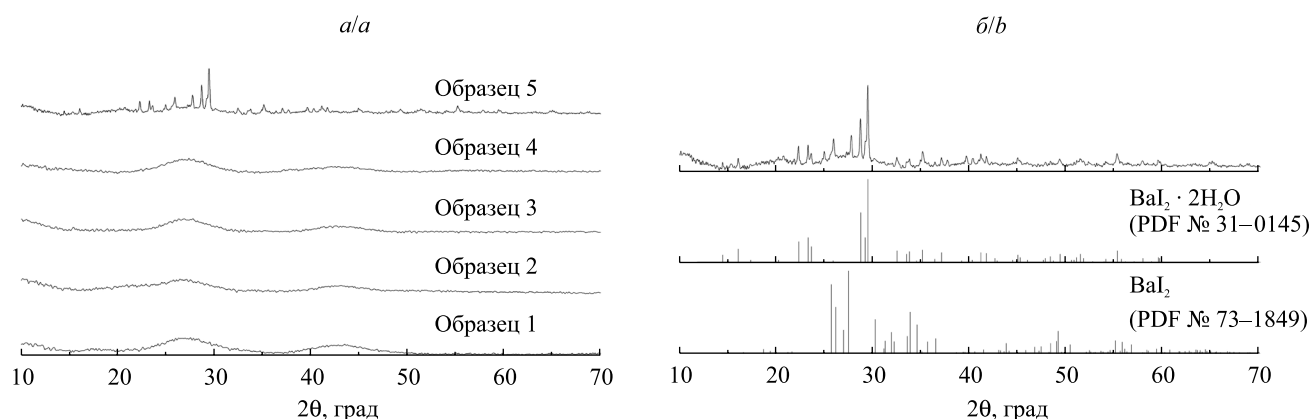


Рис. 2. Рентгенограммы образцов стеклокерамики с различным содержанием порошка BaI_2 (а) и образца стеклокерамики с содержанием порошка BaI_2 50 мас. % (б)

Fig. 2. XRD patterns of glass-ceramic samples with varying content of BaI_2 powder (a). XRD pattern of glass-ceramic sample with content of BaI_2 powder 50 wt. % (b)

Большая интенсивность рефлексов для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ указывает на доминирование этой фазы в образце. Данный эффект может быть обусловлен увеличением площади поверхности стеклокерамики при ее измельчении для подготовки к рентгенофазовому анализу, что приводит к гидратации частиц иодида бария парами воды из атмосферы. Тем не менее присутствие на рентгенограмме рефлексов, характерных для BaI_2 , указывает на возможность использования стеклокерамик для предупреждения контакта BaI_2 с парами воды.

Рассчитанные параметры элементарной ячейки согласуются с табличными данными для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ (PDF № 31–0145) и BaI_2 (PDF № 73–1849) (табл. 2).

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек синтезированного образца стеклокерамики
с содержанием порошка BaI_2 50 мас. %

Table 2

Parameters of the cell units of the synthesized glass-ceramic sample
with content of BaI_2 powder 50 wt. %

Соединение	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$
$BaI_2 \cdot 2H_2O$	P2/m	11,129 6 (176)	7,615 1 (4)	8,643 4 (4)	90,000 0	112,412 0 (97)	90,000 0
BaI_2	Pmmm	10,711 0 (5)	8,906 6 (6)	5,303 0 (3)	90,000 0	90,000 0	90,000 0

Как видно из табл. 2, значение параметров ячейки для BaI_2 отличается от таковых в порошке, что, вероятнее всего, связано со взаимодействием BaI_2 со стеклянной матрицей. Это может проявляться как диффузией Ba^{2+} в (из) структуры BaI_2 , так и диффузией Γ в стеклянную матрицу.

СЛ и СВЛ полученного образца BaI_2 представлены на рис. 3. Уширенная полоса СВЛ от 255 до 400 нм обусловлена переходом $Eu^{2+} 4f \rightarrow 5d$ [6].

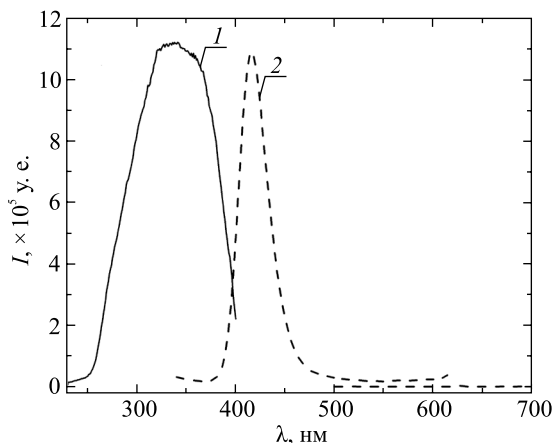


Рис. 3. СВЛ ($\lambda_{изл} = 415$ нм) (1) и СЛ ($\lambda_{возб} = 320$ нм (2) и $\lambda_{возб} = 393$ нм (3)) порошка $BaI_2 : Eu^{2+}$
 Fig. 3. PLE ($\lambda_{em} = 415$ нм) (1) and PL spectra ($\lambda_{ex} = 320$ нм (2) and $\lambda_{ex} = 393$ нм (3)) for the $BaI_2 : Eu^{2+}$ powder

Как видно из рис. 3, СЛ порошка $BaI_2 : Eu^{2+}$ представляет собой симметричную узкую полосу с максимумом при 415 нм. Данная полоса соответствует люминесценции Eu^{2+} в BaI_2 , который представляет собой доминирующую фазу в образце. Также на СК присутствует слабоинтенсивная полоса, характерная для Eu^{3+} , с максимумом при 625 нм, что свидетельствует о наличии незначительного количества Eu^{3+} в образце иодида бария [9; 10].

СВЛ образцов стеклокерамик (рис. 4, а) состоят из нескольких полос с максимумами при 320; 350; 370 и 393 нм, что указывает на распределение Eu^{2+} по нескольким излучающим центрам [6].

СЛ образцов стеклокерамик (рис. 4, б) носят сложный характер и состоят из неразрешенных при комнатной температуре полос с максимумами при 415; 460; 485 и 515 нм.

Известно, что положение полосы люминесценции Eu^{2+} зависит от его кристаллического окружения [11]. Так, полоса с максимумом при 415 нм является характерной для Eu^{2+} в структуре BaI_2 , что под-

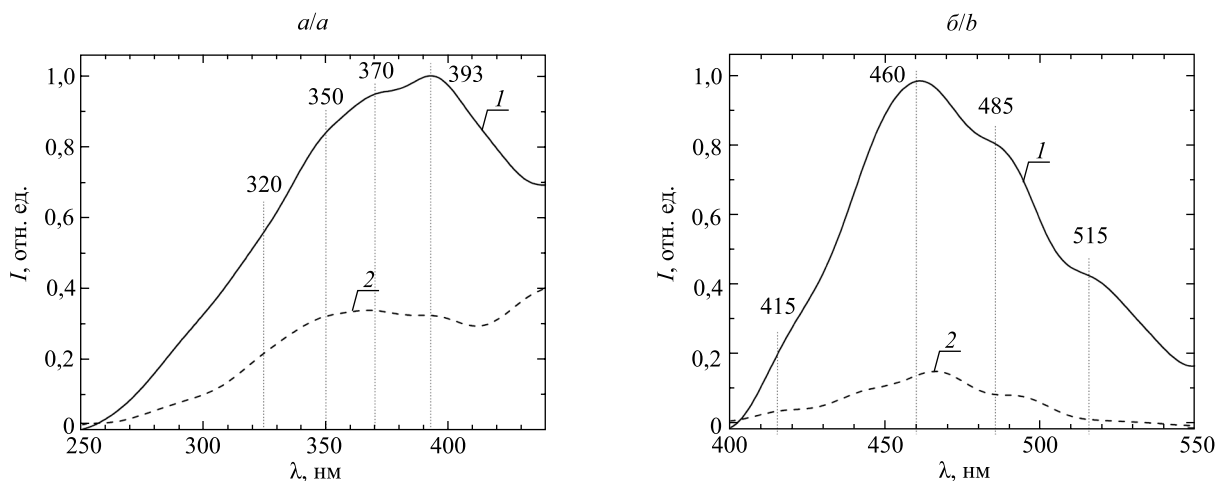


Рис. 4. СВЛ ($\lambda_{изл} = 465$ нм) (а) и СЛ ($\lambda_{возб} = 360$ нм) (б) образцов стеклокерамики с содержанием порошка $BaI_2 : Eu^{2+}$ 50 мас. % (1) и 25 мас. % (2)
 Fig. 4. PLE ($\lambda_{em} = 465$ нм) (а) and PL spectra ($\lambda_{ex} = 360$ нм) (б) for the samples of glass-ceramic with content of $BaI_2 : Eu^{2+}$ powder 50 wt. % (1) and 25 wt. % (2)

тверждается СЛ образца BaI_2 (см. рис. 3). Полосы люминесценции с максимумами при 485 и 515 нм, вероятнее всего, связаны с люминесценцией Eu^{2+} в структуре EuI_2 , формирующегося в процессе синтеза [12]. Отсутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных для EuI_2 (см. рис. 1 и 2), может быть следствием его малого содержания в образце. Возможная причина увеличения интенсивности полосы с максимумом при 485 нм – кислородные центры, образующиеся в результате гидролиза образцов как собственной кристаллизационной водой, так и водой, выделяющейся в процессе синтеза (1) [8; 13; 14]. Таким образом, полосу люминесценции с максимумом при 460 нм как наиболее интенсивную можно отнести к люминесценции Eu^{2+} в структуре $BaI_2 \cdot 2H_2O$.

Заключение

В работе предложен метод формирования стеклокерамик на основе порошка BaI_2 . Исследованы их структурные и СЛ-свойства. Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие в образце стеклокерамики соединений BaI_2 и $BaI_2 \cdot 2H_2O$. Большая интенсивность рефлексов для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ указывает на доминирование этой фазы в образце. В то же время сохранение рефлексов для BaI_2 свидетельствует о возможности использования стеклокерамик для предупреждения контакта порошка иодида бария, активированного Eu^{2+} , с парами воды. СЛ образцов стеклокерамики носят сложный характер и представлены набором полос с максимумами при 415; 460; 485 и 515 нм, которые связаны с переходами, соответствующими люминесценции Eu^{2+} в структуре BaI_2 , структуре $BaI_2 \cdot 2H_2O$ и структуре EuI_2 , и наличием кислородных центров.

Библиографические ссылки

1. Oh JH, Eo YJ, Yoon HC, Huh YD, Do YR. Evaluation of new color metrics: Guidelines for developing narrow-band red phosphors for WLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(36):8326–8348. DOI: 10.1039/c6tc02387h.
2. Sun CC, Chang YY, Yang TH, Chung T-Y, Chen C-C, Lee T-X. Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy. *Journal of Solid State Lighting*. 2014;1(1):19. DOI: 10.1186/s40539-014-0019-0.
3. Li G, Tian Y, Zhao Y, Lin J. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(23):8688–8713. DOI: 10.1039/c4cs00446a.
4. Peng Y, Guo X, Li R, et al. Thermally stable WLEDs with excellent luminous properties by screen-printing a patterned phosphor glass layer on a microstructured glass plate. *Applied Optics*. 2017;56(12):3270–3276. DOI: 10.1364/AO.56.003270.
5. Wu ZC, Liu J, Hou WG, Xu J. A new single-host white-light-emitting $BaSrMg(PO_4)_2$: Eu^{2+} phosphor for white-light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;498(2):139–142. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.136.
6. Biswas K, Sontakke AD, Sen R, Annapurna K. Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline BaF_2 embedded glass-ceramics and observation of $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(2):745–752. DOI: 10.1007/s10895-011-1010-4.
7. Greskovich C, Duclos S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science*. 1997;27(1):69–88. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
8. Salamakha T, Buryi M, Tratsiak Y. Effect of Eu-doping on optical, structural and morphological properties of $BaI_2 \cdot nH_2O$ powders. *Optical Materials*. 2018;78:352–359. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.02.044.
9. Tret'yak EV, Shevchenko GP, Solomakha TA, Korzhik MV. Effect of precursor morphology on the structural properties, optical absorption, and luminescence of BaI_2 : Eu^{2+} , Eu^{3+} . *Inorganic Materials*. 2017;53(3):307–312. DOI: 10.1134/S0020168517030116.
10. Luo Q, Qiao X, Fan X, Liu S. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40–41):4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
11. Danilkin MI, Belousov AP, Klimonskii SO, Kuznetsov VD, Lust AL, Nikiforov VN, et al. Formation of Eu^{2+} and Eu^{3+} centers in synthesis of CaF_2 : Eu luminophores. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007;74(6):858–865. DOI: 10.1007/s10812-007-0133-5.
12. Wang L, Wang S, Zhao X, Sun J. Stability, structure and fluorescence spectra of high-pressure-treated Eu^{2+} iodides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;225(1–2):174–177. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07029-6.
13. Pankratov V, Popov AI, Shirmane L, Kotlov A, Bizarri GA, Burger A, et al. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of SrI_2 and SrI_2 : Eu^{2+} . *Radiation Measurements*. 2013;56:13–17. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.02.022.
14. Vistovskyy VV, Zhyshkovych AV, Chornodolskyy YM, Myagkota OS, Gloskovskii A, Gektin AV, et al. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(19):1943061–1943067. DOI: 10.1063/1.4831953.

References

1. Oh JH, Eo YJ, Yoon HC, Huh YD, Do YR. Evaluation of new color metrics: Guidelines for developing narrow-band red phosphors for WLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(36):8326–8348. DOI: 10.1039/c6tc02387h.
2. Sun CC, Chang YY, Yang TH, Chung T-Y, Chen C-C, Lee T-X. Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy. *Journal of Solid State Lighting*. 2014;1(1):19. DOI: 10.1186/s40539-014-0019-0.
3. Li G, Tian Y, Zhao Y, Lin J. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(23):8688–8713. DOI: 10.1039/c4cs00446a.

4. Peng Y, Guo X, Li R, et al. Thermally stable WLEDs with excellent luminous properties by screen-printing a patterned phosphor glass layer on a microstructured glass plate. *Applied Optics*. 2017;56(12):3270–3276. DOI: 10.1364/AO.56.003270.
5. Wu ZC, Liu J, Hou WG, Xu J. A new single-host white-light-emitting BaSrMg(PO₄)₂ : Eu²⁺ phosphor for white-light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;498(2):139–142. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.136.
6. Biswas K, Sontakke AD, Sen R, Annapurna K. Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline BaF₂ embedded glass-ceramics and observation of Eu²⁺ → Eu³⁺ energy transfer. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(2):745–752. DOI: 10.1007/s10895-011-1010-4.
7. Greskovich C, Duclos S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science*. 1997;27(1):69–88. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
8. Salamakha T, Buryi M, Tratsiak Y. Effect of Eu-doping on optical, structural and morphological properties of BaI₂ · nH₂O powders. *Optical Materials*. 2018;78:352–359. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.02.044.
9. Tret'yak EV, Shevchenko GP, Solomakha TA, Korzhik MV. Effect of precursor morphology on the structural properties, optical absorption, and luminescence of BaI₂ : Eu²⁺, Eu³⁺. *Inorganic Materials*. 2017;53(3):307–312. DOI: 10.1134/S0020168517030116.
10. Luo Q, Qiao X, Fan X, Liu S. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40–41):4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
11. Danilkin MI, Belousov AP, Klimonskii SO, Kuznetsov VD, Lust AL, Nikiforov VN, et al. Formation of Eu²⁺ and Eu³⁺ centers in synthesis of CaF₂ : Eu luminophores. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007;74(6):858–865. DOI: 10.1007/s10812-007-0133-5.
12. Wang L, Wang S, Zhao X, Sun J. Stability, structure and fluorescence spectra of high-pressure-treated Eu²⁺ iodides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;225(1–2):174–177. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07029-6.
13. Pankratov V, Popov AI, Shirmane L, Kotlov A, Bizarri GA, Burger A, et al. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of SrI₂ and SrI₂ : Eu²⁺. *Radiation Measurements*. 2013;56:13–17. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.02.022.
14. Vistovskyy VV, Zhyshkovich AV, Chornodolskyy YM, Myagkota OS, Gloskovskii A, Gektin AV, et al. Self-trapped excitation and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(19):1943061–1943067. DOI: 10.1063/1.4831953.

Статья поступила в редакцию 11.01.2019.
Received by editorial board 11.01.2019.

УДК 541.64:547.796.1

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА СИНТЕЗА МЕТИЛИРОВАННОГО ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА

О. С. ЩЕРБАКОВА¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ²⁾, А. В. ЗУРАЕВ²⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ³⁾

¹⁾Средняя школа № 180, ул. Радужная, 8/3, 220020, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведена оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола и показано, что процесс его получения как при использовании в качестве исходного сырья гомополимера акрилонитрила, так и промышленно выпускаемого его сополимера с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокилотой может быть осуществлен аппаратурно одностадийно без промежуточного выделения поли-5-винилтетразола. При этом необходимый продукт по составу, структуре и свойствам идентичен таковому, полученному с использованием двухстадийного процесса. Возможность отказа от промежуточного выделения поли-5-винилтетразола позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для получения метилированного поли-5-винилтетразола диметилформамида, исключить из процесса использование раствора HCl, а также существенно уменьшить временные и энергетические затраты на проведение процесса.

Ключевые слова: поли-5-винилтетразол метилированный; аппаратурно одностадийный метод синтеза.

OPTIMIZATION OF THE METHOD FOR SYNTHESIS OF METHYLATED POLY-5-VINYLTETRAZOLE

O. S. SCHERBAKOVA^a, Yu. V. GRIGORIEV^b, A. V. ZURAEV^b, I. M. GRIGORIEVA^b, O. A. IVASHKEVICH^c

^aSecondary school No. 180, 8/3 Viasiolkavaja Street, Minsk 220020, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^cBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Zuraev (zuraev@bsu.by)

Optimization of the method for the synthesis of methylated poly-5-vinyltetrazole was carried out and it was shown that the process of its preparation, both with the homopolymer acrylonitrile and the commercially available copolymer

Образец цитирования:

Щербакова ОС, Григорьев ЮВ, Зураев АВ, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;1:45–50. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-45-50>

For citation:

Scherbakova OS, Grigoriev YuV, Zuraev AV, Grigorieva IM, Ivashkevich OA. Optimization of the method for synthesis of methylated poly-5-vinyltetrazole. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;1:45–50. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-45-50>

Авторы:

Ольга Сергеевна Щербакова – учитель.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Александр Викторович Зураев – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Olga S. Scherbakova, teacher.
kovalevich-olya91@mail.ru

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory of chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by

Alexander V. Zuraev, junior researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.
zuraev@bsu.by

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory of chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; first vice-rector.
ivashkevicho@bsu.by

with methyl acrylate and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, as starting materials, can be carried out in a single-step apparatus without intermediate release of poly-5-vinyltetrazole. At the same time, the resulting product is identical in composition, structure, and properties to that obtained using a two-stage process. Ability to refuse intermediate release of poly-5-vinyltetrazole allows to reduce the amount of dimethylformamide required for the preparation of methylated poly-5-vinyltetrazole twice, exclude the use of HCl solution from the process, and significantly reduce the time and energy costs of the process.

Key words: poly-5-vinyltetrazole methylated; one-stage instrumental synthesis method.

Введение

Первые сведения о синтезе и свойствах тетразолсодержащих полимеров появились около 50 лет назад [1], и с тех пор эти полимеры привлекают внимание исследователей-химиков как перспективные многоцелевые материалы [2–5]. Интерес к ним обусловлен наличием комплекса специфических свойств, в частности высокой энергетикой в сочетании с достаточной термостабильностью, значительным содержанием азота и совместимостью с широким кругом химических соединений различной природы. Поэтому тетразолсодержащие полимеры можно рассматривать как компоненты горючих и термически деструктурируемых систем различного назначения, в частности генераторов азота, композиций для вспенивания полимерных материалов и различных систем аварийного спасения. Следует, однако, отметить, что широкое практическое использование тетразолсодержащих полимеров сдерживается их труднодоступностью, связанной со сложностью и многостадийностью методов получения.

В настоящей работе приведены результаты исследований по оптимизации метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола (МПВТ) – одного из перспективных для практического использования тетразолсодержащих полимеров.

Материалы и методы исследования

Термогравиметрию (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) проводили с использованием термоанализатора NETZSCH STA 429 (Германия) в атмосфере азота (применялся корундовый тигель, скорость нагрева 10 °С/мин, масса навески 1–3 мг, температурный диапазон нагрева от 30 до 500 °С). Чувствительность ДСК-анализа 1 мкВт, погрешность измерения 2–3 %; чувствительность ТГ-анализа 0,1 мкг, погрешность измерения потери массы 1 мкг. Инфракрасные спектры регистрировали на фурье-ИК-спектрометре Thermo Nicolet Avatar 330 FT-IR (США) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹, число сканирований – 24.

Для синтетических и аналитических целей использовали реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.», при необходимости их дополнительно очищали по общепринятым методикам. Исходными для проведения тетразолирования являлись гомополимер акрилонитрила (ПАН) (молекулярная масса порядка 60 тыс. у. е.) и промышленно выпускаемый заводом «Полимир» ОАО «Нафтан» сополимер акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (93 : 6 : 1), используемый для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5» (молекулярная масса порядка 40 тыс. у. е.).

Приготовление азидирующего агента. 39 г (0,6 моль) азидата натрия и 32,1 г (0,6 моль) хлорида аммония нагревают в 300 мл диметилформамида при перемешивании на кипящей водяной бане в течение 3 ч, и реакционную смесь фильтруют горячей. Фильтрат (азидирующий агент), представляющий собой светло-желтую жидкость, из которой при хранении кристаллизуются игольчатые кристаллы азидата аммония, используют в дальнейшем для получения МПВТ. Азидирующий агент сохраняет свои свойства при хранении в герметично закрытой стеклянной посуде в течение 3 мес. Перед применением его нагревают до растворения твердой фазы и употребляют в виде раствора.

Синтез поли-(N-метил)-5-винилтетразола (МПВТ). Метод А. 26,5 г (0,5 моль) полиакрилонитрила растворяют в 450 мл диметилформамида, добавляют 300 мл азидирующего агента и нагревают в течение 2 ч при перемешивании до 110 °С. Через 0,5 ч после достижения этой температуры в реакционную смесь добавляют 110 мл дистиллированной воды тремя равными порциями с интервалом 10 мин. После этого продолжают перемешивание при 110–115 °С в течение 20 ч. По окончании процесса реакционную смесь охлаждают до 40 °С, медленно при перемешивании добавляют 48 мл (0,5 моль) диметилсульфата, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Не прекращая перемешивания, порциями добавляют 103,5 г (0,75 моль) сухого карбоната калия, затем в течение 20 мин – еще 48 мл (0,5 моль) диметилсульфата, и смесь перемешивают при 40 °С в течение 4,5 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры и осаждения твердой фазы раствор полимера декантируют, осаждают в 3,5 л изопропилового спирта, фильтруют и сушат на воздухе. Полученный «сырой» МПВТ растворяют в 400 мл хлороформа и осадок соли отделяют центрифугирова-

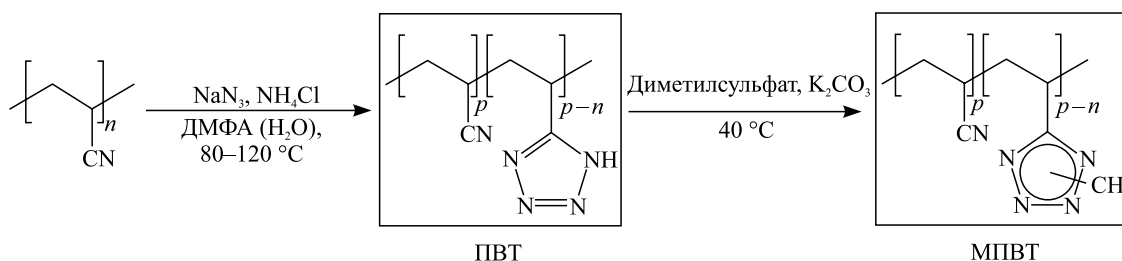
нием. Прозрачный раствор МПВТ осаждают в 3 л изопропилового спирта, полимер отфильтровывают, сушат в вакууме при 70 °С до постоянного веса. Получают 49,2 г (92 %) МПВТ со степенью тетразолирования ~95 % и степенью метилирования ~99 %.

Метод Б. К перемешиваемому раствору 0,12 моль (6,36 г) полиакрилонитрила в 130 мл диметилформамида при комнатной температуре добавляют 0,13 моль (8,58 г) NaN_3 и 0,13 моль (7,06 г) NH_4Cl . Реакционную смесь перемешивают при 80 °С в течение 2 ч, после чего температуру повышают до 100 °С, медленно в течение ~30 мин добавляют 25 мл H_2O и перемешивают при этой температуре 2 ч. Затем, не прекращая перемешивания, добавляют смесь 0,013 моль (0,845 г) NaN_3 и 0,013 моль (0,696 г) NH_4Cl , доводят температуру до 110 °С и перемешивают при этой температуре 2 ч, после чего добавляют еще 0,013 моль (0,845 г) NaN_3 и 0,013 моль (0,696 г) NH_4Cl , повышают температуру до 115–120 °С и перемешивают в течение 25 ч. По окончании процесса обратный холодильник заменяют на прямой, отгоняют из реакционной смеси 60–70 мл азеотропной смеси H_2O – диметилформамид, охлаждают до 40 °С и добавляют 0,03 моль (3,78 г) диметилсульфата с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Перемешивают 1 ч при 40 °С, добавляют, не прекращая перемешивания, 0,125 моль (17,25 г) предварительно измельченного K_2CO_3 и прикапывают 0,126 моль (15,12 г) диметилсульфата, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50 °С. Затем реакционную массу перемешивают 2 ч при 40 °С, фильтруют и фильтрат капельно осаждают в 1 л перемешиваемого изопропилового спирта. Выпавший в осадок полимер (МПВТ) отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл изопропилового спирта и сушат в вакууме при 70 °С. Высушенный полимер растворяют в 220 мл CHCl_3 , центрифугируют, и прозрачный центрифугат осаждают в 1 л перемешиваемого изопропилового спирта. Осажденный МПВТ отфильтровывают, промывают 10 мл изопропилового спирта и сушат при 70 °С в вакууме до постоянного веса. Получают 11,9 г (90 %) МПВТ со степенью тетразолирования ~95 % и степенью метилирования ~99 % в виде белого мелкодисперсного волокнистого порошка.

При использовании в качестве исходного сырья сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), применяемого для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5», процесс проводят аналогичным образом.

Результаты исследований и их обсуждение

Известен двухстадийный способ получения МПВТ [6], заключающийся в азидировании полиакрилонитрила (ПАН) и последующем метилировании образующегося поли-5-винилтетразола (ПВТ) диметилсульфатом в присутствии карбоната калия:



Данный способ предполагает обязательное выделение промежуточного ПВТ и его сушку. В связи с трудоемкостью этой стадии, а также необходимостью использования большого количества растворителей при промежуточном выделении ПВТ нами была исследована возможность одностадийного получения МПВТ путем непосредственного метилирования диметилсульфатом в присутствии K_2CO_3 в качестве конденсирующего агента реакционной смеси, образующейся при азидировании ПАН, т. е. без промежуточного выделения ПВТ.

В результате проведенных исследований обнаружено, что при добавлении к реакционной смеси, получаемой при азидировании ПАН, даже небольшого количества карбоната калия происходит осаждение полимера в виде вязкой массы, что делает протекание дальнейшей реакции метилирования невозможной. По результатам качественного и количественного анализа выпадающий при добавлении K_2CO_3 в осадок полимер представляет собой калиевую соль ПВТ.

Указанного выпадения в осадок не наблюдается в случае, если при синтезе ПВТ в реакционную смесь не добавлять воду, а реакционную смесь по окончании процесса азидирования разбавлять диметилформамидом не менее чем на 30 %. При этом выведения полимера из зоны реакции при добавлении карбоната калия не происходит, процесс метилирования протекает гладко, и в результате синтеза образуется МПВТ, идентичный по своим характеристикам полученному обычным двухстадийным путем. Это позволяет значительно упростить процедуру получения МПВТ, сократить время синтеза

и расход реагентов на выделение промежуточного ПВТ. Однако такой путь применим лишь для небольших (менее 1–2 г ПАН) лабораторных синтезов МПВТ. При проведении синтеза в больших объемах добавление воды при получении ПВТ является обязательным, поскольку эта мера предотвращает возможное выпадение в осадок полимерной массы и способствует увеличению степени тетразолирования ПАН, но, к сожалению, делает невозможным прямое метилирование реакционной массы из-за выпадения полимера в осадок при добавлении K_2CO_3 .

Поскольку при тетразолировании ПАН с использованием азидирующей смеси $NaN_3 - NH_4Cl$ образующийся ПВТ находится в реакционной смеси в виде аммониевой соли и теоретически может вступать в реакции алкилирования без использования дополнительного конденсирующего агента, в рамках настоящей работы была предпринята попытка синтеза МПВТ в одну стадию путем нагревания при 95–100 °С раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде с азидирующей смесью с одновременным добавлением диметилсульфата. В результате синтеза получен полимерный продукт, представляющий собой белый порошок, быстро горящий на воздухе и растворимый, как и ПВТ, только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Титрование полученных образцов полимера показало, что в этих условиях наряду с тетразолированием полиакрилонитрила одновременно протекает и метилирование образующегося ПВТ. Основываясь на том, что получаемый таким способом МПВТ растворим в диметилформамиде и диметилсульфоксиде и не растворим, а только набухает в хлороформе, а также на данных ЯМР-спектроскопии, можно сделать вывод, что в его структуре содержание звеньев, образованных в результате метилирования тетразольного цикла в положение 1, несколько выше, чем в МПВТ, получаемом в две стадии.

Аналогичный полимер, растворимый только в диметилформамиде и диметилсульфоксиде независимо от температуры проведения процесса (20 и 50 °С), образуется и при метилировании диметилсульфатом реакционной смеси азидирования полиакрилонитрила по окончании процесса тетразолирования.

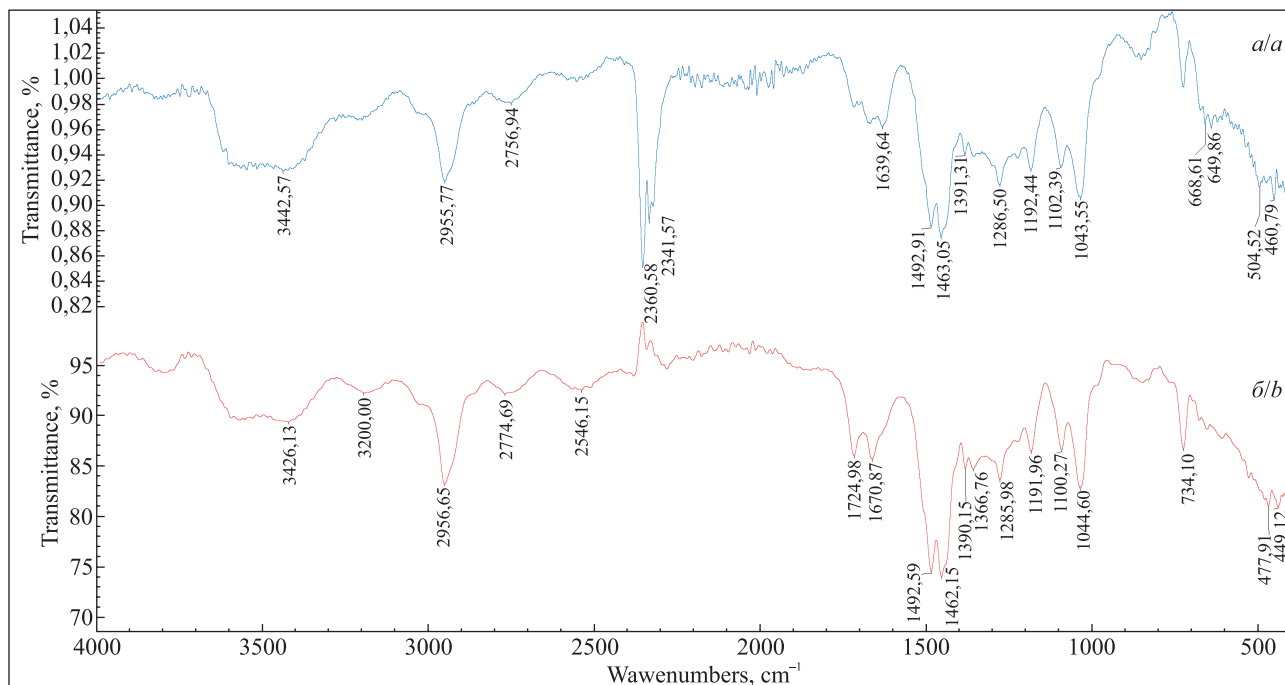
Следует отметить, что тест на растворимость МПВТ в хлороформе является удобным способом примерного определения соотношения N^1 - и N^2 -изомеров в составе полимера. Кроме того, растворимость получаемых образцов МПВТ в органических растворителях, в частности хлороформе, свидетельствует об оптимальном соотношении N^1 - и N^2 -изомеров в составе полимера, что напрямую связано с его растворимостью (совместимостью) в органических пластификаторах, совместно с которыми МПВТ, как правило, может использоваться.

Избежать выпадения полимера при добавлении K_2CO_3 к реакционной смеси после проведения азидирования ПАН можно также, используя для получения ПВТ не смесь сухих NaN_3 и NH_4Cl , а предварительно приготовленную азидирующую смесь и изменяя порядок добавления реагентов при метилировании реакционной смеси. Применение предварительно приготовленной азидирующей смеси дает возможность проводить синтез ПВТ в гомогенных условиях, добавлять в синтез относительно небольшое количество воды и получать реакционную смесь как раствор, в котором ПВТ содержится в виде аммониевой соли. Если такую смесь обработать затем небольшим количеством диметилсульфата, то в результате частичного метилирования ПВТ его свойства меняются таким образом, что последующее добавление K_2CO_3 уже не вызывает осаждения полимера. Дальнейшее метилирование после этой процедуры можно проводить обычным путем. В результате получают МПВТ, идентичный по своим спектральным и физико-химическим свойствам полимеру, получаемому в две стадии.

Несмотря на то что такой подход позволяет значительно упростить синтез МПВТ, проводить его аппаратно в одну стадию и исключить трудоемкую и нетехнологичную стадию выделения и сушки ПВТ, следует, однако, отметить несколько возрастающий при этом расход метилирующего агента, что, по-видимому, связано с присутствием воды в реакционной смеси и, соответственно, частичным гидролизом диметилсульфата. Так, для получения МПВТ с максимальной степенью метилирования требуется 60–70 % избыток диметилсульфата по отношению к стехиометрическому количеству.

Как следует из проведенных исследований, основным фактором, препятствующим нормальному протеканию стадии метилирования ПВТ, находящемуся в реакционной смеси после завершения стадии азидирования ПАН, является присутствие воды. Поэтому нами была изучена возможность осуществления аппаратно одностадийного процесса получения МПВТ, включающего стандартное получение ПВТ из полиакрилонитрила, отгонку воды из реакционной смеси после окончания процесса тетразолирования ПАН и дальнейшее метилирование реакционной смеси диметилсульфатом обычным путем. В результате был получен растворимый в хлороформе образец МПВТ, идентичный по своим спектральным (см. рисунок) и физико-химическим свойствам полимеру, изготавливаемому в две стадии. Отгонка воды из реакционной смеси может быть осуществлена как при атмосферном, так и при пониженном давлении.

По результатам термического анализа МПВТ, полученный без промежуточного выделения ПВТ, устойчив при нагревании до 250 °С, после чего начинает разлагаться с максимумами экзоэффектов при 287 и 378 °С, соответствующими, согласно [7], 2-метил- и 1-метилтетразольным фрагментам в составе МПВТ. Дальнейшее нагревание приводит к эндотермическому выгоранию образца. Аналогичным образом ведет себя при нагревании и образец МПВТ, изготовленный с помощью двухстадийного процесса.

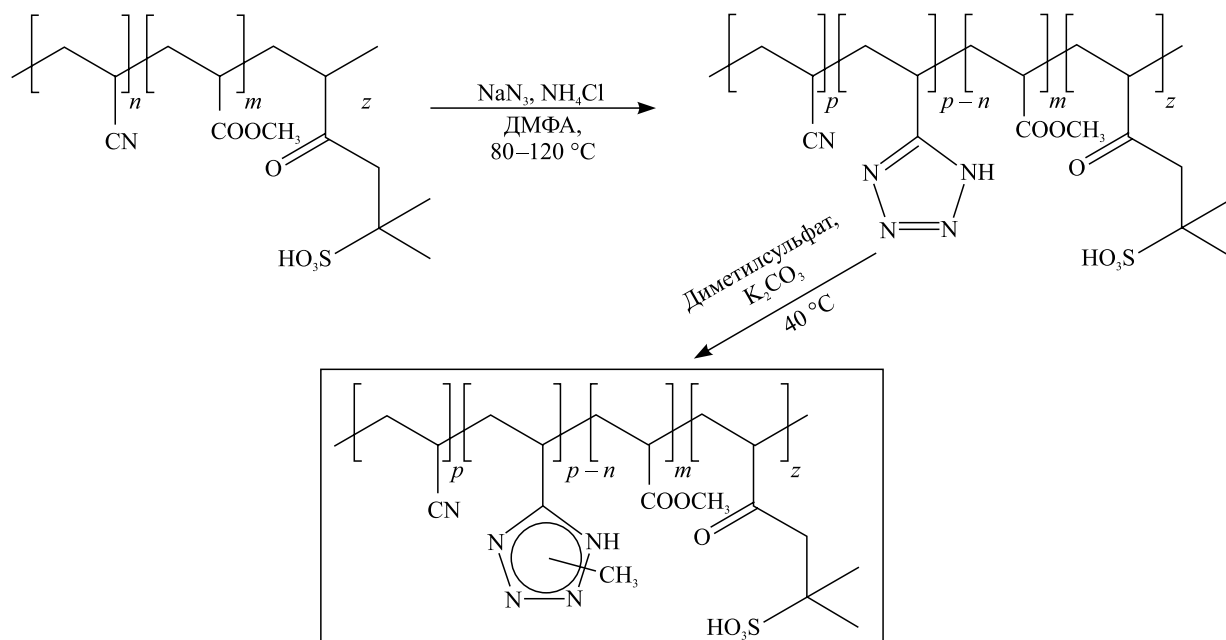


ИК-спектры образцов МПВТ, полученных одностадийным методом с отгонкой воды из реакционной смеси (без выделения ПВТ) (а) и в две стадии (с выделением ПВТ) (б)

IR spectra of MPVT samples, obtained by a single-stage method with the distillation of water from the reaction mixture (without isolation of PVT) (a) and by two stages (with isolation of PVT) (b)

Следует отметить, что общий вид кривых ТГ и ДСК для полученных при выполнении работы образцов МПВТ, нерастворимых в CHCl_3 , схож с кривыми для образцов МПВТ, растворимых в хлороформе, но отличается соотношением площадей экзопиков, соответствующих разложению 1-метил- и 2-метилтетразольных фрагментов в составе полимера.

Поскольку гомополимер акрилонитрила в промышленных масштабах не производится, что делает его относительно труднодоступным продуктом, в рамках настоящей работы изучена возможность использования описанных выше подходов к аппаратурно одностадийному синтезу МПВТ для получения тетразолсодержащего полимера путем азидирования доступного (выпускаемого заводом «Полимир» ОАО «Нафтан») сополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (93 : 6 : 1), использующегося для производства полиакрилонитрильного волокна «Нитрон Д-5»:



Установлено, что наличие в исходном полимере звеньев метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты не препятствует осуществлению аппаратурно одностадийного процесса его тетразолирования и последующего метилирования. При этом процесс образования полимера практически не отличается от такового для гомополимера акрилонитрила, а получаемый тетразолсодержащий сополимер по своим физико-химическим характеристикам, в частности растворимости, не отличается от образцов МПВТ, полученных из чистого полиакрилонитрила.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что процесс получения МПВТ как при использовании в качестве исходного сырья гомополимера акрилонитрила, так и промышленно выпускаемого его сополимера с метилакрилатом и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой может быть осуществлен без промежуточного выделения ПВТ. При этом требуемый продукт по составу, структуре и свойствам практически идентичен таковому, полученному с использованием двухстадийного процесса. Возможность отказа от промежуточного выделения ПВТ позволяет в два раза уменьшить количество необходимого для изготовления МПВТ диметилформамида, исключить из процесса использование раствора HCl, а также существенно уменьшить временные и энергетические затраты на проведение процесса.

Библиографические ссылки

1. Finnegan WG, Henry RA, Lake Ch, Sol S, inventors. *Polymers of substituted tetrazoles*. 3004959A. United States patent. 1959 September 30.
2. Гапоник ПН, Ивашкевич ОА. Тетразолсодержащие полимеры: синтез и свойства. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2013;1:3–29.
3. Кижняев ВН, Покатилов ФА, Верещагин ЛИ. Разветвленные тетразолсодержащие полимеры. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2007;49(1):36–44.
4. Кижняев ВН, Покатилов ФА, Верещагин ЛИ. Карбоцепные полимеры с оксадиазольными, триазольными и тетразольными циклами. *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2008;50(7):1296–1321.
5. Кижняев ВН, Покатилов ФА, Верещагин ЛИ, Крахоткина ЭА, Житов РГ, Голобокова ТВ, Верхозина ОН. Синтез и свойства тетразолсодержащих олигомеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2011;53(6):953–959.
6. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Chernavina NI, Lesnikovich AI, Sukhanov GT, Gareev GA. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole). *Makromolecular Materials and Engineering*. 1994;219:89–99.
7. Ивашкевич ОА, Гапоник ПН, Чернавина НИ, Лесникович АИ, Суханов ГТ, Шуйская ТН, Гареев ГА. Определение состава сополимеров 1-метил-5-винилтетразола и 2-метил-5-винилтетразола спектроскопическими и калориметрическими методами. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1991;33(4):275–279.

References

1. Finnegan WG, Henry RA, Lake Ch, Sol S, inventors. *Polymers of substituted tetrazoles*. 3004959A. United States patent. 1959 September 30.
2. Gaponik PN, Ivashkevich OA. Tetrazole-containing polymers: synthesis and properties. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2013;1:3–29. Russian.
3. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI. [Branched Tetrazole-Containing Polymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A*. 2007;49(1):36–44. Russian.
4. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI. Carbonchain polymers with oxodiazole, triazole and tetrazole cycles. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya C*. 2008;50(7):1296–1321. Russian.
5. Kizhnyayev VN, Pokatilov FA, Vereshchagin LI, Krakhotkina EA, Zhitov RG, Golobokova TV, Verkhosina ON. [Synthesis and properties of tetrazole-containing oligomers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 2011;53(6):953–959. Russian.
6. Gaponik PN, Ivashkevich OA, Chernavina NI, Lesnikovich AI, Sukhanov GT, Gareev GA. Polymers and copolymers based on vinyl tetrazoles. 2. Alkylation of poly(5-vinyl tetrazole). *Makromolecular Materials and Engineering*. 1994;219:89–99.
7. Ivashkevich OA, Gaponik PN, Chernavina NI, Lesnikovich AI, Sukhanov GT, Syiskaya TN, Gareev GA. [Determination of the composition of 1-methyl-5-vinyltetrazole and 2-methyl-5-vinyltetrazole copolymers by spectroscopic and calorimetric methods]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 1991;33(4):275–279. Russian.

Статья поступила в редколлегию 24.01.2019.
Received by editorial board 24.01.2019.

УДК 543.257.2

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ТРИФТОРАЦЕТОФЕНОНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В СИСТЕМЕ ГЕКСАН – ВОДА****Ю. В. МАТВЕЙЧУК¹⁾**¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Проведено УФ-спектрофотометрическое и хроматографическое исследование распределения и гидратации трифторацетофенона и ряда его производных: гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК), *n*-метилтрифторацетофенона (*n*-МТФАФ), 2,4-диметилтрифторацетофенона, 2,4,6-триметилтрифторацетофенона – в системе гексан – вода, которая моделирует поливинилхлоридную мембрану ионоселективных электродов. Трифторацетофенон обладает повышенной растворимостью в воде (коэффициент распределения *D* равен 415) по сравнению с указанными выше его производными (*D* в пределах 1360–2700). Заметно гидратация протекает для ГЭ *n*-ТФАБК, и особенно сильно в щелочной среде. Установлено, что *n*-МТФАФ и ГЭ *n*-ТФАБК образуют кристаллические гидраты.

Ключевые слова: трифторацетофенон; гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты; гидратация.

**INVESTIGATION OF HYDRATION AND DISTRIBUTION
OF TRIFLUOROACETOPHENONE AND ITS DERIVATIVES
IN HEXANE – AQUA SYSTEM****Yu. V. MATVEICHUK^a**^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

UV spectrophotometric and chromatographic study of the distribution and hydration of trifluoroacetophenone (TFAF) and some its derivatives (*p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester (TFABAHE), *p*-methyltrifluoroacetophenone (*p*-MTFAF), 2,4-dimethyltrifluoroacetophenone (DMTFAF), 2,4,6-trimethyltrifluoroacetophenone (TMTFAF)) in the hexane-water system, which models the polyvinyl chloride membrane of ion-selective electrodes was investigated. TFAF has a high solubility in water (distribution coefficient *D* is equal to 415) as compared with *p*-MTFAF, DMTFAF, TMTFAF and TFABAHE (*D* within 1360–2700). Hydration occurs most strongly to TFABAHE and is especially strong in alkaline medium. It is established that *p*-MTFAF and TFABAHE form a crystalline hydrates.

Key words: trifluoroacetophenone; *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester; hydration.

Образец цитирования:

Матвейчук ЮВ. Изучение гидратации и распределения трифторацетофенона и его производных в системе гексан – вода. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:51–58.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-51-58>

For citation:

Matveichuk YuV. Investigation of hydration and distribution of trifluoroacetophenone and its derivatives in hexane – aqua system. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:51–58. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-51-58>

Автор:

Юлия Владимировна Матвейчук – кандидат химических наук, доцент; докторант кафедры аналитической химии химического факультета.

Author:

Yulya V. Matveichuk, PhD (chemistry), docent; doctoral student at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.
yu_matveychuk@mail.ru

Введение

Известно, что аналитические характеристики ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к сульфат-, карбонат- и другим гидрофильным ионам, зависят не только от стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), но и от сольватирующей добавки – нейтрального переносчика (НП) [1–5].

При изготовлении мембран ИСЭ, обратимых к гидрофильным неорганическим и органическим анионам, в качестве НП широко используются производные трифторацетофенона (ТФАФ), главным образом для получения CO_3^{2-} -селективных электродов (СЭ). Введением НП в состав мембран достигается существенное улучшение селективности ИСЭ. Для мембран CO_3^{2-} -СЭ используются следующие производные ТФАФ: гептиловый (или гексиловый) эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК), *n*-бутилацетофенон, 4'-*N*-пропил-2,2,2-ТФАФ, 3-бromo-4-гексил-5-нитро-ТФАФ, 1,7-бис(4'-трифторацетофенил)-4-додecil-1,7-диоксо-2,6-диоксигептан, 1,2-бис(4-трифторацетилбензоилоксиметил)бензол, 2,7-диаза-1,8-бис(4'-трифторацетофенил)-2,7-ди(1''-гексил)-1,8-диоксооктан, *N,N'*-диоктил-3 α ,12 α -бис(4-трифторацетилбензил)-5 β -холан-24-амид и др. [6–8].

В работе [9] приведены результаты систематических исследований по влиянию природы заместителей в ТФАФ на характеристики ацетат- и карбонатселективных электродов. В качестве НП для SO_4^{2-} -СЭ (из числа производных ТФАФ) наиболее широко используется ГЭ *n*-ТФАБК [1–5].

Предыдущие исследования ограничивались разработкой именно ИСЭ, определением их аналитических характеристик, и практически не уделялось внимание вопросу гидратации ТФАФ и его производных. Однако было замечено [1; 10], что образование *гем*-диольной формы ГЭ *n*-ТФАБК приводит к ухудшению аналитических характеристик электродов, функционирующих как в кислой среде (SO_4^{2-} -СЭ), так и в щелочной (CO_3^{2-} -СЭ) за счет процессов, которые схематично представлены на рис. 1.

В данной работе проведено исследование гидратации ТФАФ и его производных, а также методами УФ-спектрометрии и хроматографии определены коэффициенты распределения ТФАФ и его производных в системе гексан – вода, которая упрощенно моделирует поведение поливинилхлоридных мембран, содержащих НП, при контакте с водными растворами.

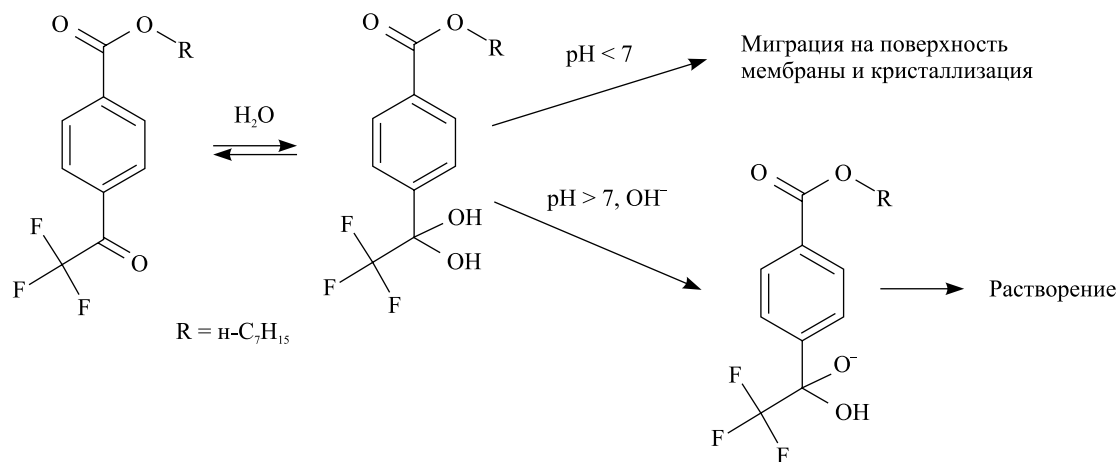


Рис. 1. Процессы, протекающие при эксплуатации электродов, содержащих ГЭ *n*-ТФАБК, в кислой и щелочной средах

Fig. 1. Processes occurring during electrodes exploitation containing TFABAHE in acidic and alkaline media

Материалы и методы

Используемые вещества: гексан «ч. д. а.», гидроксид натрия «ч. д. а.», серная кислота «х. ч.», ГЭ *n*-ТФАБК (синтезирован по методике из [10]), ТФАФ (99 %) (*Sigma-Aldrich*); *n*-метилтрифторацетофенон (*n*-МТФАФ), 2,4-диметилтрифторацетофенон (ДМТФАФ), 2,4,6-триметилтрифторацетофенон (ТМТФАФ) – синтезированы на кафедре аналитической химии БГУ.

Для всех НП записаны хроматограммы и обработаны с помощью прикладной программы для хромато-масс-спектрометра GCMS-QP 2010 (*Shimadzu*, Япония). В результате получены следующие массовые содержания основного вещества: 99,45 % ГЭ *n*-ТФАБК, 99,00 % ТФАФ, 92,56 % *n*-МТФАФ, 94,57 % ДМТФАФ, 90,52 % ТМТФАФ.

Спектры ЯМР ^1H гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК записывали на мультядерном фурье-ЯМР-спектрометре высокого разрешения AVANCE-500с с рабочей частотой 500 МГц (для ядер ^1H). Спектры регистрировались при температуре 293 К, в качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, внутренний стандарт – остаточный сигнал растворителя $\delta \text{CDCl}_3 - 7,26$ м. д. для ядер ^1H .

ИК-спектрометрический анализ кристаллических гидратов ГЭ *n*-ТФАБК и *n*-МТФАФ, негидратных форм ТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ проводили на ИК-фурье-спектрометре Bruker ALPNA с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения ATR Di в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 cm^{-1} . Запись спектров проводили через 4 cm^{-1} .

Для изучения распределения ГЭ *n*-ТФАБК, ТФАФ, *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ в системе гексан – вода хроматографическим методом готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы ($C_{\text{исх}}^{\text{орг. ф}}$) в гексане. Отбирали по 5 мл каждого раствора в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение 1 мин и оставляли до полного расслоения. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 4 мл гексана в целях концентрирования в 10 раз перешедших в водную фазу веществ. Коэффициент распределения *D* рассчитывали по формуле

$$D = \frac{C_{\text{исх}}^{\text{орг. ф}}}{C_{\text{вод. ф}}}$$

где $C_{\text{вод. ф}} = \frac{C_{\text{гексан. ф}}^{\text{режстр}}}{10}$ – концентрация ГЭ *n*-ТФАБК, ТФАФ, *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ, перешедшая в водную фазу.

Для изучения экстракции ГЭ *n*-ТФАБК, ТФАФ, *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ в системе гексан – вода методом УФ-спектрофотометрии готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы ($C_{\text{исх}}^{\text{орг. ф}}$) ТФАФ и его производных в гексане. Отбирали по 10 мл растворов в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение 1 мин и оставляли до полного расслаивания. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 8 мл гексана в целях концентрирования в 5 раз перешедших в водную фазу ТФАФ и его производных. Реэкстракция таковых гексаном проводилась для соблюдения одинаковых условий эксперимента, т. е. использования одного и того же растворителя. Оптическую плотность водной фазы рассчитывали по формуле

$$A_{\text{вод. ф}} = \frac{A_{\text{гексан}}^{\text{режстр}}}{5}$$

Экстракцию проводили из $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гексановых растворов в целях увеличения чувствительности определений. Так как $C_{\text{исх}}^{\text{орг. ф}}$ составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а УФ-спектр ТФАФ и его производных записывали для концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, то, чтобы значение оптической плотности не превышало 1,5, при расчете коэффициента распределения *D* необходимо умножение на 100:

$$D = \frac{A_{\text{исх}}^{\text{орг. ф}}}{A_{\text{вод. ф}}} \cdot 100.$$

Для изучения гидратации ГЭ *n*-ТФАБК, ТФАФ, *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ методом УФ-спектрофотометрии указанные в табл. 1 системы смешивали в мерных пробирках с шлифованными пробками и встряхивали несколько раз по 1 мин (общее время экстрагирования 30 мин). После расслаивания фотометрировали водную фазу. УФ-спектры записывали на спектрофотометре Solar PB 2201 в диапазоне длин волн от 220 до 400 нм (кювета 1 см).

Таблица 1

Изученные методом УФ-спектрофотометрии системы

Table 1

The systems studied by UV spectrophotometry method

Система	Среда
<i>Нейтральная</i>	
1	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 25 мл H_2O
<i>Кислая</i>	
2	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 0,5 мл 1 моль/л H_2SO_4 + 22 мл H_2O

Система	Среда
3	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 2,5 мл 1 моль/л H_2SO_4 + 20 мл H_2O
4	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 22,5 мл 1 моль/л H_2SO_4
<i>Щелочная</i>	
5	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 1 мл 1 моль/л NaOH + 21,5 мл H_2O
6	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 2,5 мл 1 моль/л NaOH + 20 мл H_2O
7	2,5 мл $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФАФ или его производных + 22,5 мл 1 моль/л NaOH

Результаты и их обсуждение

Исследование гидратации ГЭ *n*-ТФАБК, ТФАФ, *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ методом УФ-спектрофотометрии. Проведен предварительный эксперимент по изучению гидратации НП в времени. Записывали УФ-спектры водной фазы сразу после расслоения фаз, через 15; 30; 60 и 120 мин, через 1 и 2 сут. Установили (рис. 2 и 3), что основные изменения происходят в течение первых 30 мин, при увеличении времени экстракции положение максимумов и значение оптической плотности практически не изменяются (на 1–3 нм и 0,02–0,05 единиц соответственно).

Следует отметить, что за время экстракции (30 мин) не было обнаружено кристаллических гидратов ни *n*-МТФАФ, ни ГЭ *n*-ТФАБК. Их образование происходит при стоянии под слоем воды в течение 3–4 сут и 12–15 ч соответственно.

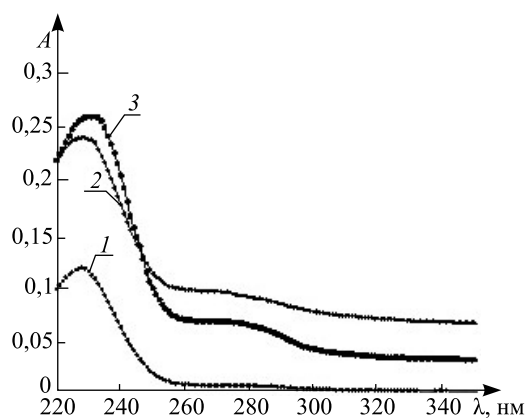


Рис. 2. УФ-спектры ГЭ *n*-ТФАБК (система 1 из табл. 1):
 1 – сразу после расслаивания фаз; 2 – через 30 мин после экстракции; 3 – через 2 ч после экстракции

Fig. 2. UV spectra TFABANE (system 1 from table 1):
 1 – immediately after separation; 2 – 30 min after extraction; 3 – 2 h after extraction

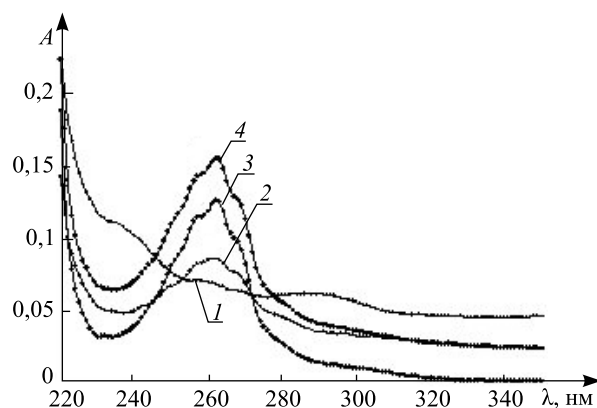


Рис. 3. УФ-спектры ТФАФ (система 1 из табл. 1):
 1 – сразу после расслаивания фаз; 2 – через 15 мин после экстракции;
 3 – через 30 мин после экстракции; 4 – через 1 сут после экстракции

Fig. 3. UV spectra TFAF (system 1 from table 1):
 1 – immediately after separation; 2 – 15 min after extraction; 3 – 30 min after extraction; 4 – 1 d after extraction

Согласно [11], гидратная форма ГЭ *n*-ТФАБК имеет в УФ-спектре полосу поглощения с максимумом при 231 нм, негидратная форма – при 261 нм. Также в работе [11] записаны УФ-спектры гидратной и негидратной форм 4-(*n*-додецилсульфонил)-1-ТФАФ с максимумами поглощения при 253 и 220 нм соответственно. Таким образом, из [11] следует, что гидратация производных ТФАФ приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения.

УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ и его производных из гексановых растворов щелочью, представлены на рис. 4, из которого видно, что *гем*-диольную (гидратную) форму образуют ТФАФ и ГЭ *n*-ТФАБК, для *n*-МТФАФ устанавливается равновесие между гидратной и негидратной формами, тогда как ДМТФАФ и ТМТФАФ не гидратируются даже при обработке 1 моль/л раствором NaOH. В нейтральной и кислой средах гидратация протекает только для ГЭ *n*-ТФАБК (рис. 5 и 6).

В целом гидратация *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ протекает слабо, что, видимо, обусловлено как стерическими препятствиями со стороны метильных групп приближению молекул воды к карбонильному углероду трифторацетильной группы, так и уменьшением кислотности карбонильного углерода.

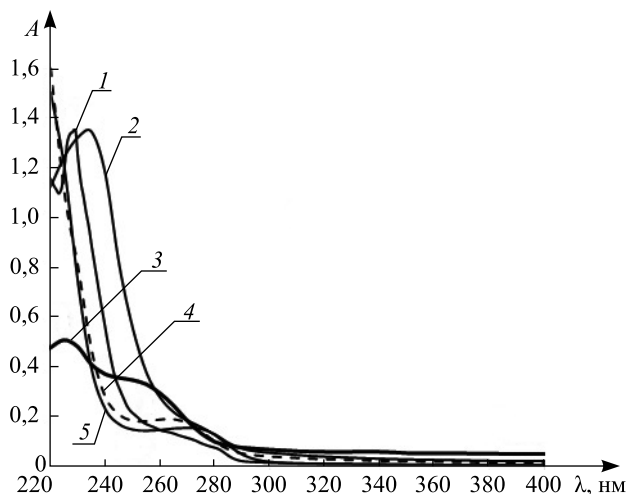


Рис. 4. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ и его производных из гексанового раствора 1 моль/л раствором NaOH: 1 – ГЭ *n*-ТФАБК; 2 – ТФАФ; 3 – *n*-МТФАФ; 4 – ДМТФАФ; 5 – ТМТФАФ

Fig. 4. UV spectra of aqueous phases obtained after extraction of TFAF and its derivatives from a hexane solution with 1 mol/L NaOH: 1 – TFABANE; 2 – TFAF; 3 – *p*-MTFAF; 4 – DMTFAF; 5 – TMTFAF

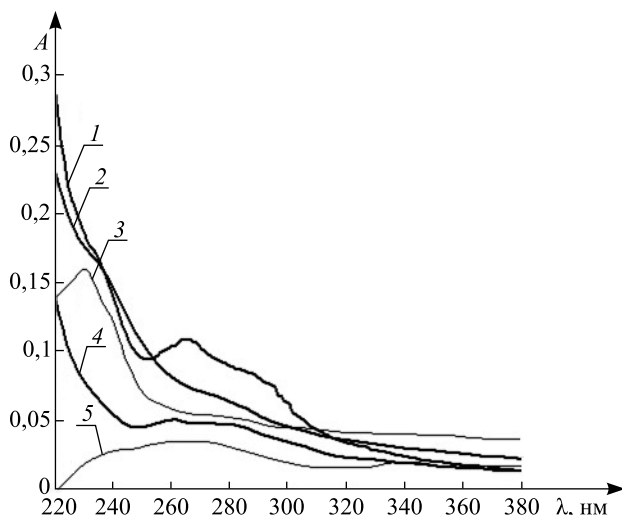


Рис. 5. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ и его производных из гексанового раствора 1 моль/л раствором H₂SO₄: 1 – ТФАФ; 2 – ДМТФАФ; 3 – ГЭ *n*-ТФАБК; 4 – ТМТФАФ; 5 – *n*-МТФАФ

Fig. 5. UV spectra of aqueous phases obtained after extraction of TFAF and its derivatives from a hexane solution with 1 mol/L H₂SO₄: 1 – TFAF; 2 – DMTFAF; 3 – TFABANE; 4 – TMTFAF; 5 – *p*-MTFAF

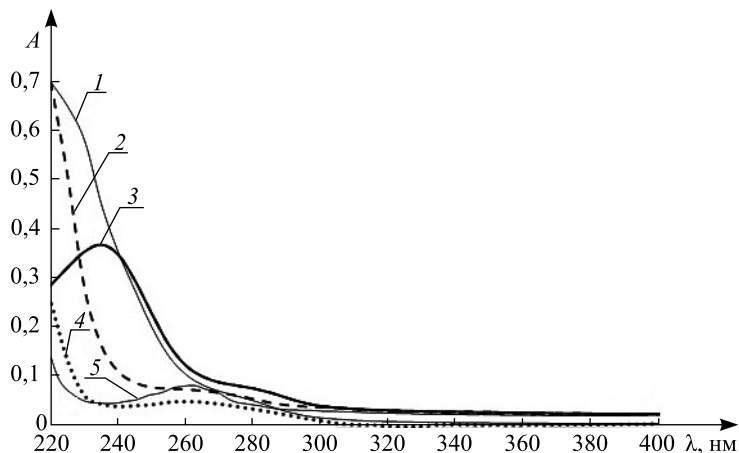


Рис. 6. УФ-спектры водных фаз ($\text{pH} \approx 6$), полученных после экстракции ТФАФ и его производных из гексанового раствора водой:

1 – ДМТФАФ; 2 – ТМТФАФ; 3 – ГЭ *n*-ТФАБК; 4 – *n*-МТФАФ; 5 – ТФАФ

Fig. 6. UV spectra of aqueous phases ($\text{pH} \approx 6$) obtained after extraction of TFAF and its derivatives from a hexane solution with water:

1 – DMTFAF; 2 – TMTFAF; 3 – TFABANE; 4 – *p*-MTFAF; 5 – TFAF

Таким образом, наиболее активно гидратируется ГЭ *n*-ТФАБК.

В ИК-спектрах негидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК (рис. 7, а) и *n*-МТФАФ (рис. 7, в) отмечаются интенсивные полосы 1720 и 1713 cm^{-1} соответственно, относящиеся к $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы [12]. В ИК-спектре гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК (рис. 7, б) наблюдается принципиальное отличие: появляется интенсивная полоса около 1690 cm^{-1} [12], относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы около 1720 cm^{-1} , что связано с превращением карбонильной группы в диольную группировку, а также полосы более 3100 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$. В спектре гидратной формы *n*-МТФАФ (рис. 7, г) также появляются полосы в области более 3100 cm^{-1} и существенно уменьшается интенсивность полосы 1713 cm^{-1} .

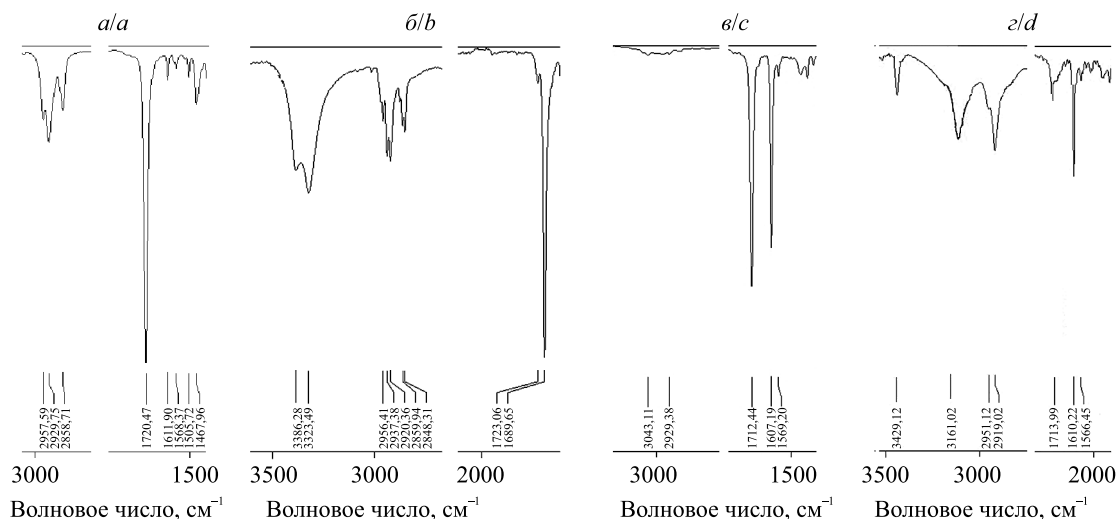


Рис. 7. ИК-спектры: а – ГЭ *n*-ТФАБК; б – гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК; в – *n*-МТФАФ; г – гидратной формы *n*-МТФАФ

Fig. 7. IR spectrum: а – TFABANE; б – hydrated form of TFABANE; в – *p*-MTFAF; г – hydrated form of *p*-MTFAF

Исследование гидратации ГЭ *n*-ТФАБК методом ЯМР ^1H -спектроскопии. Спектр ГЭ *n*-ТФАБК (δ , м. д.) (рис. 8, а): 0,86 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H, CH_3), 1,28 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 1,76 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4,33 (т, $J = 6,7$ Гц, 2H, OCH_2), 8,10 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, H_{ar}), 8,15 (д, $J = 8,5$ Гц, 2H, H_{ar}).

Спектр гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК (δ , м. д.) (рис. 8, б): 0,90 (т, $J = 6,9$ Гц, 3H, CH_3), 1,30 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$), 1,72 (м, 2H, OCH_2CH_2), 4,06 (с, 2H, *gem*-OH), 4,29 (т, $J = 6,7$ Гц, 2H, OCH_2), 7,75 (д, $J = \text{Гц}$, 2H, H_{ar}), 7,95 (д, $J = \text{Гц}$, 2H, H_{ar}).

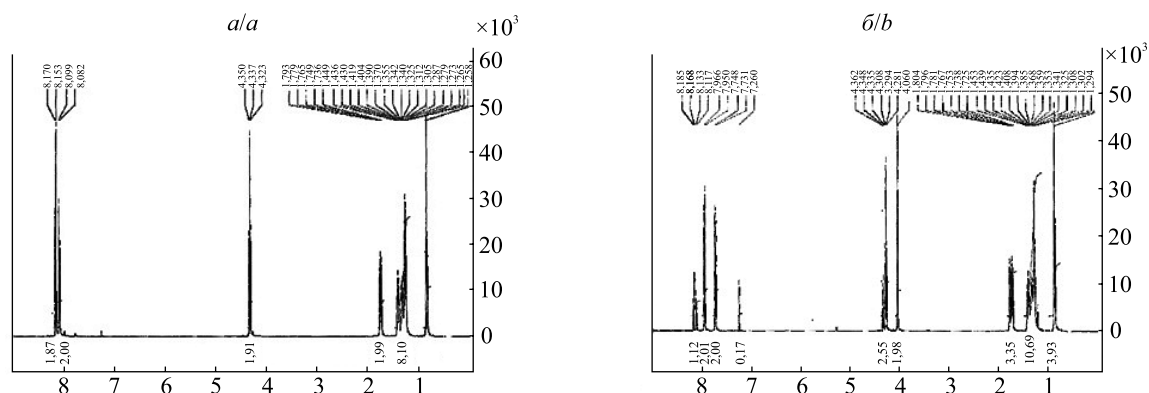


Рис. 8. Спектры ЯМР ^1H : а – ГЭ *n*-ТФАБК; б – гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК

Fig. 8. NMR ^1H spectrum: a – TFABANE; b – hydrated form of TFABANE

Спектр ЯМР ^1H гидратной формы ГЭ *n*-ТФАБК, наряду с сигналами основного соединения, содержит также сигналы негидратированного ГЭ *n*-ТФАБК в соотношении примерно 4 : 1, что указывает на существующее в растворе CDCl_3 равновесие между гидратной и негидратной формами.

Исследование распределения ТФАФ, *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ, ГЭ *n*-ТФАБК в системе гексан – вода методом УФ-спектрофотометрии и хроматографии. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты *D* распределения ТФАФ и его производных в системе гексан – вода, полученные методами УФ-спектрофотометрии и хроматографии

Table 2

The distribution coefficients *D* TFAF and its derivatives in hexane – water system obtained by UV spectrophotometry and chromatography methods

Вещество	Значение <i>D</i>	
	УФ-спектрометрия	Хроматография
ТФАФ	415	380
<i>n</i> -МТФАФ	1490	1600
ДМТФАФ	1360	1530
ТМТФАФ	2700	2460
ГЭ <i>n</i> -ТФАБК	1420	1760

Из полученных данных видно, что ТФАФ обладает достаточно высокой растворимостью в воде, что затрудняет его применение в качестве НП в мембранах ИСЭ. Значения *D* для *n*-МТФАФ и ДМТФАФ близки. ТМТФАФ имеет наибольшую величину *D*, видимо, из-за наличия у него трех метильных радикалов в бензольном кольце, которые уменьшают кислотность карбонильного углерода. Коэффициент распределения для ГЭ *n*-ТФАБК, несмотря на наличие в нем цепочки C_7 , сопоставим с таковыми для *n*-МТФАФ и ДМТФАФ, что, возможно, обусловлено присутствием гидрофильной карбонильной группы, которая хуже экстрагируется гексаном.

В [1; 10] приведены результаты ИК-спектрометрических и потенциометрических исследований изменения во времени аналитических характеристик SO_4^{2-} -СЭ, содержащих в мембранах ГЭ *n*-ТФАБК. Обнаружено, что переход сольватирующей добавки в гидратную форму коррелирует с ухудшением аналитических характеристик электродов, т. е. исключается сольватация сульфат-ионов гидроксильными группами гидратной формы. Более вероятным представляется вывод, что сольватация сульфат-ионов происходит за счет ион-дипольного взаимодействия с карбонильным углеродом ГЭ *n*-ТФАБК.

Заключение

Проведено систематическое исследование гидратации ТФАФ и ряда его производных. Для *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ она протекает слабо, что, видимо, обусловлено стерическими препятствиями со стороны метильных радикалов, а также уменьшением кислотности карбонильного угле-

рода. Для ТФАФ гидратация протекает заметно только в щелочной среде, тогда как для ГЭ *n*-ТФАБК – независимо от среды. Установлено, что *n*-МТФАФ и ГЭ *n*-ТФАБК образуют кристаллические гидраты. ТФАФ обладает повышенной растворимостью в воде ($D = 415$) по сравнению с *n*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ и ГЭ *n*-ТФАБК (D в пределах 1360–2700), что не позволяет рекомендовать его в качестве НП для изготовления мембран электродов.

Библиографические ссылки

1. Matveichuk Yu, Akayeu Ya, Rakhman'ko E. Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts. *Chemical Papers*. 2018;72(2):509–514. DOI: 10.1007/s11696-017-0294-5.
2. Lomako SV, Astapovich RI, Nozdrin-Plotnitskaya OV, Pavlova TE, Lei S, Nazarov VA, et al. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*. 2006;562(2):216–222. DOI: 10.1016/j.aca.2006.01.047.
3. Matveichuk Yu, Rakhman'ko E, Akayeu Ya, Stanishevskii D. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion. *Chemical Papers*. 2018;72(3):731–739. DOI: 10.1007/s11696-017-0320-7.
4. Егоров ВВ, Назаров ВА, Окаев ЕБ. Сульфатселективный электрод на основе ЧАС несимметричного строения и его применение в анализе биологических жидкостей (мочи). *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2005;3:9–14.
5. Егоров ВВ, Назаров ВА, Окаев ЕБ, Павлова ТЕ. Новый сульфатселективный электрод и его применение в анализе. *Журнал аналитической химии*. 2006;61(4):416–422. DOI: 10.1134/S1061934806040150.
6. Antonisse MMG, Reinhoudt DN. Potentiometric Anion Selective Sensors. *Electroanalysis*. 1999;11(14):1035–1048. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199910)11.
7. Makarychev-Mikhailov S, Legin A, Mortensen J, Levitchev S, Vlasov Yu. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone. *Analyst*. 2004;129(3):213–218. DOI: 10.1039/b310560a.
8. Shim JH, Jeong IS, Lee MH, Hong HP, On JH, Kim KS, et al. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers. *Talanta*. 2004;63(1):61–71. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.12.050.
9. Барт ТЯ, Караван ВС, Грекович АЛ, Ампилогова НА, Юринская ВЕ, Никифоров ВА. Применение кислот Льюиса в мембранах пленочных ионоселективных электродов. *Журнал аналитической химии*. 1990;45(7):1364–1371.
10. Матвейчук ЮВ, Рахманько ЕМ, Окаев ЕБ. *Ионоселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам*. Минск: БГУ; 2018. 239 с.
11. Wang K, Seiler K, Haug J-P, Lehmann B, West S, Hartman K, Simon W. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor. *Analytical Chemistry*. 1991;63(10):970–974. DOI: 10.1021/ac00010a007.
12. Stuart BH. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley; 2004. 244 p.

References

1. Matveichuk Yu, Akayeu Ya, Rakhman'ko E. Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts. *Chemical Papers*. 2018;72(2):509–514. DOI: 10.1007/s11696-017-0294-5.
2. Lomako SV, Astapovich RI, Nozdrin-Plotnitskaya OV, Pavlova TE, Lei S, Nazarov VA, et al. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*. 2006;562(2):216–222. DOI: 10.1016/j.aca.2006.01.047.
3. Matveichuk Yu, Rakhman'ko E, Akayeu Ya, Stanishevskii D. Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion. *Chemical Papers*. 2018;72(3):731–739. DOI: 10.1007/s11696-017-0320-7.
4. Egorov VV, Nazarov VA, Okaev EB. Sulfate selective electrode based on QAS of asymmetric structure and its application in analysis of biological liquids (urine). *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2005;3:9–14. Russian.
5. Egorov VV, Nazarov VA, Okaev EB, Pavlova TE. [New sulfate selective electrode and its application in analysis]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2006;61(4):416–422. DOI: 10.1134/S1061934806040150. Russian.
6. Antonisse MMG, Reinhoudt DN. Potentiometric Anion Selective Sensors. *Electroanalysis*. 1999;11(14):1035–1048. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4109(199910)11.
7. Makarychev-Mikhailov S, Legin A, Mortensen J, Levitchev S, Vlasov Yu. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone. *Analyst*. 2004;129(3):213–218. DOI: 10.1039/b310560a.
8. Shim JH, Jeong IS, Lee MH, Hong HP, On JH, Kim KS, et al. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers. *Talanta*. 2004;63(1):61–71. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.12.050.
9. Bart TYa, Karavan VS, Grekovich AL, Ampilogova NA, Yurinskaya VE, Nikiforov VA. [The use of Lewis acids in membranes of film ion-selective electrodes]. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1990;45(7):1364–1371. Russian.
10. Matveichuk YuV, Rakhman'ko EM, Okaev EB. *Ionoselektivnye elektrody na osnove vysshikh chetvertichnykh ammonievyykh solei, obratimye k dvukhzaryadnym neorganicheskim anionam* [Ion-selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts reversible to doubly charged inorganic anion]. Minsk: Belarusian State University; 2018. 239 p. Russian.
11. Wang K, Seiler K, Haug J-P, Lehmann B, West S, Hartman K, Simon W. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor. *Analytical Chemistry*. 1991;63(10):970–974. DOI: 10.1021/ac00010a007.
12. Stuart BH. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley; 2004. 244 p.

Статья поступила в редколлегию 26.11.2018.
Received by editorial board 26.11.2018.

УДК 543.054

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
ГЕРБИЦИДА ГАЛАУКСИФЕН-МЕТИЛА В ЯЧМЕНЕ И РАПСЕМ. Ф. ЗАЯЦ¹⁾, С. М. ЛЕЩЕВ²⁾¹⁾Институт защиты растений, ул. Мира, 2, 223011, агрогородок Прилуки, Минский р-н, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

На основании экспериментально определенных при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ констант (P) и коэффициентов (D) распределения подобраны оптимальные условия извлечения галаульфен-метила из зерна, соломы и зеленой массы ячменя; семян, масла и зеленой массы рапса. Также подобраны условия очистки экстрактов. На первой стадии для извлечения пестицида использовали ацетонитрил, подкисленный ацетонитрил или смесь воды и ацетонитрила. Обнаружено, что галаульфен-метил является слабогидрофобным веществом и проявляет в водных растворах свойства слабого основания. Для очистки экстрактов растительного материала были успешно использованы экстракционные системы гексан – 1 моль/л водный раствор соляной кислоты и гексан – 10 % водный раствор K_2HPO_4 (для нейтрализации кислоты и повышения константы извлечения за счет эффекта высаливания). В результате такой обработки получают достаточно чистые образцы, что позволяет определять остаточные количества галаульфен-метила с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием в ячмене и рапсе на максимально допустимом уровне или ниже.

Ключевые слова: жидкостная экстракция; галаульфен-метил; методика пробоподготовки; жидкостная хроматография; ячмень; рапс.

THE DEVELOPMENT OF METHODS FOR
THE DETERMINATION OF RESIDUES OF THE HERBICIDE
HALAUXIFEN-METHYL IN BARLEY AND RAPEM. F. ZAYATS^a, S. M. LESCHEV^b^aInstitute of Plant Protection, 2 Mira Street, Pryluki 223011, Minsk District, Belarus^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

Optimal conditions for the extraction of halauxifen-methyl from grain, straw and green mass of barley; seeds, oil and green mass of rape, as well as the conditions for the purification of extracts were selected on the basis of the distribution constants (P) and distribution coefficients (D) experimentally determined at a temperature of $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. At the first stage, acetonitrile, or acidified acetonitrile, or a mixture of water and acetonitrile were used to extract the pesticide. Halauxifen-methyl was found to be a weakly hydrophobic substance and it exhibits the properties of a weak base in aqueous

Образец цитирования:

Заяц МФ, Лещев СМ. Разработка методик определения остаточных количеств гербицида галаульфен-метила в ячмене и рапсе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;1:59–65.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-59-65>

For citation:

Zayats MF, Leschev SM. The development of methods for the determination of residues of the herbicide halauxifen-methyl in barley and rape. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;1:59–65. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-59-65>

Авторы:

Михаил Федорович Заяц – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории динамики пестицидов.

Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Mikhail F. Zayats, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of pesticide dynamics.

mikhail_zayats@tut.by

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

solutions. For the purification of plant material extracts hexane – 1 mol/L aqueous solution of hydrochloric acid and hexane – 10 % K_2HPO_4 aqueous solution were successfully used (to neutralize the acid and increase the extraction constant due to the salting out effect). The samples obtained after purification are sufficiently pure. So, the residual amounts of halauxifen-methyl can be determined by widespread liquid chromatography with diode array (ultraviolet) detection at the level, which is equal or lower to the maximum allowable content of herbicide in barley and rape.

Key words: solvent extraction; halauxifen-methyl; sample preparation method; liquid chromatography; barley; rape.

Введение

Одним из новых пестицидов, проходящих регистрационные испытания в Беларуси, является гербицид GF-3488, КЭ (5 г/л галауоксифен-метила (XDE-729 метил), 120 г/л клопиралида) фирмы *Дау Агро-Саенсес* (США). Ввиду отсутствия среди адаптированных в Беларуси методик определения остаточных количеств входящего в его состав галауоксифен-метила (рис. 1) необходимо было провести соответствующую процедуру.

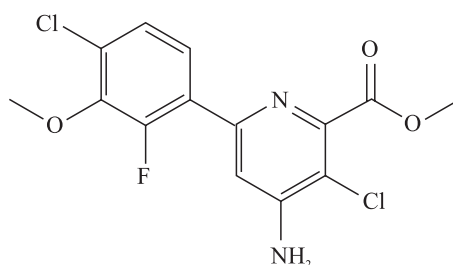


Рис. 1. Структурная формула галауоксифен-метила
Fig. 1. The structural formula of halauxifen-methyl

Галауоксифен-метил является термически нестабильным веществом и разлагается до достижения температуры кипения. Поэтому его определяют методом жидкостной хроматографии. Для упрощения пробоподготовки анализируемых образцов на содержание остаточных количеств галауоксифен-метила, а также для его надежной идентификации используют тандемный масс-спектрометрический детектор [1–3]. Такие приборы в Беларуси пока не нашли широкого распространения и часто применяются для решения специфических научных задач. Поэтому разработка простых методик пробоподготовки ячменя и рапса для определения остаточных количеств галауоксифен-метила на доступном хроматографическом оборудовании представляется актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовали аналитический стандарт галауоксифен-метила фирмы *Дау АгроСаенсес* с содержанием основного вещества 97,4 %, ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ, гексан «х. ч.», аммоний серноокислый «ч. д. а.», калий фосфорнокислый двухзамещенный 3-водный «х. ч.», кислоту соляную «х. ч.», кислоту ортофосфорную (85 %), кислоту хлорную «х. ч.» (66,1 %). Деионизированную воду получали с помощью системы подготовки воды Direct-Q 3 UV System (*Millipore*, США).

Условия хроматографирования. Анализ проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе HP 1100 (*Hewlett Packard*, Германия) с диодно-матричным детектором и программным обеспечением *HP ChemStation*. Хроматографическое разделение выполнялось на стальной колонке длиной 15 см и с внутренним диаметром 2,1 мм, заполненной фазой Kinetex® EVO C18 с размером частиц 2,6 мкм, пор – 100 Å.

Температура колонки 35 °С. Время анализа 35 мин.

Подвижная фаза № 1 для ВЭЖХ: 0,01 моль/л раствор фосфорной кислоты в деионизированной воде.

Подвижная фаза № 2 для ВЭЖХ: ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ.

Скорость потока элюента 0,12 мл/мин.

Элюирование проводилось в градиентном режиме. С момента ввода пробы до 9,0 мин объемное соотношение подвижных фаз № 1 и 2 составляло 45 : 55. Затем в течение 1,0 мин содержание подвижной фазы № 2 увеличивалось с 55 до 100 % и оставалось постоянным до 17,0 мин, потом уменьшалось до 55 % в течение 1,0 мин и далее оставалось постоянным.

Рабочая длина волны 250 нм.

Для построения градуировочного графика в инжектор хроматографа вводили по 20 мкл рабочего стандартного раствора галауксифен-метила с концентрациями 10,0; 5,00; 2,00; 0,500; 0,200; 0,100 и 0,0500 мкг/мл. Осуществляли не менее трех параллельных измерений и находили среднее значение площади хроматографического пика для каждой концентрации. Строили градуировочный график зависимости площадей хроматографических пиков от концентрации (мкг/мл) соединений в растворе.

Идентификацию галауксифен-метила проводили по сопоставлению времени удерживания пиков на хроматограмме с временем удерживания пиков стандартов.

Время выхода галауксифен-метила 6,6–7,0 мин.

При данных условиях линейный диапазон детектирования галауксифен-метила составлял 1,00–200 нг, что при объеме ввода пробы 20 мкл соответствует концентрации галауксифен-метила в анализируемом растворе 0,0500–10,0 мг/л. Коэффициенты детерминации градуировочных графиков R^2 были не менее 0,999.

Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Определение концентраций галауксифен-метила в воде, водно-ацетонитрильных растворах вплоть до концентрации ацетонитрила 40 об. % и $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л водном растворе HCl выполняли при непосредственном их вводе в хроматограф. Концентрацию галауксифен-метила в водно-ацетонитрильных растворах с содержанием ацетонитрила 60–95 об. % находили после предварительного разбавления водой в 2–10 раз. Определение концентраций галауксифен-метила в гексане, дихлорметане и ацетонитриле осуществлялось после предварительного выдувания растворителя в токе воздуха и растворения в смеси ацетонитрила и воды (45 : 55 по объему).

Определение констант и коэффициентов распределения галауксифен-метила в экстракционных системах гексан – вода, гексан – водно-ацетонитрильные растворы, гексан – ацетонитрил, дихлорметан – вода, гексан – $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л водный раствор HCl выполняли путем соотношения равновесных концентраций в обеих фазах.

Константы и коэффициенты распределения галауксифен-метила между гексаном и водными растворами HCl с концентрациями 0,100 и 1,00 моль/л, гексаном и 10 % водным раствором K_2HPO_4 , дихлорметаном и водными растворами HCl с концентрациями $1,00 \cdot 10^{-2}$; 0,100 и 1,00 моль/л рассчитывались по убыли концентрации пестицида из гексана и дихлорметана соответственно. При этом соотношение фаз подбиралось таким образом, чтобы убыль составляла не менее 30 %.

Относительные стандартные отклонения вычисленных констант распределения (P) не превышали 10 %, как и в случае экстракции других органических веществ [4].

Результаты исследований и их обсуждение

Из рис. 1 и 2, табл. 1 видно, что, несмотря на присутствие в молекуле сильнополярных групп, галауксифен-метил является гидрофобным пестицидом, что, по-видимому, обусловлено сильной делокализацией заряда между ароматическими кольцами молекулы и, как следствие, снижением роли сольватации полярных групп водными растворами.

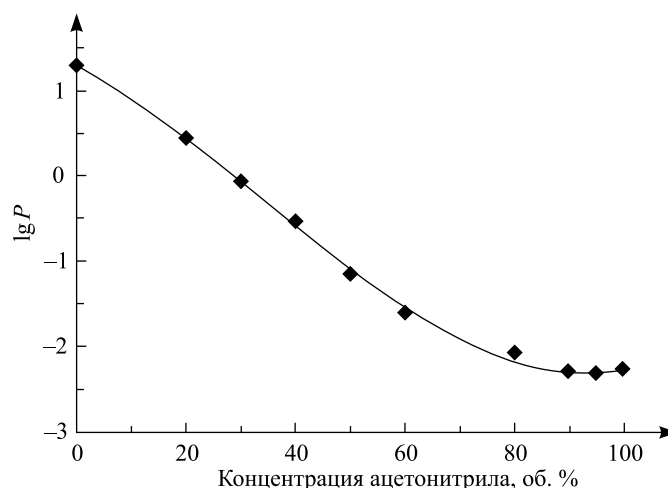


Рис. 2. Логарифмы констант (P) распределения галауксифен-метила между гексаном и водными растворами ацетонитрила

Fig. 2. Logarithms of the distribution constants (P) of halauxifen-methyl between hexane and aqueous solutions of acetonitrile

В то же время гидрофобность галауксифен-метила выражена довольно слабо, что не позволяет извлекать его из воды в гексан с концентрированием. Переход от воды к 10 % водному раствору K_2HPO_4 повышает логарифм константы распределения галауксифен-метила до 1,86, тем самым открывая возможность концентрирования и более полного извлечения пестицида в гексан. Очевидно, что повышение концентрации высаливателя способствует еще большему росту константы распределения галауксифен-метила. Однако отметим, что водные растворы такого сильного высаливателя, как карбонат калия, не подходят для этих целей. Причина тому – создаваемая солью сильнощелочная среда, в которой происходит гидролиз входящей в молекулу галауксифен-метила сложноэфирной группы.

Переход от системы гексан – вода к системе дихлорметан – вода, в которой инкременты полярных групп логарифмов констант распределения значительно больше [5–7], приводит к росту констант распределения галауксифен-метила.

Таблица 1

Логарифмы ($\lg D$) коэффициентов распределения галауксифен-метила между гексаном или дихлорметаном и водными растворами HCl с различными pH при 20 °C

Table 1

Logarithms ($\lg D$) of the distribution coefficients of halauxifen-methyl between hexane and aqueous solutions of HCl with different pH, and also between dichloromethane and aqueous solutions of HCl with different pH at 20 °C

pH водного раствора	Система	
	Гексан – HCl (вод.)	Дихлорметан – HCl (вод.)
0	–1,77	0,35
1	–0,68	1,46
2	0,28	2,37
Вода	1,29	3,42

Из данных табл. 1 следует, что галауксифен-метил является слабым основанием. При этом в системах гексан – водные растворы HCl и дихлорметан – водные растворы HCl в области pH от 2 до 0 наблюдается уменьшение $\lg D$ галауксифен-метила примерно на единицу со снижением значения pH на единицу, что находится в соответствии с закономерностью экстракции слабых оснований.

Следует учесть, что гексан, по сравнению с дихлорметаном, является более экологичным и селективным экстрагентом, позволяющим добиваться отделения на стадии очистки значительного количества матричных компонентов. Таким образом, галауксифен-метил водными растворами соляной кислоты предпочтительнее извлекать из гексана, а не из дихлорметана.

Из растительных матриц, исходя из полученных констант и коэффициентов распределения, галауксифен-метил достаточно эффективно извлекается ацетонитрилом или водно-ацетонитрильными смесями. Для облегчения последующего концентрирования упариванием на роторном вакуумном испарителе можно использовать свойство водных растворов ацетонитрила расслаиваться при добавлении неорганических солей, таких как хлорид натрия, сульфат аммония и др. [8; 9]. При растворении последнего с получением насыщенных растворов соли одновременно в присутствии гексана удается практически полностью отделить воду и предотвратить переход соли в ацетонитрильную фазу.

Что касается растительных масел, то следует учесть, что при переходе к ним от гексана вследствие значительной сольватации входящих в состав масел компонентов (моно-, ди- и триглицериды, карбоновые кислоты) извлечение пестицидов обычно сильно снижается в силу повышения коэффициентов распределения [5–7]. С учетом того что галауксифен-метил является слабым основанием, представляется перспективным использование подкисленных растворов ацетонитрила, позволяющих значительно снизить коэффициенты распределения пестицидов основной природы и, как следствие, повысить их степень извлечения по сравнению с ацетонитрилом без подкисления [6; 7]. Этот же подход годен и для извлечения галауксифен-метила из соломы ярового ячменя.

Для очистки экстрактов от гидрофобных компонентов можно использовать распределение в системе гексан – 1 моль/л водный раствор HCl, от гидрофильных компонентов – распределение в системе гексан – 10 % водный раствор K_2HPO_4 . При этом гидрофосфат калия, облегчающий переход между стадиями очистки, также пригоден для нейтрализации соляной кислоты. Гексановые экстракты после упаривания на роторном вакуумном растворителе перед хроматографическим анализом необходимо растворить в подвижной фазе и отфильтровать, используя подходящие шприцевые фильтры.

Пробоподготовка растительной продукции

Образец измельченной **зеленой массы ярового рапса либо зерна ярового ячменя** массой 10 г или **зеленой массы ярового ячменя** массой 5 г помещают в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, прибавляют 10 мл воды и 20 мл ацетонитрила. Пробирку интенсивно встряхивают 2 мин, добавляют 7 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 5 мл гексана и встряхивают еще 2 мин. Затем ее центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Из среднего ацетонитрильного слоя отбирают аликвоту 15 мл, переносят в грушевидную колбу на 50 мл и упаривают до ~0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а после выдувают досуха в токе воздуха.

К сухому остатку в грушевидной колбе на 50 мл добавляют 5 мл гексана и извлекают галауоксифен-метил двумя порциями 1 моль/л водным раствором HCl по 1 мл, интенсивно встряхивая грушевидную колбу в течение 2 мин.

Солянокислые экстракты объединяют в центрифужных пробирках с завинчивающейся крышкой объемом 15 мл, добавляют 5 мл 10 % водного раствора K_2HPO_4 и извлекают галауоксифен-метил двумя порциями гексана по 5 мл.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Образец измельченной **солоты ярового ячменя** массой 3 г помещают в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, прибавляют 40 мл ацетонитрила и 0,2 мл 66,1 % хлорной кислоты. Пробирку интенсивно встряхивают 2 мин. Ацетонитрильный экстракт фильтруют бумажным фильтром «синяя лента». Из фильтрата отбирают аликвоту 20 мл, переносят в грушевидную колбу на 50 мл и упаривают до ~1,0 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают в токе воздуха досуха (может остаться плохо выдуваемая жидкость объемом ~0,2 мл).

Грушевидную колбу на 50 мл с остатком после выдувания ополаскивают последовательно 2 и 1 мл 1 моль/л водного раствора HCl. Водную фазу объединяют, фильтруя через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм в центрифужную пробирку объемом 15 мл с завинчивающейся крышкой. Добавляют 6 мл 10 % водного раствора K_2HPO_4 и извлекают галауоксифен-метил двумя порциями гексана по 5 мл. Для лучшего расслоения фаз пробирки можно отцентрифугировать при 3000 об/мин в течение 3 мин.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,3 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Образец измельченных **семян озимого рапса** массой 10 г помещают в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл, добавляют 30 мл ацетонитрила и встряхивают 2 мин. Пробирку центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Аликвоту супернатанта объемом 20 мл переносят в остродонную 50-миллилитровую колбу и упаривают до масляного остатка на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С. К остатку добавляют 15 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, и перемешивают до растворения масла. Затем добавляют 3 мл свежеприготовленного 0,1 моль/л раствора хлорной кислоты в ацетонитриле (0,141 мл HClO_4 в 15 мл ацетонитрила) и встряхивают в течение 2 мин. Верхний гексановый слой отбрасывают, а нижний слой промывают 10 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, гексан отбрасывают. После к ацетонитрильному экстракту добавляют 3 мл 1 моль/л водного раствора HCl, и полученный раствор промывают 1 раз 2 мл гексана. Гексан отбрасывают. Затем к ацетонитрильному экстракту добавляют 15 мл 10 % водного раствора гидрофосфата калия. Пестициды экстрагируют дважды по 10 мл гексана.

При медленном расслоении фаз после экстракции на какой-либо стадии содержимое колбы переносят в центрифужную пробирку с завинчивающейся крышкой объемом 50 мл и центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тефлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

Образец **масла озимого рапса** массой 5 г помещают в центрифужную 50-миллилитровую пробирку с завинчивающейся крышкой, добавляют 15 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, и перемешивают до растворения масла. Затем добавляют 3 мл свежеприготовленного 0,1 моль/л раствора хлорной кислоты в ацетонитриле (0,141 мл HClO_4 в 15 мл ацетонитрила) и встряхивают 2 мин. Пробирку цен-

трифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин. Верхний гексановый слой отбрасывают, а нижний слой промывают 10 мл гексана, насыщенного ацетонитрилом, гексан отбрасывают. После этого к ацетонитрильному экстракту добавляют 3 мл 1 моль/л водного раствора HCl, и полученный раствор промывают 1 раз 2 мл гексана. Гексан отбрасывают. Затем к ацетонитрильному экстракту добавляют 15 мл 10 % водного раствора K₂HPO₄. Пестициды экстрагируют дважды по 10 мл гексана.

Для лучшего расслоения фаз каждый раз после экстракции пробирки центрифугируют в течение 5 мин при 3000 об/мин.

Гексановые экстракты объединяют в грушевидной колбе на 50 мл и упаривают до ~0,5 мл на роторном вакуумном испарителе при температуре 40 °С, а затем выдувают досуха в токе воздуха.

Сухой остаток растворяют в 1 мл смеси ацетонитрила и воды (55 : 45 по объему), пропускают через тefлоновый шприцевой фильтр с диаметром пор 0,2 мкм, и аликвоту 20 мкл вводят в хроматограф.

После очистки получают достаточно чистые образцы, что позволяет определять остаточные количества галауоксифен-метила на максимально допустимом уровне (МДУ) или ниже с помощью широко распространенной жидкостной хроматографии с диодно-матричным (ультрафиолетовым) детектированием (рис. 3, табл. 2).

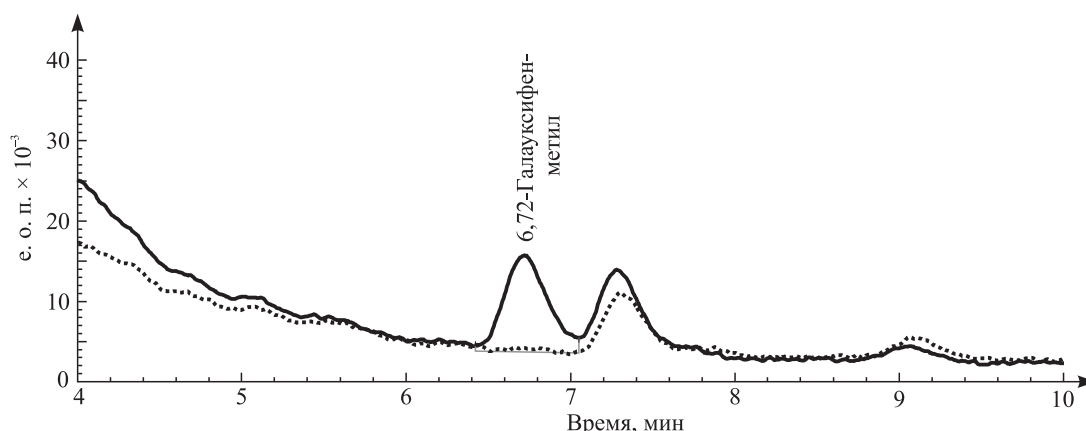


Рис. 3. Наложённые хроматограммы образцов зерна ячменя без добавки (пунктирная линия) и с добавкой 0,04 мг/кг галауоксифен-метила (сплошная линия), подготовленные по разработанной методике

Fig. 3. Overlaid chromatograms of barley grain samples without addition (dashed line) and with the addition of 0.04 mg/kg of halauxifen-methyl (solid line), prepared by the developed method

Таблица 2

Метрологические параметры разработанных методик определения галауоксифен-метила в растительной продукции

Table 2

Metrological parameters of the developed methods for determining of halauxifen-methyl in plant products

Анализируемый объект	Матрица	МДУ, мг/кг	Параметр ($P = 0,95, n = 6$)				
			Предел определения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение S , %	Доверительный интервал среднего, %
Ячмень	Зерно	0,02	0,02	0,02–0,40	78,2	3,7	± 3,0
	Солома	–	0,05	0,05–4,0	75,6	3,9	± 2,4*
	Зеленая масса	–	0,04	0,04–0,8	75,9	4,0	± 2,6*
Рапс	Семена	0,05	0,02	0,02–0,4	87,8	4,7	± 3,8
	Масло	–	0,04	0,04–0,8	77,4	4,0	± 3,2
	Зеленая масса	–	0,02	0,02–0,4	75,4	6,1	± 4,0*

* $n = 10$.

Таким образом, разработанные методики являются достаточно простыми, надежными, экспресс-ными (около 2 ч на 4 образца), довольно дешевыми, характеризуются хорошей точностью, повторяемостью результатов и низкими пределами определения, что позволяет находить галауоксифен-метил на МДУ или ниже в ячмене и рапсе [10].

Указанные методики были апробированы и успешно использованы в лаборатории динамики пестицидов Института защиты растений для анализа образцов ячменя и рапса на содержание остаточных количеств галауоксифен-метила после применения препарата GF-3488, КЭ (5 г/л галауоксифен-метила, 120 г/л клопиралида) на данных культурах.

Библиографические ссылки

1. Zhao H, Xu J, Dong F, Liu X, Wu Y, Wu X, Zheng Y. Simultaneous determination of three herbicides in wheat, wheat straw, and soil using a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with ultra high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2015;38(7):1164–1171. DOI: 10.1002/jssc.201401234.
2. Halauxifen-methyl [Internet]. [Cited 2018 November 1]. Available from: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/117501_48557785_der-fate_850.6100.pdf.
3. Mukherjee S, Goon A, Ghosh B, Kundu A, Chakrabarti K, Roy S, Bhattacharyya A. Persistence behaviour of a mixed formulation (florasulam 10 % + halauxifen methyl 10.4 % WG) in wheat. *Journal of Crop and Weed*. 2014;10(2):414–418.
4. Leschev SM. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. 2001;15:295–330.
5. Заяц МФ. Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов. *Весці Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. 2017; 1:57–65.
6. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography. *Analytical Chemistry Research*. 2015;3:37–45. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.11.004.
7. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. A novel method of determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography/mass spectrometry. *Food Additives & Contaminants. Part A*. 2016;33:1337–1345. DOI: 10.1080/19440049.2016.1209575.
8. Wen RZ, Yu MQ, Jiang L, Feng L, Deng W, Chen B. A Proton nuclear magnetic resonance (1 H NMR) investigation of NaCl-induced phase separation of acetonitrile-water mixtures. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2017;(8):657–667. DOI: 10.4236/ajac.2017.810048.
9. Valente IM, Gonçalves LM, Rodrigues JA. Another glimpse over the salting-out assisted liquid-liquid extraction in acetonitrile/water mixtures. *Journal of Chromatography A*. 2013;1308:58–62. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.08.014.
10. Plants. EU Pesticide Database. Search pesticide residues [Internet]. [Cited 2018 November 2]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.

References

1. Zhao H, Xu J, Dong F, Liu X, Wu Y, Wu X, Zheng Y. Simultaneous determination of three herbicides in wheat, wheat straw, and soil using a quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method with ultra high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*. 2015;38(7):1164–1171. DOI: 10.1002/jssc.201401234.
2. Halauxifen-methyl [Internet]. [Cited 2018 November 1]. Available from: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/117501_48557785_der-fate_850.6100.pdf.
3. Mukherjee S, Goon A, Ghosh B, Kundu A, Chakrabarti K, Roy S, Bhattacharyya A. Persistence behaviour of a mixed formulation (florasulam 10 % + halauxifen methyl 10.4 % WG) in wheat. *Journal of Crop and Weed*. 2014;10(2):414–418.
4. Leschev SM. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. 2001;15:295–330.
5. Zayats MF. Development of the extraction method of sample preparation for determination of neonicotinoid insecticide residues in vegetable oils. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*. 2017;1:57–65. Russian.
6. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography. *Analytical Chemistry Research*. 2015;3:37–45. DOI: 10.1016/j.ancr.2014.11.004.
7. Zayats MF, Leschev SM, Zayats MA. A novel method of determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography/mass spectrometry. *Food Additives & Contaminants. Part A*. 2016;33:1337–1345. DOI: 10.1080/19440049.2016.1209575.
8. Wen RZ, Yu MQ, Jiang L, Feng L, Deng W, Chen B. A Proton nuclear magnetic resonance (1 H NMR) investigation of NaCl-induced phase separation of acetonitrile-water mixtures. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2017;(8):657–667. DOI: 10.4236/ajac.2017.810048.
9. Valente IM, Gonçalves LM, Rodrigues JA. Another glimpse over the salting-out assisted liquid-liquid extraction in acetonitrile/water mixtures. *Journal of Chromatography A*. 2013;1308:58–62. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.08.014.
10. Plants. EU Pesticide Database. Search pesticide residues [Internet]. [Cited 2018 November 2]. Available from: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.selection&language=EN>.

Статья поступила в редколлегию 02.11.2018.
Received by editorial board 02.11.2018.

НОВЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И «ЗЕЛЕНЬ» МЕТОД ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

**В. Б. ФИЛИСТОВИЧ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, И. М. КИМЛЕНКО¹⁾, Д. Д. ГРИНШПАН²⁾,
С. Е. МАКАРЕВИЧ²⁾, В. В. ТЕПЛЯКОВ³⁾, Д. А. СЫРЦОВА³⁾**

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, ГСП-1, 119991, г. Москва, Россия

Предложен «зеленый» метод получения газоразделительных композиционных мембран из растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном в ортофосфорной кислоте, пригодный для промышленного применения и отличающийся от вязкого способа получения целлофана и других известных способов получения целлюлозных газоразделительных мембран отсутствием газообразных выбросов и сточных вод. Показано, что новые композиционные целлюлозные мембраны на подложке из вязкой ткани характеризуются высокой производительностью и селективностью по паре O_2/N_2 , сравнимой со значениями, полученными для известных мембран из синтетических полимеров, а также повышенной механической прочностью. Разработанные композиционные мембраны демонстрируют обратную селективность по паре CH_4/CO_2 , нехарактерную для описанных в литературе газоразделительных мембран с селективными слоями на основе целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза; хитозан; ортофосфорная кислота; композиционные мембраны; газоразделение; кислород; азот; метан; диоксид углерода; тканевая подложка; двухслойная пленка.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X18P-176) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-53-00017).

Образец цитирования:

Филистович ВБ, Савицкая ТА, Кимленко ИМ, Гриншпан ДД, Макаревич СЕ, Тепляков ВВ, Сырцова ДА. Новые газоразделительные мембраны на основе целлюлозы и «зеленый» метод их получения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:66–77.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-66-77>

For citation:

Filistovich VB, Savitskaya TA, Kimlenka IM, Hrynshpan DD, Makarevich SE, Teplyakov VV, Syrtsova DA. Novel membranes based on cellulose for gas separation and green method for their preparing. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:66–77. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-66-77>

Авторы:

Валерия Борисовна Филистович – студентка химического факультета. Научный руководитель – Т. А. Савицкая.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии химического факультета.

Ирина Михайловна Кимленко – кандидат химических наук; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Светлана Евгеньевна Макаревич – старший научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Владимир Васильевич Тепляков – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией физикохимии мембранных процессов.

Дарья Александровна Сырцова – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории физикохимии мембранных процессов.

Authors:

Valeryia B. Filistovich, student at the faculty of chemistry.
lera.filistovich@mail.ru

Tatsiana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.
savitskayata@bsu.by

Irina M. Kimlenka, PhD (chemistry); associate professor at the department of radiation chemistry and chemical-pharmaceutical technologies, faculty of chemistry.
kimlenka@bsu.by

Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory for cellulose solutions and products of their treatment.
grinshpan@bsu.by

Svetlana E. Makarevich, senior researcher at the laboratory of cellulose solutions and products.
alesiazhyhmani@gmail.com

Vladimir V. Teplyakov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of physico-chemistry of membrane processes.
tepl@ips.ac.ru

Daria A. Syrtsova, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of physico-chemistry of membrane processes.
syrtsova@ips.ac.ru

NOVEL MEMBRANES BASED ON CELLULOSE FOR GAS SEPARATION AND GREEN METHOD FOR THEIR PREPARING

V. B. FILISTOVICH^a, T. A. SAVITSKAYA^a, I. M. KIMLENKA^a, D. D. HRYNSHPAN^b,
S. E. MAKAREVICH^b, V. V. TEPLYAKOV^c, D. A. SYRISOVA^c

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^cA. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
29 Leninskii Avenue, Moscow 119991, Russia

Corresponding author: V. B. Filistovich (lera.filistovich@mail.ru)

A «green» method of obtaining gas separation composite membranes from cellulose solutions and its mixtures with chitosan in orthophosphoric acid is proposed for industrial use, and differs from the viscose method of producing cellophane and other known methods for producing cellulose gas separation membranes without gaseous emissions and wastewater. It is shown that new composite cellulose membranes on a viscose fabric substrate are characterized by high productivity and selectivity for O₂/N₂ pairs, comparable to the values obtained for known membranes made of synthetic polymers, as well as increased mechanical strength. The developed composite membranes demonstrate an inverse selectivity for the CH₄/CO₂ pair, which is not typical for gas separation membranes described in the literature with cellulose-based selective layers.

Key words: cellulose; chitosan; orthophosphoric acid; composite membranes; gas separation; oxygen; nitrogen; methane; carbon dioxide; fabric support; two-layer film.

Acknowledgements. The work was financially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X18P-176) and Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-53-00017).

Введение

Сегодня целлюлозные мембраны в процессах газоразделения проигрывают синтетическим по характеристикам механической прочности, проницаемости и идеальной селективности. Однако общая стратегия перехода на биоразлагаемые материалы, низкая стоимость и уникальные свойства целлюлозных мембран, например высокая устойчивость к парам органических веществ, обуславливают целесообразность получения как целлюлозных мембран, так и композитов на их основе, например путем совмещения с другими природными полимерами и (или) нанесения на пленочные или тканевые подложки.

Целлюлоза [поли(1→4)-β-D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза] представляет собой полимер с линейной конфигурацией цепи, который растворяется в ограниченном числе веществ из-за развитой системы меж- и внутримолекулярных водородных связей. С точки зрения «зеленой» химии целлюлоза является уникальным полимером, поскольку имеет постоянно возобновляемую растительную сырьевую базу и полностью биоразлагается в природных условиях. Один из способов переработки целлюлозы в целлюлозные мембраны – вискозный процесс, осуществляемый путем получения ксантогената целлюлозы – сложного эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты, раствор которого в разбавленном гидроксиде натрия и называется вискозой, с его последующим омылением [1]. Образованная в результате пленка из регенерированной целлюлозы (гидратцеллюлозы) известна как целлофан. Таковой является непористым материалом, обеспечивает диффузионный тип проницаемости и поэтому широко используется в процессах диализа и газоразделения [2]. Вследствие большого количества сточных вод и газовых выбросов (CS₂, H₂S), характерных для вискозной технологии, ученые активно ищут альтернативные варианты получения формованных целлюлозных пленок.

Поскольку в последнее время производства целлофана практически полностью закрываются из-за экологической опасности, а сам целлофан не отличается высокой проницаемостью и однородностью структуры, появляется все больше публикаций по получению новых целлюлозных мембран для газоразделения с различной топологией: плоских пленок (лиофан) [3] и полых волокон – из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде [4] и других растворителях [5–7]. Для изготовления гидратцеллюлозных гемодиализных мембран используют также медно-аммиачный раствор целлюлозы. Полученные пленки известны как купрофан [8]. Однако указанный процесс также является экологически вредным, так как в сточных водах всегда присутствуют токсичные соли меди. Имеются методы изготовления пористых ультрафильтрационных (УФ) мембран из регенерированной целлюлозы путем предварительного

получения пленок из эфиров целлюлозы (ди- и триацетатов, пропионатов, бутиратов, ацетобутиратов, нитратов и др.), чаще всего ацетатов, с их последующим омылением. Эти процессы реализованы в промышленном масштабе известными производителями мембран, такими как *Sartorius*, *Millipore* и др. [9–11]. Однако использование ацетона, который является легко воспламеняемым и в смеси с воздухом взрывоопасным веществом, для приготовления и последующей переработки формовочных растворов эфиров целлюлозы требует особых мер предосторожности. Кроме того, как отмечают сами производители, эти процессы дорогостоящие вследствие необходимости предварительного получения эфирцеллюлозной пленки [10].

Предлагаемая в настоящей работе в качестве прямого растворителя целлюлозы фосфорная кислота известна давно, однако реальный технологический процесс получения на ее основе гидратцеллюлозных волокон в условиях, исключающих протекание интенсивной деструкции полимера, был впервые осуществлен относительно недавно в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ физико-химических проблем БГУ на универсальной пилотной установке, а затем масштабирован на опытно-промышленной установке ОАО «СветлогорскХимволокно» [12; 13]. Данный процесс, по сравнению с вискозным, имеет несомненные преимущества: полное отсутствие газообразных выбросов и сточных вод, в два раза меньшее число промежуточных стадий и сниженное время растворения целлюлозы. На основе этого метода сегодня разрабатываются технологии производства целлюлозных пленок и композиционных УФ-мембран. Последние можно получать как методом пропитки тканевой подложки разбавленным раствором целлюлозы или раствором ее смеси с другими полимерами, так и методом полива на подложку более концентрированных растворов. В [14] описаны композиционные мембраны, образованные путем пропитки тканевых подложек 1,5 % раствором целлюлозы или смесей целлюлозы с полиакрилонитрилом (ПАН) состава 80 : 20; 50 : 50 и 20 : 80 (мас. ч.). Цель настоящей работы – получение новых целлюлозных мембран методом полива концентрированных растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном (ХТЗ) в ортофосфорной кислоте на различные подложки и оценка их газоразделительных свойств.

Реагенты и методики исследования

В качестве общего растворителя для целлюлозы (сульфатная целлюлоза из хвойной древесины со степенью полимеризации 900 и содержанием α -целлюлозы 92 % производства ОАО «Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат», г. Байкальск, Россия) и ХТЗ (марка «пищевой» со степенью деацетилирования не менее 72 % производства ЗАО «Биопрогресс», г. Щёлково, Россия) была использована ортофосфорная кислота марки «ч.» ($\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85 \pm 1 \%$). Перед растворением листы целлюлозы измельчали на квадраты 1×1 см, а ХТЗ с помощью ультрацентрифужной мельницы ZM 200 (Германия) превращали в однородный порошок с размером частиц не более 1 мм. Затем полимеры вводили в водные растворы ортофосфорной кислоты, диспергировали до получения однородной суспензии и растворяли. Были приготовлены растворы целлюлозы с концентрацией 5 мас. % и смеси целлюлозы и хитозана (80 : 20) с концентрацией 1,5; 3,0 и 5,0 мас. %. Определение полноты растворения контролировали по наличию нерастворившихся частиц, которые фиксировали в тонком слое раствора в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа Amplival (Германия) при различной кратности увеличения. Готовые целлюлозные и целлюлозно-хитозановые растворы в водной ортофосфорной кислоте при температуре окружающей среды представляли собой высоковязкие прозрачные студни без механических включений, которые при нагревании выше 293 К приобретали текучесть и становились пригодными для формования мембран. Приготовленные растворы при хранении, а также при разогревании не проявляли видимых признаков фазового разделения. Для формования двухслойных мембран отдельно готовили 5,0 мас. % раствор целлюлозы в ортофосфорной кислоте и растворы ХТЗ в 1,5 % уксусной кислоте при концентрации полимера 2,5 и 3,0 мас. % при температуре окружающей среды, используя стадию предварительного набухания для достижения более полного растворения.

Формование пленок осуществляли методом полива раствора на подложку с последующим его распределением по всей поверхности с помощью специального скребка. Толщина наносимого слоя раствора составляла 300 и 500 мкм. В качестве подложки использовали целлюлозную бумагу и промышленно выпускаемые ткани: полиамидную, вискозную и вискозную, обработанную ортофосфорной кислотой, а также УФ-мембраны: ПАН-мембрану на подложке из вискозно-ацетатной ткани (НИИ физико-химических проблем БГУ, Беларусь); ПАН-мембрану на подложке из полиэфирной (ПЭ) ткани (Германия). Перед нанесением слоя целлюлозного раствора подложку предварительно нагревали до 333 К в течение 15 мин. Для осуществления процесса формования пленки подложку вместе с нанесенным раствором погружали в осадительную ванну с изопропиловым спиртом. Время до погружения в осадительную ванну варьировали от 5 до 15 мин для частичного растворения ткани подложки, что

обеспечивало лучшую адгезию пленочного и тканевого слоев композитной мембраны. Образовавшуюся мембрану промывали последовательно раствором гидроксида натрия (рН 8–9) и дистиллированной водой, а затем сушили на воздухе. Толщину нанесенного покрытия можно с определенной долей условности (вследствие заполнения раствором полимера пустот в структуре ткани) оценить как разность толщин полученной мембраны и исходной ткани. Эта величина для различных мембран составила порядка (30 ± 5) мкм. Толщину образцов измеряли с помощью микрометра не менее 3–5 раз в каждом направлении и полученное значение усредняли.

При формировании двухслойных композиционных мембран в качестве первого слоя формовали целлюлозную пленку из раствора в ортофосфорной кислоте. Затем раствор ХТЗ в уксусной кислоте наносили на влажную или высушенную целлюлозную пленку и получали поверхностную хитозановую пленку по методу сухого формования, т. е. путем испарения растворителя на воздухе при температуре окружающей среды. Установлено, что для улучшения равномерности хитозанового слоя его необходимо наносить на слой целлюлозы после выдерживания последнего в изопропанольной осадительной ванне и сушки.

Механические свойства пленок – напряжение при разрыве и относительное удлинение – определяли с помощью разрывной машины Zwick/Roell Z 0,5, для этого из пленки вырезались образцы в продольном и поперечном направлениях.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия) при увеличениях от 500 до 20 000 раз. Фурье-ИК-спектры в режиме МНПВО (на кристалле селенида цинка с фиксированным углом падения 45°) регистрировали на спектрометре NicoletIS10 FT-IR (*Thermo Scientific*, США) при 40-кратном сканировании и разрешении 2 см^{-1} при температуре окружающей среды. Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Empyrean фирмы *PANalytical* (CuK_α -излучение).

Водопроницаемость мембран оценивали по дистиллированной воде на ультрафильтрационной ячейке при давлении 0,4 МПа.

Для изучения газотранспортных характеристик мембран использовались следующие газы: кислород (99,7 % чистоты), азот (99,6 %), гелий (99,995 %), диоксид углерода (98 %), метан (99,9 %). Проницаемость индивидуальных газов определялась дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием. В качестве газа-носителя применялся гелий, перепад парциального давления газа на мембране составлял 0,1 МПа, температура мембранной ячейки 294–296 К. Схема экспериментальной установки для определения параметров газопроницаемости представлена на рис. 1 [15].

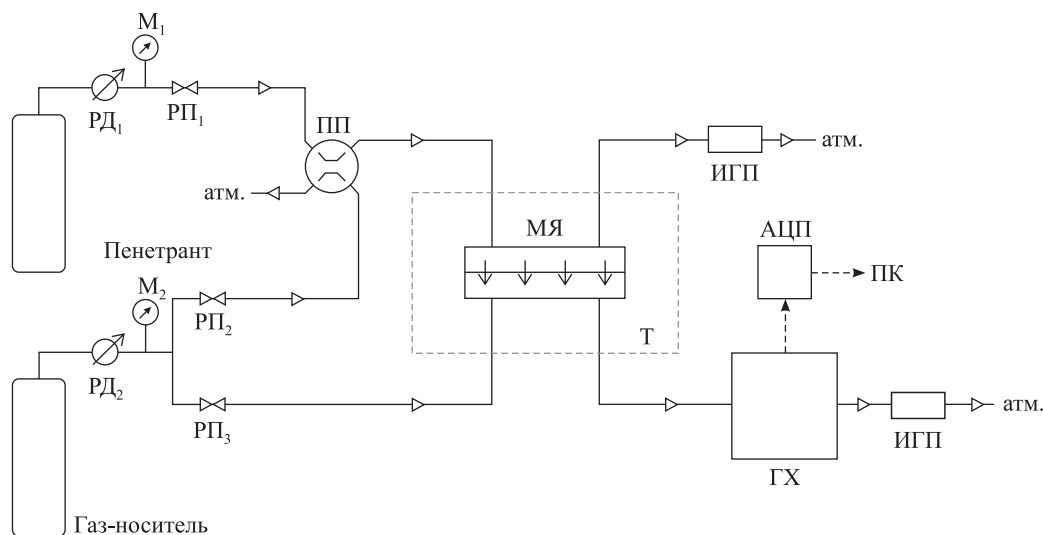


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения параметров газопроницаемости:

- АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ГХ – газовый хроматограф;
ИГП – измеритель газового потока; М – манометр;
МЯ – мембранная ячейка; ПК – персональный компьютер; ПП – переключатель потоков;
РД – регулятор давления; РП – регулятор потока; Т – термостат

Fig. 1. The scheme of the experimental setup for determining the parameters of gas permeability:

- АЦП – analog-digital converter; ГХ – gas chromatograph; ИГП – gas flow meter;
М – pressure gauge; МЯ – membrane cell; ПК – personal computer; ПП – flow switch;
РД – pressure regulator; РП – flow regulator; Т – thermostat

Проницаемость газа через мембрану рассчитывалась по формуле

$$Q_i = \frac{J_i}{A \Delta p_i},$$

где $J_i = c_i J$ – поток пенетранта через мембрану, c_i – мольная фракция пенетранта в потоке газа-носителя, J – поток газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$; A – рабочая площадь мембраны, см^2 ; Δp_i – разность парциальных давлений газа по обе стороны мембраны, см рт. ст.

Идеальная селективность для пары газов i, j определялась как

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}. \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Как следует из табл. 1, для пленок без подложки из целлюлозы и ХТЗ (80 : 20), сформованных из раствора в общем растворителе, введение ХТЗ приводит к снижению гидравлической проницаемости по воде одновременно с увеличением прочности пленки. На это указывают и СЭМ-фотографии, на которых морфология поверхности пленки из смеси полимеров выглядит более плотной (рис. 2, а, б). Совмещение ХТЗ с целлюлозой путем формования двухслойной пленки без подложки также привело к снижению проницаемости по воде вследствие более плотной структуры верхнего хитозанового слоя (рис. 2, в).

Таблица 1

Гидравлическая проницаемость по воде и механические свойства пленок на основе целлюлозы и ее смесей с ХТЗ

Table 1

Hydraulic water permeability and mechanical properties of films based on cellulose and its mixtures with chitosan

Состав мембраны	Гидравлическая проницаемость, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Разрывное напряжение, Н	Удлинение относительное, %
<i>Мембраны без подложки</i>			
Целлюлоза	15 ± 1	8 ± 1	9
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	10 ± 1	8 ± 1	3
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	5 ± 1	11 ± 1	6
<i>Мембраны на бумажной подложке</i>			
Целлюлоза	20 ± 5	10 ± 1	23
ХТЗ	Дефектна	8 ± 1	8
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	5 ± 1	10 ± 1	25
<i>Мембраны на подложке из вискозной ткани</i>			
Целлюлоза	70 ± 5	27 ± 3	56
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	20 ± 5	30 ± 3	43
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	360 ± 10	30 ± 3	43
<i>Мембраны на подложке из вискозной ткани, обработанной ортофосфорной кислотой</i>			
Целлюлоза	25 ± 5	23 ± 3	63
ХТЗ	70 ± 5	19 ± 3	57
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	5 ± 1	23 ± 3	34
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	50 ± 5	22 ± 3	46
<i>Мембраны на подложке из композитной ПАН-мембраны*</i>			
Целлюлоза	10 ± 1	28 ± 3	26
ХТЗ	10 ± 1	22 ± 3	34
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	210 ± 10	23 ± 3	23

Окончание табл. 1
Ending table 1

Состав мембраны	Гидравлическая проницаемость, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Разрывное напряжение, Н	Удлинение относительное, %
<i>Мембраны на подложке из композитной ПАН-мембраны**</i>			
Целлюлоза	145 ± 10	34 ± 1	37
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	Нанесение на ПЭ, высаждение в изопропанол. Пленка полностью отделилась от подложки		
<i>Целлофан</i>			
Целлюлоза	–	11 ± 1	34

*Основа – вискозно-ацетатная ткань; **основа – ПЭ-ткань.

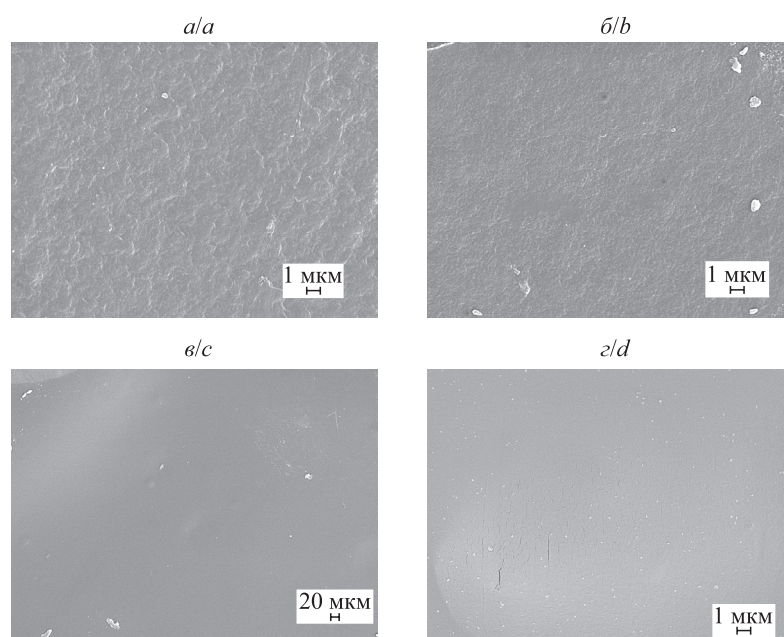


Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности мембран без подложки из раствора целлюлозы (а), из раствора смеси целлюлозы и ХТЗ (80 : 20) (б); двухслойной пленки целлюлоза/ХТЗ (в); целлофана (г). Увеличение: $\times 10\,000$ (а, б); $\times 5000$ (в, г)

Fig. 2. SEM images of the membrane surface without a support are made of a cellulose solution (a), a mixture of cellulose and chitosan (80 : 20) solution (b); cellulose/chitosan two-layer film (c); cellophane (d). Magnification: $\times 10\,000$ (a, b); $\times 5000$ (c, d)

Покрытие целлюлозной мембраны вторым слоем из ХТЗ существенно не изменяло ее механические характеристики (см. табл. 1). Аналогичная закономерность имела место и при формировании пленки на подложку из бумаги. Бумага имеет более рыхлую структуру, чем ткань, поэтому поверхность двухслойной пленки в данном случае оказалась рельефной (рис. 3). При использовании тканевых подложек прочностной показатель двухслойных пленок сохранялся на уровне целлюлозной монопленки при уменьшении относительного удлинения. Снижение производительности по воде и, как следствие, повышение селективности при газоразделении в данном случае могут служить косвенным указанием на формирование более плотной структуры композитной мембраны, как для целлюлозной мембраны, сформированной из раствора целлюлозы в ортофосфорной кислоте на подложке из вискозной ткани (рис. 4).

Исследование газопроницаемости полученных мембран по отношению к азоту, кислороду, метану, диоксиду углерода показало, что целлюлозные и целлюлозно-хитозановые мембраны как без подложки, так и на бумажной подложке, обладая гидравлической проницаемостью, не выдерживают давления газового потока и, следовательно, непригодны для целей газоразделения. Мембраны, нанесенные на подложку из полиамидной ткани, также не обладали необходимыми эксплуатационными характеристиками вследствие разрушения подложки, обусловленного растворением полиамида в ортофосфорной кислоте. Пригодными для использования в качестве подложки оказались вискозная ткань и ультрафильтрационные композиционные ПАН-мембраны при нанесении раствора на полиэфирную тканевую сторону.

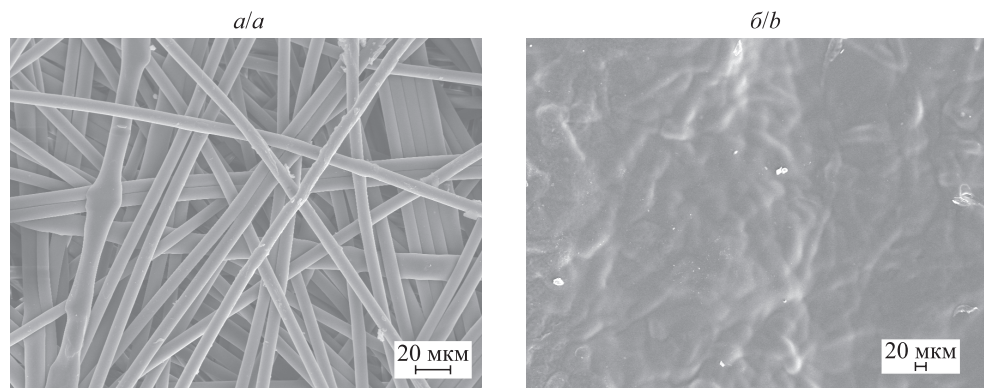


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности бумаги:
a – без мембраны; *б* – с двухслойной мембраной с верхним слоем из ХТЗ.
Увеличение $\times 300$

Fig. 3. SEM images of paper surface:
a – original; *b* – with two-layer coating: top layer of chitosan.
Magnification $\times 300$

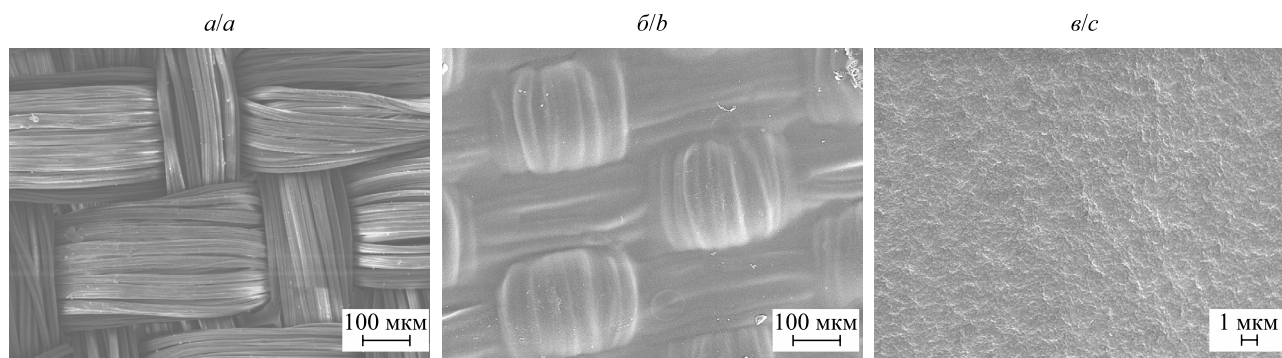


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности вискозной ткани (*a*) и целлюлозной мембраны, сформированной на вискозной ткани (*б, в*). Время выдержки раствора на ткани 15 мин.
Увеличение: $\times 300$ (*a, б*); $\times 5000$ (*в*)

Fig. 4. SEM images of viscose fabric (*a*) and the surface of the cellulose membrane, molded on viscose fabric (*b, c*).
The holding time of the solution on the fabric is 15 min.
Magnification: $\times 300$ (*a, b*); $\times 5000$ (*c*)

Выбранный газодиффузионный метод позволяет с высокой точностью определить бездефектность полученных мембран по экспериментальным данным о проницаемости исследуемых газов. Молекулярный режим течения газов в любых пористых средах реализуется при условии, что значение числа Кнудсена (отношение длины свободного пробега к диаметру пор матрицы) много больше единицы [16]. Достижимая в этом диффузионном режиме селективность не зависит от природы пористой матрицы, а определяется только соотношением молекулярных масс пенетрантов. В таком случае селективность по паре кислород/азот меньше единицы. Данный параметр выбран для сравнения как максимально возможное значение селективности газов в матрице при наличии пор (в отсутствие влияния на транспорт дополнительных параметров, например химического взаимодействия пенетранта и материала мембраны), и превышение этого значения селективности для полимерных мембран может свидетельствовать о полном отсутствии дефектов (и (или) пор) в полученном слое. Таким образом, газоселективность по паре кислород/азот позволяет оценить не только наличие микродефектов, но и возможное образование пористых структур в газоразделительном слое. Например, в случае образования пористой структуры идеальная селективность по паре O_2/N_2 при молекулярном режиме диффузии определяется как $(M_{N_2}/M_{O_2})^{1/2}$ [16] и составляет 0,9. Если же по толщине селективного слоя имеются микродефекты, то разделения пары газов не происходит, потоки и кислорода, и азота оказываются равными в пределах экспериментальной погрешности и, согласно формуле (1), селективность будет соответствовать 1. Полученные результаты для изученных композиционных мембран представлены в табл. 2.

Таблица 2

Газопроницаемость и селективность
композиционных мембран по паре кислород/азот

Table 2

Gas permeability and selectivity of composite membranes
for a pair of oxygen/nitrogen

Полимер	Вид подложки, условия нанесения	Проницаемость Q , $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$		Идеальная селективность α
		N_2	O_2	O_2/N_2
Целлюлоза [17]	CNC _s (нанокристаллы целлюлозы) + бумага (ЭЦ)	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,9
	CNC _{nci} (нанокристаллы целлюлозы) + бумага (ЭЦ)	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	1,6
Поливинилтриметилсилан [18]	Поливинилтриметилсилан (асимметричная мембрана)	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,1
Целлюлоза (5 % раствор)	Полиамидная ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 130$ мин	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,6
	Вискозная ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	2,6
	Вискозная ткань, $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	2,5
	Вискозная ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	1,7
	Вискозная ткань (предварительно обрабо- танная в H_3PO_4), $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	1,8
	Вискозная ткань (предварительно обрабо- танная в H_3PO_4), $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	1,8
	Вискозно-ацетатная ткань + ПАН, $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	1,0
Целлюлоза (6 % раствор)	ПАН (УФ), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,8
Целлофан [19]	Без подложки	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,7

Примечание. t_n – время выдержки раствора на подложке; t – время нагрева раствора.

Как видно из табл. 2, целый ряд полученных в работе образцов демонстрируют селективность, значительно превышающую селективность при молекулярном режиме течения газов в пористых средах, что подтверждает эффективность выбора методики нанесения полимерных слоев для образования плотного бездефектного газоселективного слоя. Установлено, что при нанесении полимерного раствора на подложку из вискозной ткани газопроницаемость мембран можно регулировать, изменяя время выдержки раствора до погружения в осадительную ванну. При увеличении времени контакта уменьшаются как газопроницаемость, так и идеальная селективность, равная отношению коэффициентов проницаемости (см. табл. 2), что связано с частичным растворением ткани в ортофосфорной кислоте и формированием за счет этого более плотной структуры. Так, при увеличении времени контакта от 10 до 15 мин проницаемость по азоту падает от $1,6 \cdot 10^{-6}$ до $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$ Высокое сродство растворителя к материалу вискозной ткани – целлюлозе – способствует более глубокому проникновению наносимого на ее поверхность полимерного раствора в структуру ткани и, как следствие, формированию монолитной композитной мембраны с селективным бездефектным пленочным слоем на поверхности, о чем можно судить по значениям газопроницаемости. Тот факт, что поверхность ткани покрыта тонким слоем, подтверждают СЭМ-фотографии, где при малом увеличении различим рельеф поверхности исходной ткани (рис. 4), а при большем – поверхности пленки.

Наиболее высокую селективность по паре O_2/N_2 демонстрируют образцы с селективными слоями на основе целлюлозы на подложке из вязкой ткани. В этом случае максимальная идеальная селективность по паре составила 2,5, что находится на уровне известных синтетических полимерных мембран и мембранных материалов на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) (см. табл. 2), полидиметилсилоксана (ПДМС) ($\alpha(O_2/N_2) = 2,2$) и ацетата целлюлозы ($\alpha(O_2/N_2) = 3,0$) и значительно превышает уровень такого высокопроницаемого мембранного материала, как политриметилсилилпропин (ПТМСП) ($\alpha(O_2/N_2) = 1,5$) [17], а также композиционных мембран с селективным разделительным слоем на основе нанокристаллов целлюлозы (см. табл. 2). Согласно данным табл. 3, для экспериментальных пленок характерна большая проницаемость по CH_4 , чем по CO_2 , т. е. они демонстрируют обратную селективность по CO_2 по сравнению с известными мембранами, например плоскими мембранами на основе ацетата целлюлозы, целлофана и полуволоконной целлюлозной мембраны, полученной из раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде. Этот результат требует проведения дополнительных исследований для выяснения механизма проницаемости обоих газов через мембрану. Следует отметить, что целлюлозные пленки, полученные из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте, имеют намного большую проницаемость по исследованным газам по сравнению с целлофаном, что можно связать со значительно меньшей степенью кристалличности новых пленок (рис. 5), способствующей увеличению диффузионной проницаемости газов. На высокую степень аморфизации целлюлозной пленки, полученной из раствора в ортофосфорной кислоте, указывает снижение интенсивности пика при $2\theta = 22,4^\circ$, соответствующего отражению от кристаллографической плоскости [200], и исчезновение пика при $2\theta = 77^\circ$, отвечающего за вклад в рентгенограмму кристаллических областей [21].

Таблица 3

**Газопроницаемость и селективность
 композиционных мембран по паре метан/углекислый газ**

Table 3

**Gas permeability and selectivity
 of composite membranes for a pair of methane/carbon dioxide**

Полимер	Вид подложки, условия нанесения	Проницаемость Q , см ³ /см ² · с · см рт. ст.		Идеальная селективность α
		CH ₄	CO ₂	
Целлюлоза [4]	САFM (плоская мембрана на основе ацетата целлюлозы)	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,029
	СНFM (целлюлозная полуволоконная мембрана)	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,033
Целлюлоза (5 % раствор)	Полиамидная ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 130$ мин	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	1,5
	Вязкая ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	2,9
	Вязкая ткань, $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	1,5
	Вязкая ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	1,4
	Вязкая ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	1,8
	Вязкая ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1,3
	Вязко-ацетатная ткань + ПАН, $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,2
Целлюлоза (6 % раствор)	ПАН (УФ), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	5,4
Целлофан	Без подложки	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	0,6

Примечание. t_n – время выдержки раствора на подложке; t – время нагрева раствора.

На различную кристалличность также указывает отличие в плотности пленок. Для целлофана она составляет 1600 кг/м^3 , для целлюлозной пленки, полученной из раствора целлюлозы в ортофосфорной кислоте, – 1400 кг/м^3 , а для пленки, полученной из раствора целлюлозы и ХТЗ (80 : 20) в ортофосфорной кислоте, – 1200 кг/м^3 .

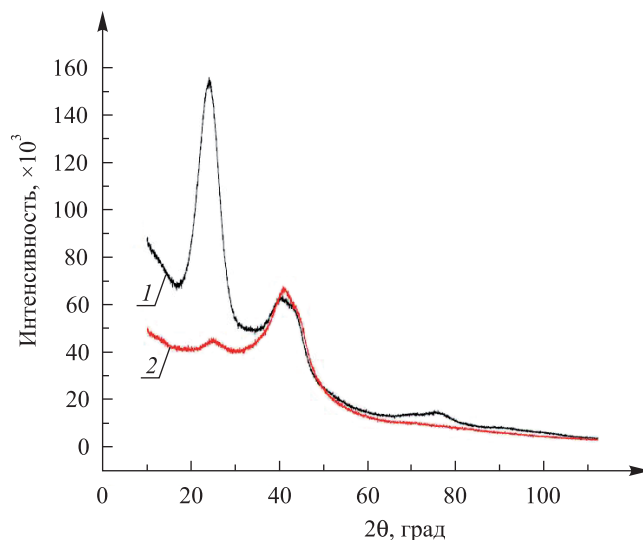


Рис. 5. Рентгенограммы мембран без подложек:
1 – целлофан; 2 – целлюлозная пленка

Fig. 5. Radiographs of the membranes without a base:
1 – cellophane; 2 – cellulose film obtained during the experiment

Проведен анализ ИК-спектров полученных мембран (рис. 6) и их сравнение с известными целлюлозными пленками из растворов целлюлозы в различных растворителях. Из ИК-спектров были рассчитаны степени кристалличности образцов через отношение оптических плотностей полосы при 1370 см^{-1} и полосы при 2900 см^{-1} [22, с. 406]. Для целлофана рассчитанная степень кристалличности равна 65 %, для полученной целлюлозной пленки – 25 %, что также свидетельствует о существенно меньшей однородности структуры целлофана, нежели целлюлозной пленки.

Как следует из табл. 3, образцы целлюлозных мембран на вязкой подложке при всех условиях получения демонстрируют обратную селективность по паре CO_2/CH_4 (потоки по всем газам по достижении стационарного состояния стабильны). Указанная обратная селективность может быть связана с особенностями механизма сорбции CO_2 в селективном слое новых мембран, приводящими к снижению общего содержания CO_2 относительно других исследуемых газов. Возможно, проявление такого эффекта обусловлено наличием в матрице связанных молекул воды.

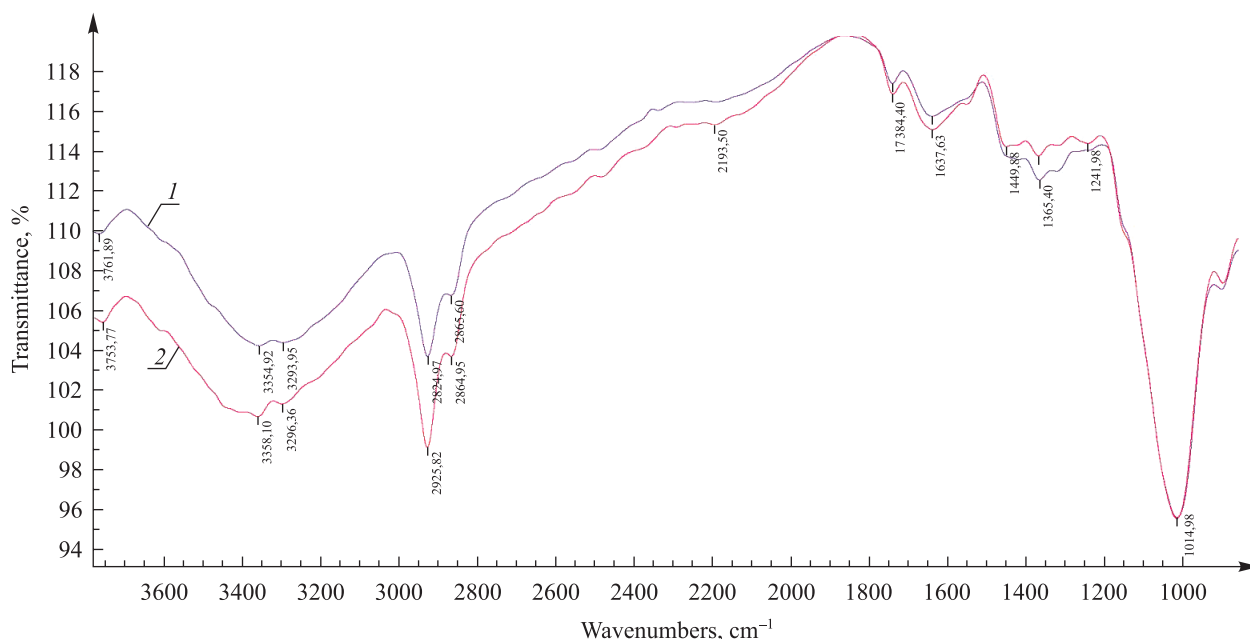


Рис. 6. ИК-спектр мембран без подложки:
1 – целлофан; 2 – целлюлозная пленка

Fig. 6. IR spectrum of the membranes without a base:
1 – cellophane; 2 – cellulose film obtained during the experiment

Выводы

Полученные экспериментальные данные по газопроницаемости пленок на основе целлюлозы и композиционных мембран с селективными слоями на основе этого же полимера по отношению к парам O_2/N_2 и CH_4/CO_2 демонстрируют преимущества предложенной методики получения композиционных газоразделительных мембран с улучшенными относительно целлофана как селективностью, так и механическими свойствами. При этом наиболее селективные мембраны обладают также высоким уровнем газопроницаемости, сравнимым с промышленно производимыми газоразделительными асимметричными мембранами на основе ПВТМС, применяемыми для разделения компонентов воздуха. Введение ХТЗ, обладающего антибактериальными свойствами [23], в состав целлюлозных композиционных мембран позволит увеличить их срок службы.

Важно отметить, что в предложенном процессе получения мембран реализуется один из подходов «зеленой» химии к жизненному циклу продукта, а именно «zero waste», т. е. безотходный. Кроме того, использование в нем ортофосфорной кислоты и ее солей, известных как пищевые добавки, вместо применяемого в вискозном процессе сероуглерода соответствует еще одному принципу «зеленой» химии. Таким образом, в работе показана не только эффективность выбранного метода с точки зрения получения целлюлозных композиционных мембран, пригодных для использования в мембранных модулях и процессах мембранной очистки и разделения газов, в частности компонентов воздуха, но и его безопасность для окружающей среды и здоровья человека.

Библиографические ссылки

1. Ichwan M, Son TW. Preparation and characterization of dense cellulose films for membrane application. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124:1409–1428. DOI: 10.1002/app.35104.
2. Eldin MSM. Cellophane Membranes. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Encyclopedia of Membranes*. Heidelberg, Berlin: Springer; 2014. p. 2279–2280. DOI: 10.1007/978-3-642-40872-4_1857-1.
3. Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2005;44:3358–3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
4. Jie X, Cao Y, Lin B, Yuan Q. Gas Permeation performance of Cellulose hollow fiber membranes made from the cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/ H_2O system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;91:1873–1880. DOI: 10.1002/app.2385.
5. Sen S, Martin JD, Agruropoluos DS. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*. 2013;8:858–870. DOI: 10.1021/sc400085a.
6. Yang Q, Fukuzumi H, Saito Ts, Isogai A, Zhang L. Transparent Cellulose films with high barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*. 2011;12:2766–2771. DOI: 10.1021/bm200766v.
7. Xu Q, Chen C, Rosswutm K, Yao T. A facile route to prepare cellulose-based films. *Carbohydrate Polymers*. 2016;149:274–281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.114.
8. Zhang L, Yang QG, Fang W. Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zinkoxene blend. *Journal of Membrane Science*. 1991;56:207–215. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80809-1.
9. Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T, editors. *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken: John Wiley and Sons; 2008. 940 p.
10. Nussbaumer D, Hörl H-H, inventors; Sartorius Stedim Biotech GmbH, assignee. *Cellulose hydrate ultrafiltration membranes and method for their production*. United States Patent 7,422,686 B2. 2008 September 9.
11. Tucelli R, McGrath PV, inventors. *Cellulose Ultrafiltration membrane*. United States Patent 5,522,991. 1996 June 4.
12. Grinshpan DD, Gonchar AN, Tsygankova NG, Makarevich SE, Savitskaya TA, Sheimo EV. Rheological properties of concentrated solutions of cellulose and its mixtures with other polymers in orthophosphoric acid. *Journal of Engineering Physics Thermophysics*. 2011;84:594. DOI: 10.1007/s10891-011-0510-z.
13. Гриншпан ДД, Цыганкова НГ, Макаревич СЕ, Савицкая ТА, Серебряков ГФ, Вовк ВИ и др. Самозатухающие волокна и их композиционные материалы на основе целлюлозы и хитозана. *Нефтехимический комплекс*. 2017;1:13–15.
14. Гриншпан ДД, Савицкая ТА, Капуцкий ФН, Кумачёв АИ, Козловский АМ. Свойства композиционных мембран и растворов состава целлюлоза – полиакрилонитрил. *Журнал прикладной химии*. 1988;6:1342–1347.
15. Efimova EA, Syrtsova DA, Teplyakov VV. Gas permeability through graphite foil: the influence of physical density, membrane orientation and temperature. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:467–474. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.02.023. DOI: 10.1002/cben.201500020.
16. Беккер Е, Босхотен Ф, Бриголи Б, Дженсен Р, Максильон Н, Натрат Н и др. *Обогащение урана*. Москва: Энергоатомиздат; 1983.
17. Herrera MA, Mathew AP, Oksman K. Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:494–501. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.036.
18. Yampolskiy Yu, Finkelshtein Eu, editors. *Membrane materials for gas and Vapor Separation: synthesis and Application of silicon-containing polymers*. Hoboken: Wiley; 2017. 420 p.
19. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer Handbook*. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons; 1989. p. 1904.
20. Мулдер М. *Введение в мембранную технологию*. Алентьев АЮ, Ямпольская ГП, переводчики. Москва: Мир; 1999.
21. Ju X, Bowden M, Brown E, Zhang X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate Polymers*. 2015;123:476–481. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.12.071.

22. Дехант И, Данц Р, Киммер В, Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. Архангельский ВВ, переводчик. Москва: Химия; 1976.
23. Sanjari AJ, Asghari M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. *ChemBioEng Reviews*. 2016;3:134–158. DOI: 10.1002/cben.201500020.

References

1. Ichwan M, Son TW. Preparation and characterization of dense cellulose films for membrane application. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124:1409–1428. DOI: 10.1002/app.35104.
2. Eldin MSM. Cellophane Membranes. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Encyclopedia of Membranes*. Heidelberg, Berlin: Springer; 2014. p. 2279–2280. DOI: 10.1007/978-3-642-40872-4_1857-1.
3. Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;44:3358–3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
4. Jie X, Cao Y, Lin B, Yuan Q. Gas Permeation performance of Cellulose hollow fiber membranes made from the cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H₂O system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;91:1873–1880. DOI: 10.1002/app.2385.
5. Sen S, Martin JD, Agruropoluos DS. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*. 2013;8:858–870. DOI: 10.1021/sc400085a.
6. Yang Q, Fukuzumi H, Saito Ts, Isogai A, Zhang L. Transparent Cellulose films with high barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*. 2011;12:2766–2771. DOI: 10.1021/bm200766v.
7. Xu Q, Chen C, Rosswutm K, Yao T. A facile route to prepare cellulose-based films. *Carbohydrate Polymers*. 2016;149:274–281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.114.
8. Zhang L, Yang QG, Fang W. Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zinkoxene blend. *Journal of Membrane Science*. 1991;56:207–215. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80809-1.
9. Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T, editors. *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken: John Wiley and Sons; 2008. 940 p.
10. Nussbaumer D, Hörl H-H, inventors; Sartorius Stedim Biotech GmbH, assignee. *Cellulose hydrate ultrafiltration membranes and method for their production*. United States Patent 7,422,686 B2. 2008 September 9.
11. Tucelli R, McGrath PV, inventors. *Cellulose Ultrafiltration membrane*. United States Patent 5,522,991. 1996 June 4.
12. Grinshpan DD, Gonchar AN, Tsygankova NG, Makarevich SE, Savitskaya TA, Sheimo EV. Rheological properties of concentrated solutions of cellulose and its mixtures with other polymers in orthophosphoric acid. *Journal of Engineering Physics Thermophysics*. 2011;84:594. DOI: 10.1007/s10891-011-0510-z.
13. Grinshpan DD, Tsygankova NG, Makarevich SE, Savitskaya TA, Serebryakov GF, Vovk VI, et al. [Self-extinguishing fibers and their composite materials based on cellulose and chitosan]. *Neftekhimicheskii kompleks*. 2017;1:13–15.
14. Gryshpan DD, Savitskaya TA, Kaputsky FN, Kumachev AI, Kozlovsky AM. [Properties of composite membranes and cellulose-polyacrylonitrile solutions]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1988;6:1342–1347. Russian.
15. Efimova EA, Syrtsova DA, Teplyakov VV. Gas permeability through graphite foil: the influence of physical density, membrane orientation and temperature. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:467–474. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.02.023.
16. Becker E, Beoschoten K, Brigoli B, Jensen R, Massignon D, Nathrath N, et al. *Less and Chemical Charge*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer; 1979.
- Russian edition: Becker E, Beoschoten K, Brigoli B, Jensen R, Massignon D, Nathrath N, et al. *Obogashchenie urana*. Moscow: Energoatomizdat; 1983.
17. Herrera MA, Mathew AP, Oksman K. Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:494–501. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.036.
18. Yampolskiy Yu, Finkelshtein Eu, editors. *Membrane materials for gas and Vapor Separation: synthesis and Application of silicon-containing polymers*. Hoboken: Wiley; 2017. p. 420.
19. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer Handbook*. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons; 1989. p. 1904.
20. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer academic publishers; 1991.
- Russian edition: Mulder M. *Vvedenie v membrannuyu tekhnologiyu*. Alent'ev AY, Yampol'skaya GP, translators. Moscow: Mir; 1999.
21. Ju X, Bowden M, Brown E, Zhang X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate Polymers*. 2015;123:476–481. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.12.071.
22. Dehant I, Dants R, Kimmer V, Shmol'ke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers]. Arkhangel'skii VV, translator. Moscow: Khimiya; 1976. Russian.
23. Sanjari AJ, Asghari M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. *ChemBioEng Reviews*. 2016;3:134–158. DOI: 10.1002/cben.201500020.

Статья поступила в редакцию 27.12.2018.
Received by editorial board 27.12.2018.

УДК 543.5

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО МЕТАБОЛИТА НАНДРОЛОНА В МОЧЕ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

П. Г. ШАГОЙКО¹⁾, А. А. АГАБАЛАЕВ¹⁾, О. Н. ЧЕХОВСКАЯ¹⁾,
Ю. Г. ПОХОДНЯ¹⁾, С. А. БЕЛЯЕВ¹⁾, С. М. ЛЕЩЕВ²⁾

¹⁾Национальная антидопинговая лаборатория,
агргородок Лесной, 31, 223040, Минский район, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Нандролон – андрогенный анаболический стероид, применение которого в спорте запрещено Всемирным антидопинговым агентством. В Национальной антидопинговой лаборатории разработан метод количественного определения в моче человека основного метаболита нандролон – 19-норандростерона – с использованием газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» Agilent 7000. Проводили пробоподготовку образцов мочи с помощью ферментативного гидролиза, жидкость-жидкостную экстракцию пентаном с последующей дериватизацией MSTFA. В качестве внутреннего стандарта применялся D4-19-норандростерон. Общее время одного анализа составило 16 мин, нижний предел количественного определения – 1 нг/мл. Калибровочные образцы получены при смешении мочи, заведомо не содержащей определяемый аналит, с 19-норандростероном в диапазоне концентраций 1–30 нг/мл, коэффициент детерминации R^2 был больше 0,99. Метод проверен на соответствие валидационным критериям по параметрам селективности, линейности,

Образец цитирования:

Шагойко ПГ, Агабалаев АА, Чеховская ОН, Походня ЮГ, Беляев СА, Лещев СМ. Количественное определение основного метаболита нандролон в моче человека методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019; 1:78–85.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-78-85>

For citation:

Shahoika PG, Ahabalaye AA, Tchekhovskaya ON, Pakhadnia YG, Beliaev SA, Leschev SM. Quantitative determination of major nandrolone metabolite in human urine by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:78–85. Russian.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-78-85>

Авторы:

Павел Георгиевич Шагойко – химик отдела антидопинговых испытаний.

Александр Андреевич Агабалаев – кандидат химических наук; ведущий химик отдела антидопинговых испытаний.

Ольга Николаевна Чеховская – химик отдела антидопинговых испытаний.

Юрий Георгиевич Походня – кандидат биологических наук, доцент; начальник отдела антидопинговых испытаний.

Сергей Александрович Беляев – директор.

Сергей Михайлович Лещев – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Pavel G. Shahoika, chemist at the anti-doping testing department.

pavel11sg@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-0087-4942>

Aliaksandr A. Ahabalaye, PhD (chemistry); leading chemist at the anti-doping testing department.

aa@antidoping.by

<http://orcid.org/0000-0003-3201-3511>

Olga N. Tchekhovskaya, chemist at the anti-doping testing department.

grinko@antidoping.by

<http://orcid.org/0000-0002-8293-5840>

Yury G. Pakhadnia, PhD (biology), docent; head of the anti-doping testing department.

pohodnia@list.ru

<http://orcid.org/0000-0002-7972-7784>

Sergey A. Beliaev, director.

beliaev@antidoping.by

<http://orcid.org/0000-0002-4412-713X>

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

повторяемости и правильности, степени влияния матрицы, стабильности анализируемых образцов и робастности. Кроме того, оценена неопределенность полученных результатов. Таким образом, предложенная методика позволяет проводить количественное определение порогового соединения 19-норандростерона и соответствует требованиям технических документов Всемирного антидопингового агентства.

Ключевые слова: 19-норандростерон; нандролон; газовая хроматография; масс-спектрометрия; допинг-контроль; андрогенный анаболический стероид; количественное определение.

QUANTITATIVE DETERMINATION OF MAJOR NANDROLONE METABOLITE IN HUMAN URINE BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY

*P. G. SHAHOIKA^a, A. A. AHABALAYEU^a, O. N. TCHEKHOVSKAYA^a,
Y. G. PAKHADNIA^a, S. A. BELIAEV^a, S. M. LESCHEV^b*

^aNational Anti-Doping Laboratory, 31 Liasny, Minsk region 223040, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: P. G. Shahoika (pavel11sg@gmail.com)

Nandrolone is an anabolic androgenic steroid. The use of this substance is prohibited by World Anti-Doping Agency (WADA). In National Anti-Doping Laboratory, we have developed method for quantitative determination of major nandrolone metabolite – 19-norandrosterone in human urine by GC/MS technique (Agilent 7000). Proposed method includes sample preparation of urine samples with enzymatic hydrolysis, liquid-liquid extraction followed by derivatization step with MSTFA. Deuterated 19-norandrosterone has been used as internal standard. Total run time comprised 16 min. Lower limit of quantitation accounted for 1 ng/mL. Spiked urine samples were prepared by mixing blank urine with standard solutions of 19-norandrosterone in range 1–30 ng/mL, correlation coefficient larger than 0.99. Method was verified to following validation parameters: selectivity, linearity, repeatability, accuracy, matrix effect, stability and robustness. Furthermore, measurement uncertainty was estimated. Thus, proposed method is able to detect threshold 19-norandrosterone in human urine and carry out its quantitation conforming WADA requirements.

Key words: 19-norandrosterone; nandrolone; gas chromatography; mass spectrometry; doping-control; androgenic anabolic steroid; quantitative determination.

Введение

Нандролон (19-нортестостерон) является синтетическим анаболическим стероидом, который имеет структуру, схожую с тестостероном, однако в отличие от последнего обладает более сильным анаболическим эффектом и умеренным андрогенным благодаря тому, что в его структуре отсутствует метильная группа в положении 19 (рис. 1). Первоначально 19-нортестостерон был синтезирован в 1950 г. [1]. Ввиду выраженных анаболических свойств, способствующих увеличению мышечной массы, а также силы и выносливости, нандролон широко использовался среди спортсменов для достижения более высоких результатов. Установлено, что после приема препаратов нандролона первоначальный стероид практически полностью метаболизируется и выводится с мочой в виде глюкуронида либо сульфата. Основными метаболитами фазы I при этом являются 19-норандростерон (19NA), 19-норэтиохоланолон и 19-норэпиандростерон [2]. Учитывая побочные эффекты анаболика, его токсичность, а также этические аспекты употребления, в 2010 г. Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА) препарат был внесен в запрещенный список. Так как в организме данный стероид практически полностью метаболизируется, факт злоупотребления нандролоном устанавливают по присутствию в моче его основного метаболита – 19NA. В соответствии с требованиями технических документов ВАДА антидопинговые лаборатории должны определять содержание 19NA в диапазоне от 1 до не менее 15 нг/мл в моче при испытаниях, включающих один калибровочный образец с концентрацией 19NA 15 нг/мл [3; 4].

Нандролон – наиболее часто детектируемый андрогенный анаболический стероид (ААС), он стабильно занимает второе место в группе после станозолола по числу положительных допинг-проб. Согласно данным ВАДА, в 2017 г. на долю ААС приходилось 44 % (1813 положительных проб) всех неблагоприятных результатов анализа, в том числе 205 положительных проб по 19NA. Приведенные данные демонстрируют высокий процент использования спортсменами в качестве допинга нандролона. Поэтому вопрос выявления его метаболита в моче остается довольно актуальным [5].

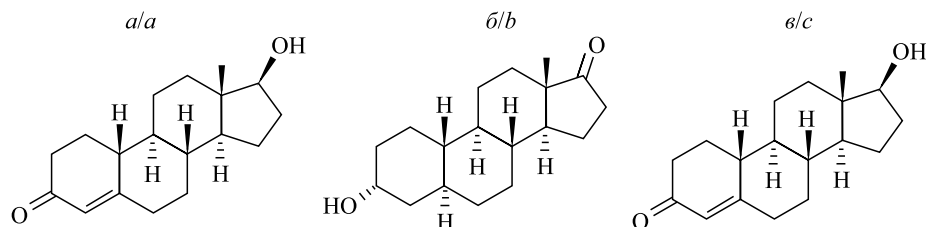


Рис. 1. Структурные формулы нандролона (а), 19-норандростерона (б) и тестостерона (в)

Fig. 1. Chemical structures of nandrolone (a), 19-norandrosterone (b) and testosterone (c)

Проблеме определения 19НА в моче человека посвящен ряд работ, в которых используется как газовая, так и жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ(ЖХ)-МС) [6–8]. Общая особенность многих описанных в литературе методов – применение в процессе подготовки проб стадии твердофазной экстракции. Однако данный способ пробоподготовки является более сложным, дорогостоящим, а иногда и более длительным. Часто применяют многократную экстракцию органическими растворителями в целях извлечения больших количеств вещества, что также усложняет и увеличивает процедуру пробоподготовки.

С учетом того что технический документ ВАДА предписывает проводить испытания, включающие один калибровочный образец с концентрацией 19НА 15 нг/мл [4], цель настоящей работы – разработка методики количественного определения и расчет правильности и повторяемости при испытаниях с использованием одного калибровочного образца с концентрацией 19НА 15 нг/мл.

Материалы и методы

Стандартные образцы: 19-норандростерон, d₄-19-норандростерон (D4-19НА) производства *National Measurement Institute* (США).

Вещества и реактивы: ацетон «ч. д. а.» (Россия), вода деионизированная MilliQ (тип 1), гелий газообразный очищенный марки «А», азот (чистота не менее 99,9 %); фермент β-глюкуронидаза из *E. coli* (*Roche Diagnostics*, Германия); натрия дигидрофосфат (чистота больше 99,5 %) (*Sigma-Aldrich*, Германия), калия гидрокарбонат (чистота больше 99 %) (*Fluka*, Германия); динатрия гидрофосфат (чистота больше 98 %) (*Sigma-Aldrich*, Германия), калия карбонат (чистота больше 99 %) (*Sigma-Aldrich*, Германия), метанол (чистота больше 99,8 %) (*Fisher Scientific*, Германия), пентан (чистота не меньше 99 %) (*Fisher Scientific*, Германия), дитиотреитол (чистота больше 99 %) (*Sigma-Aldrich*, Германия), аммония иодид (*Sigma-Aldrich*, Германия); сульфат натрия (чистота не меньше 99 %) (*Sigma-Aldrich*, Германия), МСТФА (N-метил-N-триметилсилилтрифторацетамид, чистота не меньше 97 %) (*Carl Roth*, Германия).

Стандартные растворы анализируемых соединений готовились путем растворения стандартного образца (19НА и D4-19НА) в необходимом количестве метанола (1 мг/мл); последовательным разбавлением метанолом готовились рабочие растворы 19НА с концентрациями 3000; 2500; 2000; 1500; 1300; 1000; 700; 500; 400; 200; 180; 140; 100; 80; 50 нг/мл и рабочий раствор D4-19НА (внутренний стандарт) с концентрацией 1000 нг/мл. Все образцы хранились при –20 °С.

Биологический материал. Образцы мочи, используемые для валидационных испытаний, собраны у добровольцев разного возраста и пола, не принимавших медицинские препараты и проинструктированных о недопустимости употребления каких-либо биологически активных добавок или стероидов, которые могли бы повлиять на метаболизм и стероидный профиль. Пробы хранились в полипропиленовых пробирках при –20 °С.

Калибровочные образцы готовились путем смешения холостой мочи, заведомо не содержащей определяемое соединение, с рабочими растворами 19НА соответствующей концентрации. Например, для приготовления раствора мочи с концентрацией 19НА 15 нг/мл было взято 2,94 мл мочи, к которой последовательно прибавили 30 мкл рабочего раствора 19НА с концентрацией 1500 нг/мл и 30 мкл раствора внутреннего стандарта D4-19НА с концентрацией 1000 нг/мл.

Пробоподготовка. К аликвоте мочи объемом 2,97 мл добавляли 30 мкл раствора внутреннего стандарта D4-19НА с концентрацией 1000 нг/мл, 1 мл фосфатного буферного раствора (рН 6,3), 30 мкл фермента β-глюкуронидазы. Далее образец тщательно перемешивали и оставляли на водяной бане при 56 °С в течение 70 мин. После гидролиза раствор охлаждали, добавляли 1 г Na₂SO₄, 1 мл карбонатного буферного раствора (рН 9,5) и 5 мл пентана. Экстракцию проводили на ротационном миксере в течение 10 мин. После центрифугирования органический слой отделяли и высушивали досуха при 40 °С в токе азота. К сухому остатку добавляли 30 мкл смеси МСТФА аммония иодида и дитиотреитола (2000 : 4 : 3) (объем/масса/масса) и дериватизировали при 70 °С в течение 20 мин. Далее дериватизированные экстракты переносили в виалы для анализа ГХ-МС/МС.

Оборудование и условия. Инструментальный анализ проводился на газовом хроматографе Agilent 7890 (Agilent Technologies, США) с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» Agilent 7000 (Agilent Technologies, США) и газовом хроматографе TRACE 1310 (Thermo Fisher Scientific, США) с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» TSQ 8000 (Thermo Fisher Scientific, США). Газохроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке Ultra-1 (Agilent) длиной 17 м и с внутренним диаметром 0,20 мм, в качестве неподвижной фазы применяли 100 % диметилполисилоксан толщиной 0,11 мкм. Температурный режим представлен в табл. 1.

Таблица 1

Температурный режим колонки

Table 1

Column temperature mode

№ п/п	Скорость изменения температуры, °С/мин	Температура, °С	Время поддержания достигнутой температуры, мин
1	–	179	0
2	4	220	0
3	20	310	1

Режим ввода пробы (2 мкл) – с делением потока 1 : 20. Температура испарителя и линии переноса пробы 300 °С. Скорость потока гелия (газ-носитель) поддерживалась на уровне 1,65 мл/мин. Температура ионного объема установлена на 250 °С с энергией ионизации 70 эВ и газом вторичной ионизации азотом. Детектирование ионов проводилось в режиме мониторинга множественных реакций (MRM mode). Перечень ионов представлен в табл. 2. Управление системой ГХ-МС/МС и обработка результатов осуществлялись с использованием программного обеспечения *MassHunter*.

Таблица 2

Режим детектирования ионов

Table 2

Ion detection mode

Определяемое вещество	Ион-предшественник, m/z	Ион-продукт, m/z	Энергия вторичной ионизации, эВ
бис-ТМС- d_4 -19-норандростерон (внутренний стандарт)	409,3	229,2	15
бис-ТМС-19-норандростерон	405,3	225,2	15
	405,3	315,3	10

Общее время анализа одного закола составило 16 мин. Время удерживания 19NA и D4-19NA – 8,82 и 8,80 мин соответственно. Количественное определение проводилось по соотношению площадей целевого анализа и внутреннего стандарта.

Валидация метода. Нижний предел количественного определения (НПКО). В рамках данной работы был определен НПКО с использованием семи образцов мочи с концентрациями стандартного образца 19NA 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 1,8; 2,0 и 5,0 нг/мл.

Селективность оценена по отношению к мешающим пикам в образцах, приготовленных из алиquot мочи шести добровольцев.

Линейность калибровочной кривой проверена в диапазоне концентраций 1–30 нг/мл, рассчитан коэффициент корреляции.

Повторяемость и правильность определялись на четырех уровнях концентрации: 1; 2; 10 и 15 нг/мл. При этом повторяемость оценивалась по коэффициенту вариации, правильность – как отношение полученных значений концентраций 19NA к предписанным (в процентах). Рассчитана **неопределенность** результатов на тех же уровнях концентрации: 1; 2; 10 и 15 нг/мл. Для этого в течение трех дней тремя химиками были приготовлены по 10 растворов на каждом уровне концентрации (всего 120 растворов). Оценены **степень экстракции** целевого вещества в ходе подготовки пробы, **влияние матрицы**, **стабильность анализируемых образцов**, **робастность**.

Проведены испытания серий образцов мочи, содержащих 19NA в концентрациях 2,5; 9,0 и 15,0 нг/мл (по 10 образцов в серии), с использованием одного калибровочного образца, рассчитаны правильность и повторяемость полученных данных.

Результаты и их обсуждение

В качестве возможного экстрагента для жидкость-жидкостной экстракции 19NA из мочи рассматривались метилтретбутиловый эфир, дихлорметан и пентан. В процессе разработки методики было установлено, что наибольшей селективностью из перечисленных растворителей обладает пентан (данные не представлены). Далее для системы пентан – насыщенный раствор сульфата натрия была оценена константа распределения и степень экстракции 19NA. Оказалось, что среднее значение константы распределения превышает 20, следовательно, степень экстракции 19NA из насыщенного раствора сульфата натрия в пентан с учетом соотношения фаз 1 : 1 составляет более 95 %, что вполне достаточно для целей анализа.

Для определения НПКО было приготовлено семь образцов мочи с концентрациями 19NA в них 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 1,8; 2,0 и 5,0 нг/мл. Пробоподготовка была проведена, как описано выше. Образцы проанализированы в условиях повторяемости. НПКО рассчитан по формуле

$$\text{НПКО} = 10 \frac{s_0}{a},$$

где a – тангенс угла наклона прямой вида $y = b + ax$, найденной по методу наименьших квадратов; s_0 – стандартное отклонение экспериментально найденных значений от значений, определенных по модели указанной прямой:

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} - \left(\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right)^2 \left(\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right)^{-1}}{n-2}},$$

здесь n – количество проведенных измерений; x_i – предписанное значение i -й концентрации 19NA в моче, нг/мл; y_i – экспериментально найденное значение отношения площади пика 19NA по переходу 405,3 → 225,2 к площади пика D4-19NA того же образца для i -й концентрации 19NA в моче.

Рассчитанное значение НПКО составило 1,0 нг/мл.

Для того чтобы подтвердить селективность метода, было приготовлено шесть растворов, заведомо не содержащих 19NA, и раствор 19NA с концентрацией 1 нг/мл. На хроматограммах испытуемых растворов, не содержащих 19NA, на участке $\pm 0,1$ мин от времени удерживания должны отсутствовать пики со значениями площади мешающего пика по отношению к площади пика для раствора 19NA с концентрацией 1 нг/мл более 25 %. На полученных хроматограммах холостых растворов площади мешающих пиков не превысили 3 % (рис. 2).

Для проверки линейности приготовлено 10 растворов с диапазоном концентраций 1–30 нг/мл. Уравнение регрессии $Y = 0,1236C_{19NA}$. Свободный член прямой определен как незначимый по критерию Стьюдента. Коэффициент детерминации R^2 при этом составил 0,993.

Повторяемость оценивалась путем расчета коэффициента вариации CV для концентраций 1; 2; 10 и 15 нг/мл, для каждой из которых было приготовлено по 10 растворов.

Выражение комбинированной стандартной неопределенности $u_c(c)$, соответствующей значению c концентрации 19NA в моче, имеет вид

$$u_c(c) = \sqrt{s_w^2 + u^2(B)},$$

где s_w – стандартное отклонение, определенное при анализе образцов:

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^t (c_{i,l,k} - \bar{c}_i)^2}{n(t-1)}},$$

здесь n – количество полученных значений для i -й концентрации; t – число задействованных химиков; $\bar{c}_{i,l,k}$ – значение концентрации i -го уровня для данного повтора k , полученное оператором l ; \bar{c}_i – среднее значение для i -й концентрации;

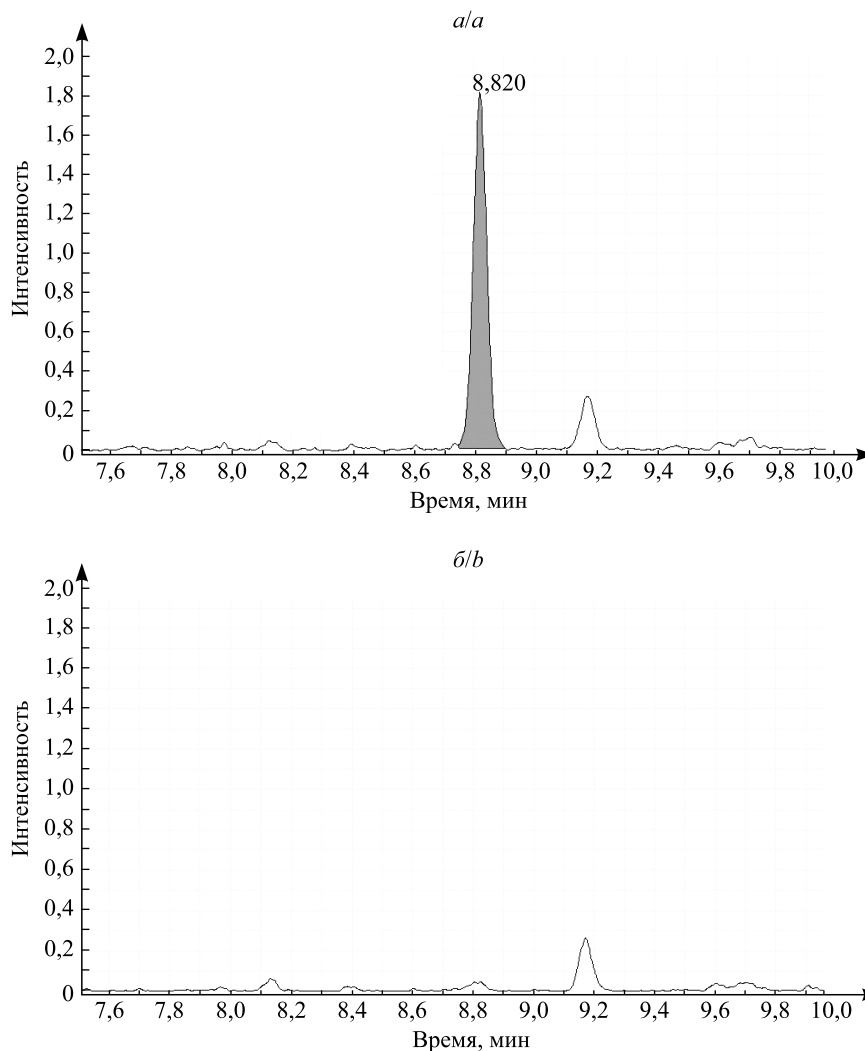


Рис. 2. Типичные хроматограммы образца мочи с концентрацией 19NA 1 нг/мл (а) и холостого образца (б)
Fig. 2. Typical chromatograms of urine samples with 19NA concentration of 1 ng/mL (a) and blank urine sample (b)

$u(B)$ – неопределенность смещения:

$$u(B) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u_{ref}^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2},$$

здесь RMS_{bias}^2 – средняя сумма квадратов отклонений от истинного значения:

$$RMS_{bias}^2 = \frac{\sum (bias_k)^2}{n},$$

$bias_k$ – отклонение k -го результата измерения c_k от предписанного значения c_0 , n – объем объединенной выборки для каждого значения концентрации 19NA в моче; u_{ref}^2 – стандартная неопределенность предписанной концентрации 19NA в растворах; $\frac{S_{bias}}{\sqrt{n}}$ – стандартное отклонение среднего значения $bias$.

При нахождении величины u_{ref}^2 использовался подход, отражающий все этапы приготовления растворов для исследования неопределенности (разбавление и аликвотирование). Общий вид данной модели:

$$C = f(m, V),$$

где C – конечная концентрация 19NA в образцах мочи; m – масса стандартного образца; V – объем растворителя (метанол, вода).

Рассчитанные значения повторяемости, правильности и неопределенности для концентрации 19NA на уровне 1; 2; 10 и 15 нг/мл приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Полученные данные по повторяемости, правильности
и неопределенности метода при использовании калибровочной кривой**

Table 3

**Repeatability, trueness and uncertainty
of the method obtained with calibration curve**

Концентрация 19NA, нг/мл	Повторяемость CV, %	Правильность, %	Неопределенность, %
1	2,8	2,8	5,7
2	2,1	2,2	7,8
10	2,5	1,6	6,7
15	3,0	4,9	9,3

Степень экстракции составила 97,0 % при CV = 7,1 %. Эффект матрицы не превысил 2 %.

Стабильность анализируемых образцов – 4 сут хранения в лотке автосамплера и 9 сут хранения в холодильнике (от +2 до +8 °C).

Робастность методики установлена относительно разных специалистов, проводящих испытания, и хромато-масс-спектрометров.

Для серий образцов мочи, содержащих 19NA в концентрациях 2,5; 9,0 и 15,0 нг/мл (по 10 образцов в серии), выполнены испытания с использованием одного калибровочного образца (табл. 4).

Таблица 4

**Полученные данные по повторяемости
и правильности метода при использовании
одного калибровочного образца**

Table 4

**Repeatability and trueness of the method
obtained with one calibration point**

Концентрация 19NA, нг/мл	Повторяемость CV, %	Правильность, %
2,5	4,2	16,4
9,0	3,5	11,9
15,0	2,2	7,8

Как следует из табл. 3 и 4, при использовании одного калибровочного образца в соответствии с [4] и повторяемость, и правильность хуже, чем при использовании калибровочной кривой (применялись 10 калибровочных образцов с концентрацией 19NA в диапазоне 1–30 нг/мл). Тем не менее показанная точность полуколичественного определения позволяет принять решение о превышении пороговых концентраций 19NA и необходимости дополнительных исследований образца согласно техническому документу ВАДА [4].

Заключение

Методика количественного определения 19NA в антидопинговой лаборатории разработана впервые. Она включает простую и экспрессную пробоподготовку с использованием одностадийной жидкость-жидкостной экстракции и чувствительный, селективный анализ на газовом хроматографе с масс-детектором типа «тройной квадруполь». Оценены селективность, линейность, правильность, повторяемость, эффект матрицы, степень экстракции, робастность методики. НПКО для 19NA составил 1 нг/мл, неопределенность полученных результатов – менее 10 %.

Таким образом, разработанный метод оказался пригодным для определения концентрации основного метаболита нандролон – 19-норандростерона – в соответствии с требованиями технического документа ВАДА и может использоваться в лабораториях для рутинного мониторинга нелегального применения анаболических стероидов.

Библиографические ссылки

1. Bizet BLe, Monteau F, Gaudin I. Evidence for the presence of endogenous 19-norandrosterone in human urine. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* [Internet]. 1999 February 19 [cited 2018 August 28];723:157–172. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10080643>.
2. Schanzer W. Metabolism of anabolic androgenic steroids. *Clinical Chemistry* [Internet]. 1996 July [cited 2018 October 24]; 42(7):1001–1020. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8674183>.
3. WADA Technical Document – TD2018MRPL. *Technical Document for minimum required performance levels* [Internet]. 2018 January 1 [cited 2018 March 19]. Available from: <https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/td2018mrpl-0>.
4. WADA Technical Document – TD2017NA. *Technical Document for the harmonization of analysis and reporting of 19-Norsteroids related to nandrolone* [Internet]. 2017 September 1 [cited 2018 March 30]. Available from: <https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/td2017na>.
5. 2017 Anti-Doping Testing Figures [Internet]. 2018 July 13 [cited 2018 November 14]. Available from: <https://www.wada-ama.org/en/resources/laboratories/anti-doping-testing-figures-report>.
6. Dehennin L, Bonnaire Y, Plou Ph. Urinary excretion of 19-norandrosterone of endogenous origin in man: quantitative analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences of Applications* [Internet]. 1999 January [cited 2018 February 5];721:301–307. Available from: <http://www.biomedsearch.com/nih/Urinary-excretion-19-norandrosterone-endogenous/10052703.html>.
7. Buiarelli Fr, Giannetti L, Jasionowska R. Determination of nandrolone metabolites in human urine: comparison between liquid chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010;24:1881–1894. DOI: 10.1002/rcm.4583.
8. Strahm E, Baume N, Mangin P, Saugy M, Ayotte C, Saudan C. Profiling of 19-norandrosterone sulfate and glucuronide in human urine: Implications in athlete's drug testing. *Steroids*. 2009;74:359–364. DOI: 10.1016/j.steroids.2008.11.005.

References

1. Bizet BLe, Monteau F, Gaudin I. Evidence for the presence of endogenous 19-norandrosterone in human urine. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* [Internet]. 1999 February 19 [cited 2018 August 28];723:157–172. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10080643>.
2. Schanzer W. Metabolism of anabolic androgenic steroids. *Clinical Chemistry* [Internet]. 1996 July [cited 2018 October 24]; 42(7):1001–1020. Available from: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8674183>.
3. WADA Technical Document – TD2018MRPL. *Technical Document for minimum required performance levels* [Internet]. 2018 January 1 [cited 2018 March 19]. Available from: <https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/td2018mrpl-0>.
4. WADA Technical Document – TD2017NA. *Technical Document for the harmonization of analysis and reporting of 19-Norsteroids related to nandrolone* [Internet]. 2017 September 1 [cited 2018 March 30]. Available from: <https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/td2017na>.
5. 2017 Anti-Doping Testing Figures [Internet]. 2018 July 13 [cited 2018 November 14]. Available from: <https://www.wada-ama.org/en/resources/laboratories/anti-doping-testing-figures-report>.
6. Dehennin L, Bonnaire Y, Plou Ph. Urinary excretion of 19-norandrosterone of endogenous origin in man: quantitative analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences of Applications* [Internet]. 1999 January [cited 2018 February 5];721:301–307. Available from: <http://www.biomedsearch.com/nih/Urinary-excretion-19-norandrosterone-endogenous/10052703.html>.
7. Buiarelli Fr, Giannetti L, Jasionowska R. Determination of nandrolone metabolites in human urine: comparison between liquid chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010;24:1881–1894. DOI: 10.1002/rcm.4583.
8. Strahm E, Baume N, Mangin P, Saugy M, Ayotte C, Saudan C. Profiling of 19-norandrosterone sulfate and glucuronide in human urine: Implications in athlete's drug testing. *Steroids*. 2009;74:359–364. DOI: 10.1016/j.steroids.2008.11.005.

Статья поступила в редколлегию 18.12.2018.
Received by editorial board 18.12.2018.

УДК 544.77:544.174.5

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЕЙ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾, В. А. ЖУРАВКОВ¹⁾, Н. П. ОСИПОВИЧ¹⁾, Г. В. ШИШКО¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Изучена возможность получения гидрозолей золота в водной среде из тетрахлораурата водорода при использовании в качестве восстанавливающего и стабилизирующего реагента $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Установлено, что в зависимости от величины pH реакционной среды могут быть получены как наноразмерные осадки (~60 нм), так и гидрозолы золота, состоящие из сферических, однородных по размерам (12–15 нм) наночастиц. Стабильные золи золота формируются при $\text{pH} \geq 10,5$, а скорость процесса золеобразования зависит от температуры и концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и растет с их увеличением. Электрохимическое исследование процессов восстановления HAuCl_4 и окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ показало, что возможность формирования гидрозолей золота в щелочной среде обусловлена кинетической заторможенностью процесса восстановления образующихся при этом гидроксокомплексов золота.

Ключевые слова: наночастицы золота; гидрозолы золота; восстановление тетрахлораурата водорода; $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

SYNTHESIS OF GOLD HYDROSOLS IN THE PRESENCE OF Na_2EDTA

G. P. SHEVCHENKO^a, V. A. ZHURAVKOV^a, N. P. OSIPOVICH^a, G. V. SHISHKO^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. A. Zhuravkov (zhuravkov@gmail.com)

The possibility of Na_2EDTA applying as a reducing and stabilizing reagent in aqueous medium to obtain gold hydrosols from hydrogen tetrachloroaurate was studied. It was found that, depending on the pH of the reaction medium, both nanosized precipitates (~60 nm) and gold hydrosols, consisting of spherical nanoparticles of uniform size (12–15 nm), can be obtained. Stable gold sols are formed at $\text{pH} \geq 10.5$. Sol formation process rate depends on the temperature and concentration of Na_2EDTA and increases with their increase. An electrochemical study of processes of HAuCl_4 reduction and Na_2EDTA oxidation showed that the possibility of gold hydrosols formation in an alkaline medium is due to the kinetic inhibition of the reduction process of gold hydroxo complexes formed during this process.

Key words: gold nanoparticles; gold hydrosols; reduction of hydrogen tetrachloroaurate; Na_2EDTA .

Образец цитирования:

Шевченко ГП, Журавков ВА, Осипович НП, Шишко ГВ. Синтез гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2019;1:86–94.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-86-94>

For citation:

Shevchenko GP, Zhuravkov VA, Osipovich NP, Shishko GV. Synthesis of gold hydrosols in the presence of Na_2EDTA . Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2019;1:86–94. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-86-94>

Авторы:

Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Виктор Анатольевич Журавков – научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Николай Павлович Осипович – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории свободнорадикальных процессов.
Галина Викентьевна Шишко – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Gvidona P. Shevchenko, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of nanochemistry.
gvidonashevchenko@gmail.com
Victor A. Zhuravkov, researcher at the laboratory of nanochemistry.
zhuravkov@gmail.com
Nikolaj P. Osipovich, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of chemistry of free radical processes.
osipovichnp@gmail.com
Galina V. Shishko, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
galashishko@gmail.com

Введение

В последние годы наночастицы золота широко используются как эффективные оптические преобразователи биоспецифических взаимодействий. В частности, резонансные оптические свойства нанометровых металлических частиц успешно применяются для разработки биочипов и биосенсоров. Подобные устройства представляют большой интерес для биологии (определение нуклеиновых кислот, белков и метаболитов), медицины (скрининг лекарственных веществ, выявление антител и антигенов, диагностика инфекций) и химии (мониторинг объектов окружающей среды, количественный анализ растворов и дисперсных систем).

Золотые наночастицы с плазмонным резонансом (ПР) находят разнообразные применения благодаря возможности настройки полосы спектра и амплитуды ПР за счет изменения размера, формы, структуры частиц и их диэлектрического окружения [1–3]. Хотя изменения ПР, индуцированные адсорбцией биомолекул, обычно достаточно малы, они с успехом используются для детектирования биоспецифического связывания макромолекул в клинической экспресс-диагностике. Наночастицы золота также широко используются для детектирования КР-сигнала (комбинационное рассеяние) единичных молекул, адсорбированных на их поверхности [4; 5], причем интенсивность сигнала в значительной степени зависит от способа их получения.

Необходимость повышения эффективности активных плазмонных материалов в указанных применениях требует совершенствования методик их приготовления, в частности направленных на снижение негативного влияния полимерных стабилизирующих оболочек в процессе синтеза наночастиц. Представляют интерес работы по синтезу наночастиц золота без использования традиционных восстановителей и полимерных стабилизаторов, когда восстанавливающий реагент выступает также в роли стабилизатора формируемых наночастиц золота. В этом качестве могут служить некоторые органические реагенты, например акриламид [6], или вторичные амины (дибутиламин, диоктиламин и др.) [7]. В этой связи представляет интерес формирование наночастиц золота в присутствии натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТА}$) [8–12]. Однако во всех известных работах обсуждается получение наночастиц золота в твердой фазе (в виде осадка [12] или диспергированных в полимерных матрицах [9]). В литературе конкретные данные, касающиеся препаративных особенностей синтеза гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, практически отсутствуют.

Ранее авторами данной статьи подробно изучен процесс формирования наночастиц серебра в растворе $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, установлен механизм реакции и особенности их морфологии в зависимости от условий синтеза [13]. Показано, что образование наночастиц серебра в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ происходит только в щелочной среде (рН 9,5–12,0) при нагревании и соотношении $\text{Ag}^+/\text{L} \geq 1$ через образование AgOH и его последующее термическое разложение и не связано с восстановительной активностью $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Получаемые серебряные комплексы с $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ служат поставщиком ионов Ag^+ в раствор, а $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ играет роль стабилизатора наночастиц. При этом было установлено значительное влияние условий синтеза золей серебра в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на их оптические спектры, в частности показано, что по эффективности усиления спектров КР такие золи могут различаться на порядок в зависимости от условий синтеза и длины волны возбуждающего лазера [13]. В развитие этих работ в данной статье представлены результаты систематического исследования особенностей формирования гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

Материалы и методы

Для получения золей золота использовали растворы 0,023 моль/л $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, 0,075 моль/л NaOH , 0,008 моль/л $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$. Синтез золей осуществляли по следующей методике. При перемешивании к раствору комплексона добавляли раствор NaOH до нужного значения рН, нагревали ($\sim 2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до определенной температуры, добавляли раствор соли золота и выдерживали необходимое при этой температуре время (20–60 мин). Концентрация золота во всех золях составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, мольное соотношение AuCl_4^-/L в основной серии опытов равнялось 1,0. В эксперименте значения рН варьировали от 2,9 (без добавления NaOH) до 12,0.

Образцы золей золота исследовали методами оптической спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для регистрации спектров поглощения использовали двухлучевой спектрофотометр Cary 500 в диапазоне длин волн 250–1200 нм, измерения проводили в 1-сантиметровой кварцевой кювете разбавлением золей в четыре раза. Морфологию и гранулометрический состав полученных золей определяли методом ПЭМ на приборе ЭМ-125К (Россия).

Электрохимические исследования выполняли в стандартной трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата ПИ-50. Использовали Au-проволоку в качестве рабочего электрода, вспомогательный Pt-электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения. Растворы термостатировали при 25 и 60 °С и деаэрировали продуванием азота.

Результаты и их обсуждение

В кислой среде (рН 2,9–5,0) при 25 °С смесь растворов $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и комплексона при соотношении $(\text{AuCl}_4)^-/\text{Na}_2\text{ЭДТА} = 1$ хранится без видимых изменений несколько часов, и примерно через сутки выпадают осадки коричневатого-желтого цвета, при температуре 50 °С и выше осадки образуются в течение нескольких минут, формирования золь не наблюдается. По данным рентгенофазового анализа (РФА), осадки представляют собой металлическое золото. В нейтральной и слабощелочной средах при 25 °С наблюдается процесс золеобразования, но скорость процесса низкая. Так, в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в нейтральной среде золь с максимальным значением оптической плотности 1,2–1,4 образуется в течение нескольких суток, а при рН 12,0 – в течение нескольких недель.

При увеличении температуры до 50 °С и выше в условиях нейтральной или слабощелочной среды вплоть до рН $\leq 10,0$ выпадает осадок металлического золота, но уже при рН $\geq 10,5$ начинают формироваться устойчивые золи золота темно-вишневого цвета с выраженным плазмоном в спектре поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 525 \text{ нм}$ (рис. 1).

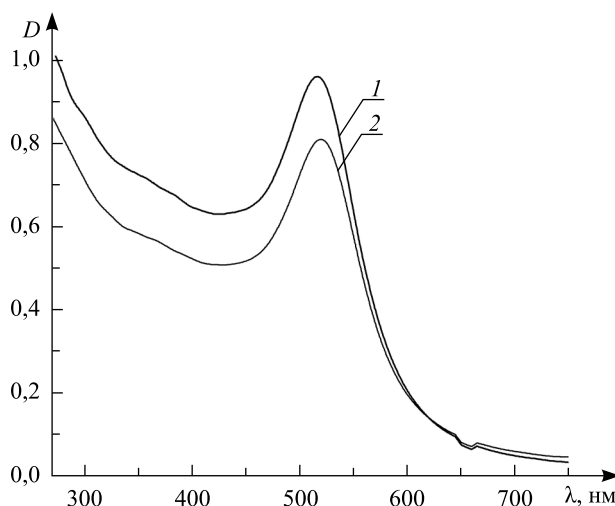


Рис. 1. Нормализованные оптические спектры поглощения гидрозолей золота, синтезированных в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, при различных значениях рН: 1 – 10,5; 2 – 12,0

Fig. 1. Normalized optical absorption spectra of gold hydrosols synthesized in the presence of Na_2EDTA , at various pH values: 1 – 10.5; 2 – 12.0

Влияние рН реакционной среды на морфологию и размер образующихся наночастиц золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на основании ПЭМ-исследований представлено на рис. 2. В кислой среде (рН 3–6) формируются осадки наночастиц золота, заметно различающиеся по форме и размерам (рис. 2, а). В нейтральной и слабощелочной среде (рН 7–9) такие осадки состоят из цепочечных структур (рис. 2, б). При высоких значениях щелочности среды (рН 10,5–12,0) образуются гидрозолы золота, состоящие из однородных по форме и размеру наночастиц (рис. 2, в, г).

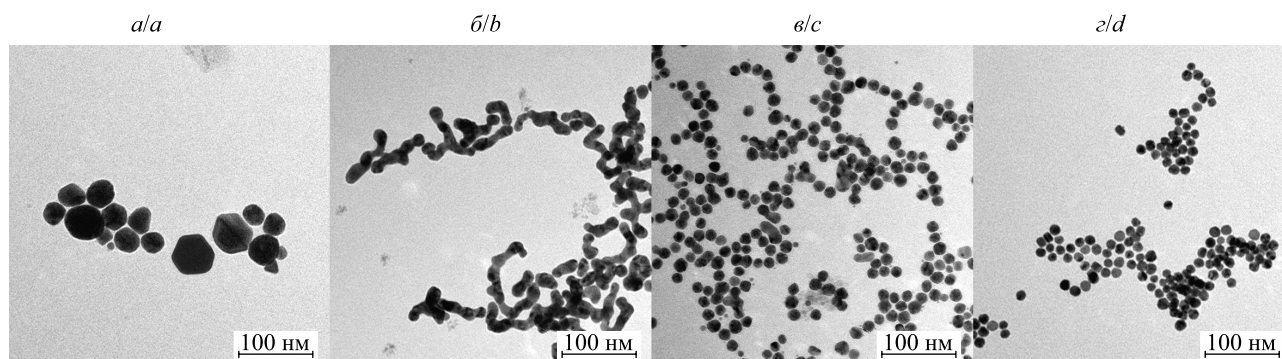


Рис. 2. ПЭМ-снимки наночастиц золота, синтезированных в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, при различных значениях рН: а – 5,0; б – 9,0; в – 10,5; г – 12,0

Fig. 2. TEM images of gold nanoparticles synthesized in the presence of Na_2EDTA , with various pH values: а – 5.0; б – 9.0; в – 10.5; г – 12.0

Гранулометрические данные вышеуказанных образцов приведены в табл. 1, из которой следует, что при увеличении щелочности реакционной среды наблюдается следующая тенденция: синтезированные наночастицы золота уменьшаются и распределение по размерам становится более однородным.

Таблица 1

Размеры наночастиц золота, синтезированных в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, при различных значениях pH рабочей среды (температура реакционной среды $90\text{ }^\circ\text{C}$)

Table 1

The size of gold nanoparticles synthesized in the presence of Na_2EDTA , at different pH values of the working medium (reaction temperature $90\text{ }^\circ\text{C}$)

pH	d_{min} , нм	d_{max} , нм	d_{cp} , нм	Стандартное отклонение*
5,0	18,6	60,1	38,3	12,4
9,0	14,7	30,7	21,5	5,4
10,5	10,2	19,6	15,1	2,2
12,0	9,5	14,8	12,4	1,3

*Значения стандартного отклонения рассчитаны с использованием пакета компьютерных программ *OriginPro 8.1*.

Исходя из полученных результатов, дальнейшие исследования проводили при значениях щелочности реакционной среды 10,5–12,0 и температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 3 и 4 приведены зависимости величин D_{max} золей золота от времени синтеза при разных значениях pH реакционной среды и концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

Установлено, что с увеличением pH реакционной среды от 10,5 до 12,0 скорость процесса формирования золей заметно уменьшается (см. рис. 3). В то же время при повышении концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в пределах $(2,5\text{--}5,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л скорость золеобразования возрастает (см. рис. 4, кривые 1, 2). Дальнейшее увеличение концентрации лиганда (см. рис. 4, кривая 3) оказывает незначительное влияние на скорость золеобразования золотых наночастиц.

Для выяснения причин влияния pH и температуры на процесс образования золей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ проведены электрохимические исследования восстановления HAuCl_4 и окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, которые показали (рис. 5), что при pH 2,9 раствора и температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ волна восстановления золота из HAuCl_4 начинается с 0,88 В и проходит через пик C^{Au} при 0,74 В. При увеличении pH до 8,0 и 12,0 эта волна сдвигается в катодном направлении, причем при pH 12,0 на ней появляется

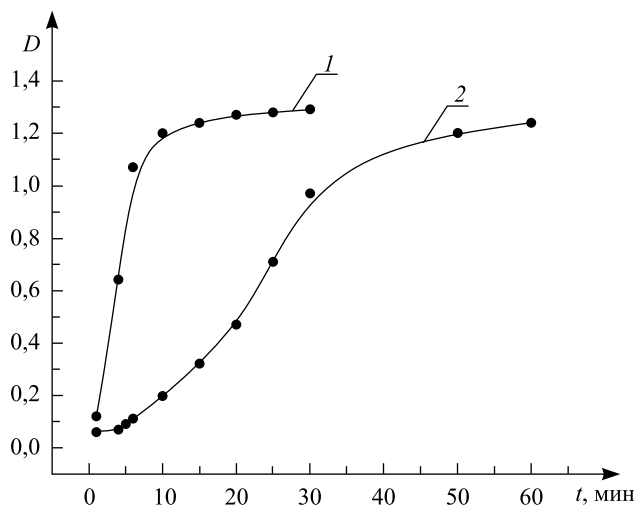


Рис. 3. Зависимость максимальной оптической плотности золей золота от времени синтеза при значениях pH реакционной среды: 1 – 10,5; 2 – 12,0. $[\text{HAuCl}_4] = [\text{Na}_2\text{ЭДТА}] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Fig. 3. Dependence of the maximum optical density of gold sols on the synthesis time at different pH values of the reaction medium: 1 – 10.5; 2 – 12.0. $[\text{HAuCl}_4] = [\text{Na}_2\text{EDTA}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L

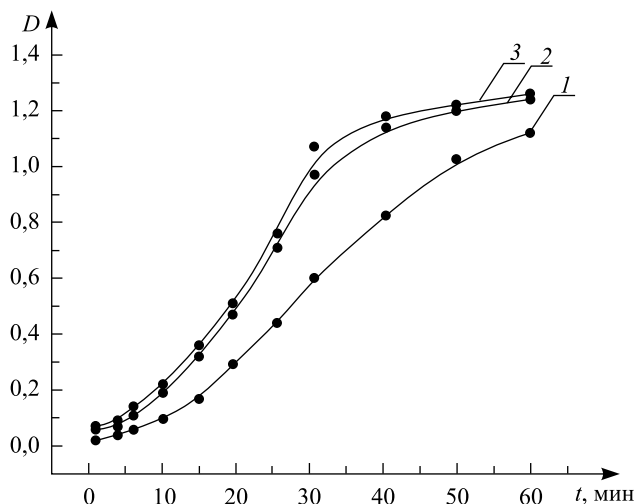


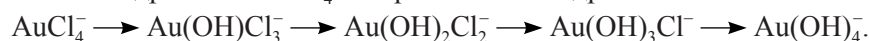
Рис. 4. Зависимость максимальной оптической плотности зольей золота от времени синтеза при разных значениях концентрации $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$: 1 – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – 10^{-3} моль/л. Во всех случаях $[\text{HAuCl}_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH 12,0

Fig. 4. Dependence of gold sols maximum optical density on the synthesis time at different values of the concentration of Na_2EDTA : 1 – $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 2 – $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 3 – 10^{-3} mol/L. In all cases, $[\text{HAuCl}_4] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, pH 12.0

второй пик S^{Au} . Последнее может быть связано с реализацией ступенчатого восстановления золота $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(0)}$ в щелочной среде.

Поскольку на электрохимическое восстановление золота из AuCl_4^- щелочность не влияет, то появление pH-зависимости может быть связано с изменением состава комплекса $[\text{AuCl}_4^-]$ при повышении pH в условиях отсутствия в растворе заметных концентраций хлорид-ионов. Об изменении состава комплекса свидетельствуют спектры поглощения растворов $\text{H[AuCl}_4^-]$ при разном значении pH (рис. 6). Так, при pH 3,0 в спектре раствора HAuCl_4 наблюдается два максимума при $\lambda_{\text{max}}^1 = 294$ нм и $\lambda_{\text{max}}^2 = 220$ нм. С повышением pH до 4,5 максимумы поглощения смещаются в коротковолновую область до $\lambda_{\text{max}}^1 = 280$ нм и $\lambda_{\text{max}}^2 = 211$ нм. При дальнейшем повышении pH до 6,0 и 12,0 (см. рис. 6, кривые 3, 4) первый максимум в спектре исчезает, а второй смещается до 210 и 206 нм соответственно.

С учетом литературных данных [14] наблюдаемые изменения в спектрах поглощения растворов HAuCl_4 можно связать с гидролизом AuCl_4^- и образованием гидроксокомплексов золота:



Наличие OH-групп в составе комплексного аниона приводит к появлению pH-зависимости электрохимического восстановления золота.

Окисление $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на золотом электроде в растворе с pH 3 и 20 °C регистрируется на вольтамперограмме в виде двух анодных пиков: A_1^{EDTA} (0,97 В) и A_2^{EDTA} (1,1 В) (см. рис. 5). Сопоставляя данные электрохимического исследования анодного окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и катодного восстановления комплексных ионов золота, можно отметить, что имеется область сопряжения этих реакций (отмечено на рис. 5, а). Это указывает на возможность восстановления золота из растворов $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в данных условиях, что и подтверждается экспериментально.

При pH, равном 8,0 и 12,0, и 20 °C электрохимического окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ на золотом электроде не наблюдается (см. рис. 5, б, в). Соответственно, нет и сопряжения тока анодного окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и катодного восстановления HAuCl_4 , т. е. восстановление золота не должно происходить. Однако отсутствие на вольтамперограммах сопряжения соответствующих процессов может быть связано с кинетической заторможенностью окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ при 20 °C, а не с его термодинамической невозможностью. Действительно, восстановление комплексных ионов золота при pH, равном 8,0 и 12,0, наблюдается, но протекает очень медленно и образуется не осадок, а золь. Электрохимические данные показывают, что процесс восстановления сильно заторможен кинетически (ток сопряжения очень мал). Поэтому при восстановлении золота в случае pH 8,0 и 12,0 при 20 °C получается золотой золь (рост частиц значительно заторможен).

Возможность восстановления HAuCl_4 в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ в щелочной среде с образованием зольей подтверждают результаты электрохимического исследования, проведенного при более высокой температуре (60 °C) (рис. 7). На золотом электроде на вольтамперограммах наблюдаются два (A_1^{EDTA} и A_2^{EDTA}) анодных пика окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ при pH 8,0 или один (A_1^{EDTA}) при pH 12,0. Процессы окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и процессы восстановления HAuCl_4 в указанных условиях сопряжены.

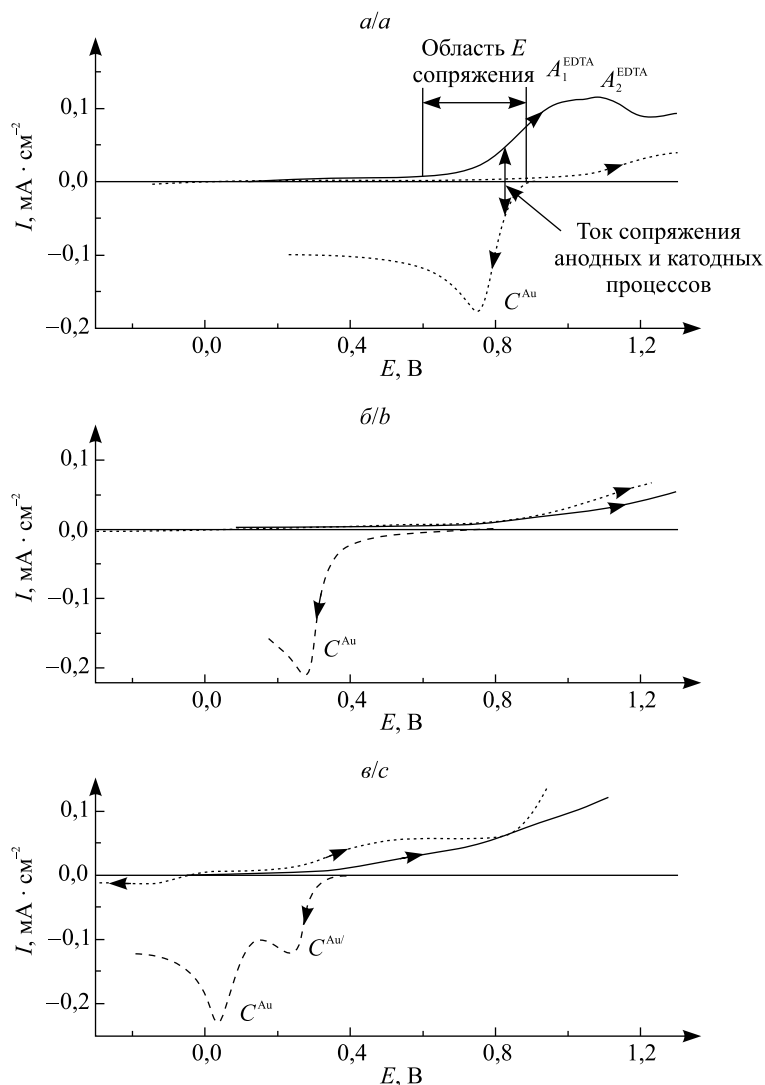


Рис. 5. Вольтамперограммы золотого электрода в растворах 0,0005 моль/л HAuCl_4 (штриховая линия), 0,0005 моль/л Na_2EDTA (сплошная линия) и в фоновом электролите (пунктирная линия) при pH, равном 2,9 (а), 8,0 (б) и 12,0 (в). Фоновый электролит 0,1 моль/л KNO_3 . Скорость развертки потенциала 25 мВ/с, температура 20 °С

Fig. 5. Voltammograms of the gold electrode in solutions 0.0005 mol/L HAuCl_4 (dashed line), 0.0005 mol/L Na_2EDTA (solid line) and in the background electrolyte (dotted line) at pH 2.9 (a), 8.0 (b) and 12.0 (c). Background electrolyte 0.1 mol/L KNO_3 . The potential scan rate is 25 mV/s, the temperature is 20 °C

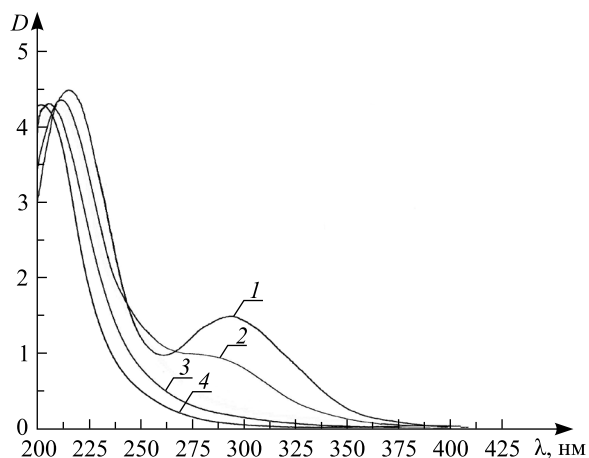


Рис. 6. Оптические спектры $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора $\text{H[AuCl}_4]$ при значениях pH: 1 – 3,0; 2 – 4,5; 3 – 6,0; 4 – 12,0

Fig. 6. Optical spectra of $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L $\text{H[AuCl}_4]$ solution at different pH values: 1 – 3.0; 2 – 4.5; 3 – 6.0; 4 – 12.0

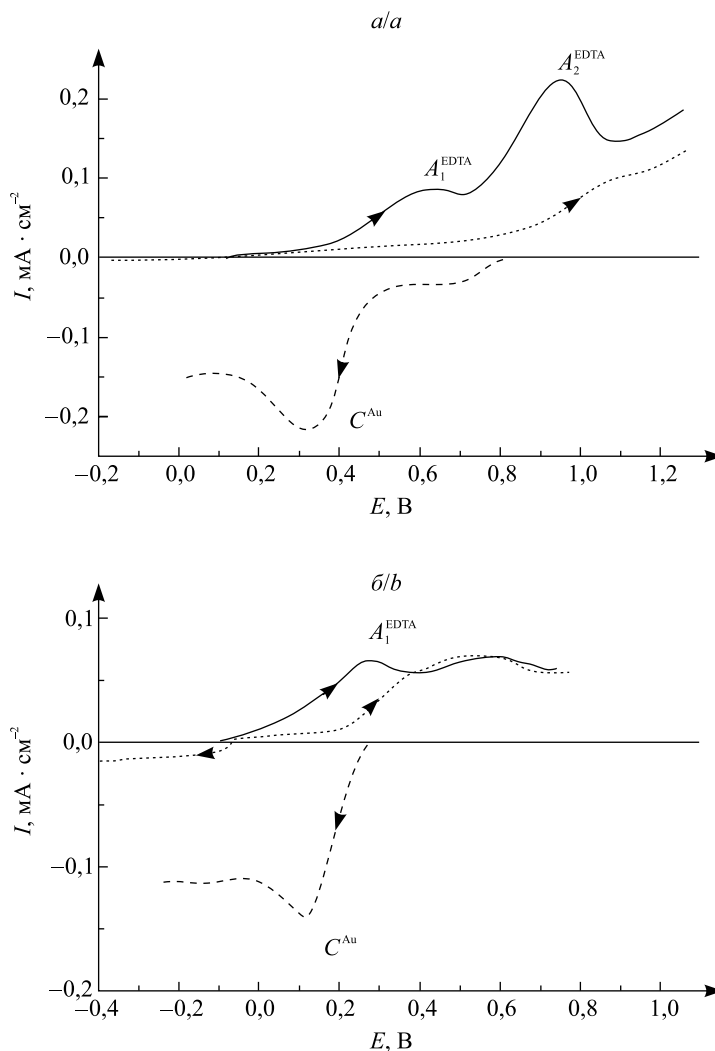


Рис. 7. Вольтамперограммы золотого электрода в растворах 0,0005 моль/л HAuCl_4 (штриховая линия), 0,0005 моль/л $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ (сплошная линия) и в фоновом электролите (пунктирная линия) при pH 8,0 (а) и pH 12,0 (б).
Фоновый электролит – 0,1 моль/л KNO_3 .
Скорость развертки потенциала 25 мВ/с, температура 60 °С

Fig. 7. Voltammograms of the gold electrode in solutions 0.0005 HAuCl_4 (dashed line), 0.0005 mol/L Na_2EDTA (solid line) and in the background electrolyte (dotted line) at pH 8.0 (a), 12.0 (b).
The background electrolyte is 0.1 mol/L KNO_3 .
The potential scan rate is 25 mV/s, the temperature is 60 °C

Заключение

Изучена возможность получения гидрозолей золота в водной среде при использовании в качестве восстанавливающего и стабилизирующего реагента $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$.

Установлено, что на процесс формирования наночастиц золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ оказывают влияние такие факторы, как концентрация комплексона, температура и величина pH реакционной среды. При 20–25 °С независимо от значения pH реакция образования наночастиц золота протекает медленно (в течение десятков часов), а при более высоких температурах (не менее 50 °С) заметно ускоряется (до десятков минут). При указанных температурах в кислой, нейтральной и слабощелочной среде (pH ≤ 10,0) образуется твердая фаза (осадки) наночастиц золота, которые заметно отличаются по форме и размерам, а также могут образовывать (в слабощелочной среде, pH ~ 9,0) цепочечные структуры. В щелочной среде (pH от 10,5 до 12,0) образуются гидрозолы золота, состоящие из сферических наночастиц, близких по размерам, причем увеличение значения pH реакционной среды приводит к формированию более мелких и однородных по размеру наночастиц. Необходимо отметить, что ука-

занной закономерности также подчиняется стабильность гидрозолей золота. Таковые, полученные при pH 10,5, стабильны в течение нескольких месяцев, тогда как полученные при pH 12,0 – не менее года. Электрохимическое исследование процессов восстановления HAuCl_4 и окисления $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ показало, что формирование гидрозолей золота в щелочной среде обусловлено кинетической заторможенностью восстановления образующихся гидросококомплексов золота.

Библиографические ссылки

1. Rosi NL, Mirkin CA. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews*. 2005;105(4):1547–1562. DOI: 10.1021/cr030067f.
2. De la Fuente JM, Penades S. Multifunctional Glyconanoparticles: Applications in Biology and Biomedicine. *Biochimica Biophysica Acta*. 2006;1760(4):636–643. DOI: 10.1016/j.bbagen.2005.12.001.
3. Takeoka S. Design and Modification of Nanoparticles for Blood Substitutes. *Organ Microcirculation. Volume 13*. Tokyo: Springer; 2006. p. 35–41.
4. Heard MS, Grieser F, Barraclough GC, Sanders JV. The characterization of ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983;93(2):545–555. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90439-3.
5. Johansson P, Xu H, Käll M. Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles. *Physical Review B*. 2005;72(3):035427. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035427.
6. Татарчук ВВ, Добролюбова ЮО, Дружинина ИА, Зайковский ВИ, Гевко ПН, Максимовский СА, Грашилов СА. Простой синтез наночастиц золота в водном растворе акриламида. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(4):559–568. DOI: 10.7868/S0044457X16040206.
7. Richardson JM, Johnston HJ, Borrmann T. Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study. *European Journal Inorganic Chemistry*. 2006;13:2618–2623. DOI: 10.1002/ejic.200600154.
8. Fabrikanos Von A, Athanassiou S, Lieser KH. Darstellung stabiler Hydrosolle von Gold und Silber durch Reduction mit Athylen-diamintetraessigsäure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1963;18:612–617.
9. Bonggotgetsakul YYN, Cattrall Robert W, Kolev SD. The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *Journal of Membrane Science*. 2011;379(1–2):322–329. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.003.
10. Li G, Li D, Zhang L, Wang E. One-Step Synthesis of Folic Acid Protected Gold Nanoparticles and Their Receptor-Mediated Intracellular Uptake. *Chemistry European Journal*. 2009;15(38):9868–9873. DOI: 10.1002/chem.200900914.
11. Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Potello VM. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008;60(11):1307–1315. DOI: 10.1016/j.addr.2008.03.016.
12. Dozol H, Meriguet G, Ancian B, Cabuil V, Xu H, Wang D, Abo-Hassan A. On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent. *Journal of Physical Chemistry*. 2013;117(40):20958–20966. DOI: 10.1021/jp4067789.
13. Shevchenko GP, Zhuravkov VA, Tretyak EV, Shautsova V. Special features of synthesis of silver hydrosols in the presence of the Na_2EDTA . *Colloids and Surfaces A*. 2014;446:65–70. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.027.
14. Миронов ИВ, Цвелодуб ЛД. Хлорогидросококомплексы золота (III) в водных щелочных растворах. *Журнал неорганической химии*. 2000;45(4):706–711.

References

1. Rosi NL, Mirkin CA. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews*. 2005;105(4):1547–1562. DOI: 10.1021/cr030067f.
2. De la Fuente JM, Penades S. Multifunctional Glyconanoparticles: Applications in Biology and Biomedicine. *Biochimica Biophysica Acta*. 2006;1760(4):636–643. DOI: 10.1016/j.bbagen.2005.12.001.
3. Takeoka S. Design and Modification of Nanoparticles for Blood Substitutes. *Organ Microcirculation. Volume 13*. Tokyo: Springer; 2006. p. 35–41.
4. Heard MS, Grieser F, Barraclough GC, Sanders JV. The characterization of ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983;93(2):545–555. DOI: 10.1016/0021-9797(83)90439-3.
5. Johansson P, Xu H, Käll M. Surface-enhanced Raman scattering and fluorescence near metal nanoparticles. *Physical Review B*. 2005;72(3):035427. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.035427.
6. Tatarchuk VV, Dobrolyubova YuO, Druzhinina IA, Zaikovskii VI, Gevko PN, Maksimovskii SA, Grashilov SA. [Facile synthesis of gold nanoparticles in aqueous acrylamide solution]. *Russian Journal in Inorganic chemistry*. 2016;61(4):559–568. Russian. DOI: 10.7868/S0044457X16040206.
7. Richardson JM, Johnston HJ, Borrmann T. Monomeric and Polymeric Amines as Dual Reductants/Stabilisers for the Synthesis of Gold Nanocrystals: A Mechanistic Study. *European Journal Inorganic Chemistry*. 2006;13:2618–2623. DOI: 10.1002/ejic.200600154.
8. Fabrikanos Von A, Athanassiou S, Lieser KH. Darstellung stabiler Hydrosolle von Gold und Silber durch Reduction mit Athylen-diamintetraessigsäure. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1963;18:612–617.
9. Bonggotgetsakul YYN, Cattrall Robert W, Kolev SD. The preparation of a gold nanoparticle monolayer on the surface of a polymer inclusion membrane using EDTA as the reducing agent. *Journal of Membrane Science*. 2011;379(1–2):322–329. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.06.003.

10. Li G, Li D, Zhang L, Wang E. One-Step Synthesis of Folic Acid Protected Gold Nanoparticles and Their Receptor-Mediated Intracellular Uptake. *Chemistry European Journal*. 2009;15(38):9868–9873. DOI: 10.1002/chem.200900914.
11. Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Potello VM. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2008;60(11):1307–1315. DOI: 10.1016/j.addr.2008.03.016.
12. Dozol H, Meriguet G, Ancian B, Cabuil V, Xu H, Wang D, Abo-Hassan A. On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent. *Journal of Physical Chemistry*. 2013;117(40):20958–20966. DOI: 10.1021/jp4067789.
13. Shevchenko GP, Zhuravkov VA, Tretyak EV, Shautsova V. Special features of synthesis of silver hydrosols in the presence of the Na₂EDTA. *Colloids and Surfaces A*. 2014;446:65–70. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.027.
14. Mironov IV, Tselodub LD. [Chlorohydroxocomplexes of gold (III) in aqueous alkaline solutions]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2000;45(4):706–711. Russian.

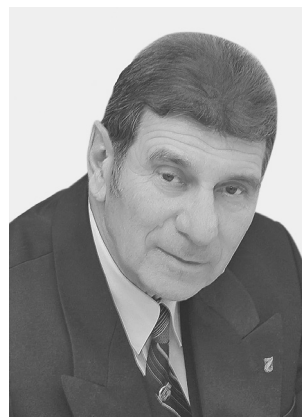
Статья поступила в редакцию 17.01.2019.
Received by editorial board 17.01.2019.

ЮБИЛЕИ

JUBILEES

Геннадий Алексеевич БРАНИЦКИЙ

Gennadii Alekseevich BRANITSKII



Исполнилось 80 лет со дня рождения доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки Республики Беларусь Геннадия Алексеевича Браницкого.

Г. А. Браницкий родился 7 ноября 1938 г. в г. Фергане (Узбекистан). В 1955 г. поступил на химический факультет Белорусского государственного университета и уже на первом курсе увлекся научной работой. Его первые самостоятельно выполненные исследования были посвящены изучению каталитических свойств ультрадисперсного серебра, образующегося в результате фотохимического, радиохимического, термического и трибохимического разложения оксалата серебра. Эти исследования на многие годы определили круг интересов Геннадия Алексеевича как ученого. После окончания университета в 1960 г. Г. А. Браницкий поступил в аспирантуру при кафедре неорганической химии БГУ и в 1965 г. защитил кандидатскую диссертацию, которую выполнил под руководством будущего академика, а тогда еще доцента В. В. Свиридова.

В 1967 г. Г. А. Браницкий становится заместителем декана химического факультета БГУ, а с 1973 г. – деканом факультета, успешно совмещая административную деятельность с научной работой на кафедре неорганической химии. Вместе с академиками Ф. Н. Капуцким и В. В. Свиридовым Геннадий Алексеевич внес значительный вклад в создание на базе научных подразделений и исследовательских групп химического факультета Научно-исследовательского института физико-химических проблем (НИИ ФХП БГУ), где с 1978 г. работал заместителем директора по научной работе (вплоть до 1989 г.) и одновременно заведующим лабораторией химии фотографических процессов, а после создания отдела химии пленочных систем – заведующим лабораторией химии тонких пленок. В 1987 г. Г. А. Браницкий успешно защитил докторскую диссертацию.

В 1995 г. Геннадий Алексеевич снова возглавляет химический факультет и руководит им до 2005 г. В эти годы он многое сделал для совершенствования преподавания химии, разработал авторские

курсы «Введение в специальность» и «Избранные главы неорганической химии».

Организационную и педагогическую работу Г. А. Браницкий гармонично сочетает с активной научно-исследовательской деятельностью. Геннадием Алексеевичем с сотрудниками выполнены исследования, позволившие установить неизвестные ранее закономерности формирования изображений в галогенидсеребряных и бессеребряных фотографических системах, в частности, обнаружен и исследован эффект фотохимического активирования пленочных систем металл – полупроводник, открывающий возможность селективного химического осаждения металлов из растворов на экспонированных участках фотослоя; детально исследован «эффект растекания» скрытого изображения в тонкопленочных полупроводниковых фотослоях на основе диоксида титана; установлены основные закономерности химического осаждения различных металлов, катализируемого серебряными наночастицами; разработаны принципы целенаправленного регулирования размеров и морфологии коллоидных частиц серебра в галогенидсеребряных фотослоях. Практическим итогом этих исследований явилось создание новых регистрирующих систем для записи оптической информации, нетрадиционного фотографического процесса, позволяющего получать многоцветные (полихромные) изображения на черно-белых галогенидсеребряных фотоматериалах без использования пигментов и красителей, а также новых методов получения металл-оксидных катализаторов, в том числе для сенсорных приложений. За научные исследования в области полихромной фотографии Г. А. Браницкий в 1990 г. награжден Американским фотографическим обществом медалью Косара. В 1998 г. ему

присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Республики Беларусь».

В последние годы (2010–2017), занимая должность главного научного сотрудника лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ и опираясь на многолетний опыт изучения ультрадисперсного серебра, Геннадий Алексеевич успешно исследовал процессы самоорганизации серебряных наночастиц, образующихся в ходе контактного осаждения серебра, и разрабатывал методы электрохимического синтеза нанодисперсного серебра с высокой патологической активностью для создания новых биоцидных систем.

Г. А. Браницкий – автор около 400 научных работ (в том числе монографии: Азаров С. М., Азарова Т. А., Петюшик Е. Е., Браницкий Г. А., Беланович А. Л. Композиционные материалы на основе силикатов и алюмосиликатов. Минск : Белорусская наука, 2014. 175 с.) и более 80 изобретений. Геннадием Алексеевичем подготовлены 13 кандидатов наук. О многогранности его интересов свидетельствует тот факт, что им разработан ряд новых направлений в интерьерном дизайне и опубликовано 3 книги по этой проблематике.

Широта кругозора, отзывчивость, природный оптимизм, талант исследователя и организатора снискали Геннадию Алексеевичу заслуженный авторитет у сотрудников химического факультета БГУ и НИИ ФХП БГУ, а также популярность в студенческой среде.

Друзья, коллеги, ученики, редколлегия «Журнала Белорусского государственного университета. Химия» сердечно поздравляют Геннадия Алексеевича с юбилеем и желают крепкого здоровья, долголетия, свойственного ему оптимизма, благополучия и дальнейших творческих успехов.

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

TO THE MEMORY OF SCIENTISTS

**Анатолий Иванович
ЛЕСНИКОВИЧ**

**Anatolii Ivanovich
LESNIKOVICH**



После тяжелой продолжительной болезни на 78-м году жизни, 5 февраля 2019 г., из жизни ушел Анатолий Иванович Лесникович – известный белорусский ученый-химик, заслуженный работник образования Республики Беларусь, доктор химических наук, академик НАН Беларуси.

В 1965 г. А. И. Лесникович с отличием окончил химический факультет БГУ, где уже со второго курса занимался научными исследованиями на кафедре неорганической химии. Его дипломная работа, выполненная в Институте неорганического катализа Германской академии наук (Берлин), получила высокую оценку и легла в основу кандидатской диссертации, которую он успешно защитил в 1969 г. Вся научная, педагогическая и организаторская деятельность Анатолия Ивановича была неразрывно связана с Белорусским государственным университетом. С 1966 г. он работал на кафедре неорганической химии в должности ассистента, старшего преподавателя, а затем доцента. С 1978 г., продолжая преподавать на кафедре неорганической химии, А. И. Лесникович возглавил лабораторию высокотемпературных реакций

в организованном в то время Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ. В 1986 г. защитил докторскую диссертацию. С 1990 по 1996 г. был проректором БГУ по научной работе. В 1994 г. А. И. Лесникович был избран членом-корреспондентом, а в 1996 г. – академиком НАН Беларуси. С 1996 по 2000 г. Анатолий Иванович занимал должность первого заместителя председателя Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, а в 2000–2002 гг. был председателем Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь. В 2002–2008 гг. работал заместителем председателя Президиума НАН Беларуси. Сложную и ответственную организаторскую деятельность академик А. И. Лесникович совмещал с учебной и научной работой на химическом факультете и в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ. С 1995 по 2017 г. заведовал кафедрой общей химии и методики преподавания химии химического факультета БГУ.

Научные интересы Анатолия Ивановича охватывали широкий круг актуальных задач химии про-

цессов горения и химической инженерии наноразмерных систем. А. И. Лесниковичем были разработаны оригинальные методы изопараметрических соотношений и новые подходы к решению обратной задачи неизотермической кинетики для целого ряда сложных реакций с участием конденсированных веществ. Под его руководством выполнялось комплексное исследование механизма термического разложения компонентов смесевых твердых ракетных топлив, а также процессов термических превращений этих топлив и других практически важных композиционных материалов на полимерной основе, был предложен принципиально новый класс высокоэнергетических материалов. В рамках этих исследований академиком А. И. Лесниковичем были обнаружены и изучены размерные эффекты в регулировании скорости горения катализаторами и ингибиторами горения, что позволило получить новые регуляторы для различных практически важных горючих систем. Анатолий Иванович также разработал методы оценки пределов регулирования скорости горения, при которых каталитический эффект сменяется ингибирующим. На этой основе были предложены новые химические системы, способные к самораспространяющемуся высокотемпературному разложению, и разработаны оригинальные химические генераторы кислорода, азота, хлора. В рамках особых циклов исследований, выполнявшихся в последние годы, он обосновал химическую инженерию как науку о конструировании химическими методами систем из нано- и микроразмерных элементов и разработал ряд оригинальных технологий, открывающих новые воз-

можности в области синтетической нанохимии. В 2012 г. за исследования, направленные на создание новых наноматериалов и наносистем, академик А. И. Лесникович был удостоен Государственной премии Республики Беларусь в области науки и техники.

Под руководством Анатолия Ивановича были успешно защищены 13 кандидатских и 1 докторская диссертация. Он – автор свыше 450 научных работ, в том числе 2 монографий, 3 учебных пособий, более 60 изобретений. В последние годы жизни академик А. И. Лесникович много внимания уделял совершенствованию педагогического процесса, подготовке нового поколения учебников по химии для средней школы и руководству научно-методической работой сотрудников возглавляемой им кафедры, разработке новых образовательных технологий на основе обучающе-исследовательского подхода, в создание которого он внес решающий вклад. Свою педагогическую и научную работу Анатолий Иванович сочетал с активной общественной деятельностью. В 2012–2014 гг. он являлся председателем Профессорского собрания БГУ. За большой вклад в развитие науки и образования в Республике Беларусь академик А. И. Лесникович был удостоен медали Франциска Скорины.

Исключительная преданность науке, эрудиция, широкий кругозор, выдающиеся организаторские способности, трудолюбие, отзывчивость и доброжелательное отношение к людям снискали Анатолию Ивановичу заслуженный авторитет и уважение в научном сообществе. Светлая память об Анатолии Ивановиче Лесниковиче навсегда сохранится в сердцах его коллег, друзей и учеников.

**Евгений Михайлович
РАХМАНЬКО**

**Evgenii Mikhailovich
RAKHMAN'KO**



8 сентября 2018 г. ушел из жизни Евгений Михайлович Рахманько – известный белорусский ученый, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Белорусского государственного университета. Евгений Михайлович родился 25 августа 1945 г. в д. Заполье Кореличского района Барановичской области. В 1964 г. поступил на химический факультет БГУ, после окончания которого в 1969 г. продолжил учебу в аспирантуре при кафедре аналитической химии под руководством профессора Г. Л. Старобинца. В 1975 г. Е. М. Рахманько защитил кандидатскую диссертацию на тему «Некоторые закономерности экстракции ионных ассоциатов, образованных органическими основаниями и кислотами, и их аналитическое применение» и продолжил работу на кафедре в должности ассистента, с 1979 г. – доцента, а в 1992 г. он возглавил коллектив кафедры. В 1994 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Физико-химические основы применения высших четвертичных аммониевых оснований в анализе» и в 1996 г. получил ученое звание профессора.

Незаурядность таланта Евгения Михайловича стала очевидной уже с первых его шагов в науке. Он очень быстро включился в разработку нового научного направления кафедры «Экстракция ионных ассоциатов, образуемых органическими кислотами и основаниями» и поднял его на совершенно новый теоретический и экспериментальный уровень: показал, что константа экстракции ионного ассоциата может быть представлена как произведение 7 констант равновесия более простых процессов, наладил методики их экспериментального определения, обосновал методы прогнозирования и установил ряд закономерностей влияния природы экстрагируемых веществ и растворителя на константы экстракции. Интересно, что в это время

Е. М. Рахманько, сам будучи аспирантом-заочником, фактически осуществлял научное руководство (как идейное, так и техническое) двумя кандидатскими диссертациями аспирантов-целевиков, которые в итоге защитились раньше его. После защиты кандидатской диссертации Е. М. Рахманько начал исследование экстракции кислот высшими аминами, а затем стал разрабатывать методики синтеза и очистки в неводных экстракционных системах ряда оригинальных экстрагентов – высших четвертичных аммониевых солей несимметричного строения, а также их бифункциональных производных – аминоквартетичных и бис-квартетичных аммониевых солей, отличающихся повышенной растворимостью в неполярных растворителях, в которых достигается максимальная ионообменная селективность.

Евгений Михайлович выполнил масштабное исследование в области анионообменной экстракции высшими четвертичными аммониевыми солями, итогом которого стало создание уникального банка констант обмена более 200 минеральных, органических и металлокомплексных анионов, имеющего большое практическое значение для разработки экстракционно-фотометрических методик определения, а также анионселективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей. Это направление стало основным в научной деятельности Е. М. Рахманько и принесло ему международную известность. Он обосновал принципы управления ионообменной и потенциометрической селективностью в системах на основе высших четвертичных аммониевых солей, в частности, обнаружил и объяснил очень сильное (до 8 десятичных порядков) влияние стерической доступности ионообменного центра четвертичного аммониевого катиона на анионообменную селективность; внес су-

щественный вклад в теорию влияния обменных и необменных экстракционных процессов на функционирование ионоселективных электродов; разработал ряд высокоселективных электродов для определения анионных комплексов цинка, золота, серебра, палладия, кадмия, ртути и других металлов, представляющих собой удобную альтернативу соответствующим катионселективным электродам; обнаружил и объяснил лигандную функцию ионоселективных электродов, обратимых к анионным комплексам металлов, характеризуемую сверхнерстовским наклоном зависимости потенциала от концентрации и аномально высокой селективностью к ионам лиганда.

Е. М. Рахманько обладал уникальной способностью очень быстро проникать в самую суть вещей и явлений, находить причинно-следственные связи между ними. Никогда не удовлетворялся простым обнаружением интересных и неожиданных экспериментальных фактов, но всегда пытался найти им логичное объяснение и, как правило, находил. Он видел то, чего не видели другие, и не боялся отстаивать свои научные концепции, иногда идущие вразрез с общепринятыми, невзирая на авторитеты. Характерный пример: ионоселективными электродами Евгений Михайлович впервые занялся в 1976 г., а уже через 4 года на Всесоюзной конференции в Ленинграде выступил с докладом, в котором продемонстрировал ограниченную применимость классического уравнения Никольского для описания поведения электродов с жидкостными мембранами и предложил свое, более общее, уравнение, свободное от этих ограничений. Стоит ли говорить, что выступление с таким докладом в присутствии самого академика Б. П. Никольского и его многочисленных учеников, занимавшихся ионоселективными электродами в течение многих лет, требовало незаурядной смелости и уверенности в своей правоте.

Научные достижения Е. М. Рахманько хорошо известны в нашей стране и за рубежом, а его прикладные разработки нашли широкое практическое применение. Высшие четвертичные аммониевые соли, синтезируемые и очищаемые по предложенной им экстракционной технологии, на протяжении ряда лет использовались в НПО «Аналитприбор», полностью обеспечивая производство нитрат-, бромид-, роданид- и тетрафторборат-селективных электродов в масштабах СССР, в настоящее время они используются на Гомельском ПО «Измеритель» для изготовления нитрат-селективных электродов. Евгений Михайлович организовал на ПО «БелВАР» выпуск крупной партии нитратомеров, нашедших спрос не только в Республике Беларусь, но и за ее пределами. Электроды для определения цианидных комплексов золота и серебра нашли применение более чем на 10 предприятиях

электронной и радиотехнической промышленности СССР и неоднократно награждались медалями ВДНХ.

Е. М. Рахманько является автором более 600 научных работ, в том числе заказных статей в ведущих международных журналах, а также 80 авторских свидетельств на изобретения и патентов. Евгений Михайлович всегда уделял большое внимание педагогической работе. Он значительно переработал общий курс «Физико-химические методы анализа», отразив в нем современные тенденции развития аналитической химии, а также создал 8 новых специальных курсов. Его лекции отличались логичностью изложения, четкостью выводов и формулировок и неизменно пользовались успехом у студентов. Он умел ясно и просто донести до слушателей суть рассматриваемого вопроса, не привлекая сложных математических выкладок. Е. М. Рахманько одним из первых осознал перспективность использования компьютерных технологий в педагогическом процессе, был одним из первопроходцев во внедрении разработанных в университете обучающих систем ЭВОС и АТОС на химическом факультете, и сейчас ряд специальных курсов кафедры преподаются с использованием метода математического моделирования.

Еще одна грань этой неординарной личности – талант организатора. Когда после распада Советского Союза наша страна, не имея валютных средств, осталась практически без реагентов для медицинской лабораторной диагностики, которые закупались по импорту, Е. М. Рахманько смог в кратчайшее время наладить их производство в научно-техническом кооперативе «Анализ X», основу которого составили сотрудники кафедры аналитической химии. Евгений Михайлович с большим энтузиазмом откликнулся на предложение принять участие в создании инновационных производств в рамках университета, направленных на решение важных для страны народно-хозяйственных задач. Он организовал Государственную лабораторию пробирного анализа, обеспечившую в УП «Унидрагмет БГУ» аналитическое сопровождение переработки техногенных отходов, содержащих драгметаллы, а также производство специальной продукции и слитков драгметаллов для пополнения Госфонда Республики Беларусь. Е. М. Рахманько активно поддерживал идею создания УП «Унитехпром БГУ» в целях ускоренного внедрения наукоемких и высокотехнологичных разработок университета на собственной производственной базе, и с 1999 по 2006 г. возглавлял это предприятие.

За достижения в научно-инновационной деятельности Евгений Михайлович в 2002 г. награжден медалью Франциска Скорины, одним из первых удостоен звания «Заслуженный работник Белорусского государственного университета».

Огромный талант, увлеченность, бьющая через край энергия, способность быстро вникать в существо вопроса и находить нетрадиционные и эффективные пути решения, казалось бы, неразрешимых проблем, умение привлечь и сплотить вокруг себя единомышленников обеспечивали ему неизменный успех во всех начинаниях, за которые бы он ни брался. В романе Олега Куваева «Территория» есть такая метафора: «...вламывался в работу, как танк в березки». Она в полной мере характеризует весь жизненный путь Евгения Михайловича в науке, и не только в ней.

Ушел из жизни большой ученый, талантливый организатор, прекрасный человек. Остались новые научные направления, эффективно работающие предприятия, научная школа Рахманько – 4 доктора, более 30 кандидатов наук и их ученики, успешно работающие в вузах Беларуси, академических институтах, различных отраслевых аналитических лабораториях как в Республике Беларусь, так и за ее пределами. Осталась память об этом замечательном человеке.

Коллеги, друзья, ученики

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Сладкова А. А., Едимечева И. П., Сосновская А. А., Шадыро О. И.</i> Свободнорадикальная деструкция гидроксилсодержащих аминокислот.....	3
<i>Петрова Е. Г., Шавишуква Я. А., Котиков Д. А., Янушкевич К. И., Лазнев К. В., Паньков В. В.</i> Применение метода термоллиза распыленных суспензий для получения высококристаллических наночастиц ферритов-шпинелей.....	14
<i>Анушко Р. А., Зыгмант А. В., Савицкая Т. А., Цыганкова Н. Г., Гриншпан Д. Д.</i> Коллоидно-химические характеристики дисперсий гидроксида алюминия в зависимости от состава коагулянта и способа введения регулятора рН.....	22
<i>Садовская Л. Ю., Свиридова Т. В., Морозова М. В., Свиридов Д. В.</i> Синтез нанодисперсного диоксида титана путем рН-контролируемой полимеризации титановой кислоты	32
<i>Соломаха Т. А., Трусова Е. Е., Третьяк Е. В.</i> Получение и исследование люминесцентных стеклокерамик на основе иодида бария, активированного Eu^{2+}	38
<i>Щербакова О. С., Григорьев Ю. В., Зураев А. В., Григорьева И. М., Ивашкевич О. А.</i> Оптимизация метода синтеза метилированного поли-5-винилтетразола ...	45
<i>Матвейчук Ю. В.</i> Изучение гидратации и распределения трифторацетофенона и его производных в системе гексан – вода.....	51
<i>Заяц М. Ф., Лещев С. М.</i> Разработка методик определения остаточных количеств гербицида галауксифен-метила в ячмене и рапсе.....	59
<i>Филистович В. Б., Савицкая Т. А., Кимленко И. М., Гриншпан Д. Д., Макаревич С. Е., Тепляков В. В., Сырцова Д. А.</i> Новые газоразделительные мембраны на основе целлюлозы и «зеленый» метод их получения.....	66
<i>Шагойко П. Г., Агабалаев А. А., Чеховская О. Н., Походня Ю. Г., Беляев С. А., Лещев С. М.</i> Количественное определение основного метаболита нандролон в моче человека методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии	78
<i>Шевченко Г. П., Журавков В. А., Осипович Н. П., Шишко Г. В.</i> Синтез гидрозолей золота в присутствии $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$	86

ЮБИЛЕИ

Геннадий Алексеевич Браницкий.....	95
------------------------------------	----

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

Анатолий Иванович Лесникович	97
Евгений Михайлович Рахманько	99

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Sladkova A. A., Edimecheva I. P., Sosnovskaya A. A., Shadyro O. I.</i> Free radical destruction of hydroxyl-containing amino acids	3
<i>Petrova E. G., Shavshukova Ya. A., Kotsikau D. A., Yanushkevich K. I., Laznev K. V., Pankov V. V.</i> Thermolysis of sprayed suspensions for obtaining highly spinel ferrite nanoparticles	14
<i>Anushko R. A., Zyhmant A. V., Savitskaya T. A., Tsyhankova N. G., Hrynshpan D. D.</i> Colloidal characteristics of aluminum hydroxide dispersions depending on coagulant composition and pH regulator dosing method	22
<i>Sadovskaya L. Yu., Sviridova T. V., Morozova M. V., Sviridov D. V.</i> Synthesis of nano-dispersed titanium dioxide via pH-controlled polymerization of titanium acid	32
<i>Salamakha T. A., Trusova E. E., Tratsiak Y. U.</i> Preparation and study of the luminescent glass-ceramics based on barium iodide activated with Eu^{2+}	38
<i>Scherbakova O. S., Grigoriev Yu. V., Zuraev A. V., Grigorieva I. M., Ivashkevich O. A.</i> Optimization of the method for synthesis of methylated poly-5-vinyltetrazole	45
<i>Matveichuk Yu. V.</i> Investigation of hydration and distribution of trifluoroacetophenone and its derivatives in hexane – aqua system	51
<i>Zayats M. F., Leshev S. M.</i> The development of methods for the determination of residues of the herbicide halauxifen-methyl in barley and rape	59
<i>Filistovich V. B., Savitskaya T. A., Kimlenka I. M., Hrynshpan D. D., Makarevich S. E., Teplyakov V. V., Syrtsova D. A.</i> Novel membranes based on cellulose for gas separation and green method for their preparing	66
<i>Shahoika P. G., Ahabalayeu A. A., Tchekhovskaya O. N., Pakhadnia Y. G., Beliaev S. A., Leshev S. M.</i> Quantitative determination of major nandrolone metabolite in human urine by gas chromatography/mass spectrometry	78
<i>Shevchenko G. P., Zhuravkov V. A., Osipovich N. P., Shishko G. V.</i> Synthesis of gold hydrosols in the presence of Na_2EDTA	86

JUBILEES

Gennadii Alekseevich Branitskii	95
---------------------------------------	----

TO THE MEMORY OF SCIENTISTS

Anatolii Ivanovich Lesnikovich	97
Evgenii Mikhailovich Rakhman'ko	99

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 1. 2019**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.
Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.
Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by

«Журнал Белорусского государственного
университета. Химия» издается с января 1969 г.
До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»
(ISSN 2308-9164).

Редактор *Т. Р. Джум*
Технический редактор *Ю. А. Тарайковская*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 19.02.2019.
Тираж 100 экз. Заказ 57.

Республиканское унитарное предприятие
«Информационно-вычислительный центр
Министерства финансов Республики Беларусь».
ЛП № 02330/89 от 03.03.2014.
Ул. Кальварийская, 17, 220004, г. Минск.

© БГУ, 2019

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 1. 2019**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.
Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.
Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.
E-mail: jchem@bsu.by

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry»
published since January, 1969.
Until 2017 named «Vestnik BGU.
Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya»
(ISSN 2308-9164).

Editor *T. R. Dzhum*
Technical editor *Y. A. Taraikouskaya*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 19.02.2019.
Edition 100 copies. Order number 57.

Republican Unitary Enterprise
«Informatsionno-vychislitel'nyi tsentr
Ministerstva finansov Respubliki Belarus'».
License for publishing No. 02330/89, 3 March, 2014.
17 Kal'varyjskaja Str., Minsk 220004.

© BSU, 2019