ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2018. Том 54, № 3

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2018. Том 54, № 3

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009 г.

*Входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований,
включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – академик-секретарь Отделения химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия:

А. В. Бильдюкевич – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь *(заместитель главного редактора)*

Н. П. Крутько – государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии», Минск, Беларусь *(заместитель главного редактора)*

Я. В. Рощина – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь *(ведущий редактор журнала)*

В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

А. А. Гилеп – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

О. Б. Дормешкин – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. К. Карабанов – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Д. Кошевар – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. И. Кузьменков – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Ф. А. Лахвич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. И. Лиштван – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
О. И. Шадыро – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционный совет:

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Научно-исследовательский институт физикохимии и технологии микро- и наноразмерных систем учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины», Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт журнала: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2018. Том 54, №3
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная верстка *А. В. Новик*

Подписано в печать 17.08.2018. Выход в свет 29.08.2018. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 60 экз. Заказ 162.
Цена номера: индивидуальная подписка – 10,66 руб., ведомственная подписка – 25,67 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий №1/18 от 02.08.2013. ЛП №02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2018

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2018, vol. 54, no. 3

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

The Journal is included in the List of Journals for Publication of the results of Dissertation Research in the Republic of Belarus and in the database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)

E d i t o r - i n - C h i e f

Sergey A. Usanov – Academician-secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l b o a r d:

Alexandr V. Bildyukevich – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus *(Associate Editor-in-Chief)*
Nikolai P. Krut'ko – State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies», Minsk, Belarus *(Associate Editor-in-Chief)*
Yanina V. Roshchina – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus (*Lead Editor)*
Vladimir E. Agabekov – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Andrey A. Gilep – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg B. Dormeshkin – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Alexandr K. Karabanov – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vasily D. Koshevar – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail I. Kuzmenkov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Fyodor A. Lakhvich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Ivan I. Lishtvan – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir I. Potkin – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Dmitry V. Sviridov – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg I. Shadyro – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l:

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Institute of Physical chemistry and Technology of Micro- and Nanoscale Systems at the Educational Institution «Francisk Skorina Gomel State University», Gomel, Belarus
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, Poland
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: +375 17 284-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2018, vol. 54, no. 3
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *A. V. Novik*

It is sent of the press 17.08.2018. Appearance 29.08.2018. Format 60×84 $^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 14,88. Publisher's signatures 16,4. Circulation 60 copies. Order 162.
Number price: individual subscription – 10,66 byn., departmental subscription – 25,67 byn.

Publisher and printing execution:
Republican unitary enterprise "Publishing House "Belaruskaya Navuka"
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions No. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press No. 02330/455 dated December 30, 2013. Address: 40, F. Scorina Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2018

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

Шахно Д. В., Солдатов В. С. Получение ионитных почв на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов . . . 263

Кузнецова Т. Ф., Иванец А. И., Савка Ю. Д. Адсорбционные свойства титанокремниевооксидных мембран на керамической подложке . . . 274

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Мацукевич И. В., Крутько Н. П., Овсеенко Л. В., Полховская О. В., Губицкий Д. В., Вашук В. В. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка MgO . . . 281

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

Юхник А. В., Лещев С. М. Количественное определение ускорителей вулканизации в полимерных материалах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии . . . 289

Матвейчук Ю. В. Влияние природы производных трифторацетофенона на селективность электродов, обратимых к сульфат- и карбонат-ионам . . . 296

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Кулак Т. И., Янковская Д. В., Коноплич А. В., Буравская Т. Н., Калиниченко Е. Н. Синтез новых 6-N-замещенных пуриновых нуклеозидов . . . 305

Лопатик Д. В., Коваленко Ю. Д., Куваева З. И., Манчик Е. А. Кальциевые соли аминокислот в лечении остеопороза у животных . . . 314

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Вашкевич И. И., Куприенко О. С., Горбачева И. В., Ястребова А. А., Терентьева Т. В., Корнилович Г. С., Суханко Л. Н., Шибеко А. И., Свиридов О. В. Иммуноферментная система для количественного определения дезоксиниваленола . . . 319

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Давлюд Д. Н., Воробьёв П. Д., Матрунчик Ю. В., Воробьёва Е. В., Крутько Н. П. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах . . . 329

ГЕАХІМІЯ

Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Попеня М. В., Войникова Е. В. Влияние влажности почвы на содержание кадмия, свинца и урана в подвижных формах . . . 338

Левашкевич В. Г., Самодуров В. П., Шпак С. Е. Состав и физико-химические свойства пород-коллекторов спановской свиты Прибугской структуры Подлясско-Брестской впадины . . . 349

РАДЫЁХІМІЯ

Тылец П. В., Тугай О. В., Крот В. О., Иванюкович А. А., Сорока С. А., Бринкевич Д. И., Бринкевич С. Д., Барановский О. А., Чиж Г. В. Долгоживущие радионуклиды при получении [^{18}F]фторхолина для ПЭТ-диагностики . . . 359

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Письменская А. С., Черник А. А., Кошевар В. Д. Метод обработки поверхности алюминия для создания супергидрофобных покрытий . . . 369

Минаковский А. Ф., Шатило В. И. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения . . . 376

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

Shakhno D. V., Soldatov V. S. Preparation of ion-exchange soils based on week dissociating fibrous ion exchangers 263

Kouznetsova T. F., Ivanets A. I., Sauka J. D. Adsorption properties of titania-silica membranes obtained on ceramic substrate 274

INORGANIC CHEMISTRY

Matsukevich I. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Polhovskya O. V., Hubitski D. V., Vashook V. V. Effect of preparation method on physicochemical properties of nanostructured MgO powder 281

ANALYTICAL CHEMISTRY

Yukhnik A. V., Leschev S. M. Determination of vulcanization accelerators in analysis of polymer materials by HPLC 289

Matveichuk Yu. V. Influence of the nature of trifluoroacetophenon derivatives on selectivity of sulfate and carbonate-selective electrodes 296

ORGANIC CHEMISTRY

Kulak T. I., Yankovskaya D. V., Konoplich A. V., Buravskaya T. N., Kalinichenko E. N. Synthesis of new 6-N-substituted purine nucleosides 305

Lopatik D. V., Kovalenko U. D., Kuvaeva Z. I., Manchik E. A. Calcium salts of amino acids for the treatment of osteoporosis in animals 314

BIOORGANIC CHEMISTRY

Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Yastrebova A. A., Terentieva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. Enzyme immunoassay kit for the determination of deoxynivalenol 319

POLYMER CHEMISTRY

Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P. Acrylamide (co)polymers dissolution in water-saline solutions 329

GEOCHEMISTRY

Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Popenia M. V., Voinikava K. V. The influence of soil humidity on the content of cadmium, lead and uranium mobile species 338

Levashkevich V. G., Samodurov V. P., Shpak S. E. The composition and physicochemical properties of reservoir-rocks of span series of the Pribug structure of the Podlesse-Brest depression 349

RADIOCHEMISTRY

Tylets P. V., Tugay O. V., Krot V. O., Ivaniykovich A. A., Soroka S. A., Brinkevich D. I., Brinkevich S. D., Baranovski O. A., Chizh G. V. Long-lived radionuclides in the production of [^{18}F] fluorocholine for PET-diagnosis . . 359

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Pismenskaya A. S., Chernik A. A., Koshevar V. D. Method of preparation of aluminum surface for creation of superhydrophobic coatings 369

Minakouski A. F., Shatilo V. I. Non-acid method for processing of the Karatau phosphorites into complex fertilizers 376

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 541.183+544.133.8
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273

Поступила в редакцию 26.12.2017
Received 26.12.2017

Д. В. Шахно, В. С. Солдатов

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПОЛУЧЕНИЕ ИОНИТНЫХ ПОЧВ НА ОСНОВЕ СЛАБОДИССОЦИИРУЮЩИХ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТОВ

Аннотация. Описываются перспективы использования ионитных почв, в частности, для выращивания растений в условиях невесомости. Цель статьи – разработка методик получения ионитных почв на основе слабодисоциирующих волокнистых ионитов. В основной части показано, что стандартные методики получения ионитных почв неприменимы для слабодисоциирующих ионитов. Предложенные методики позволяют получить такие ионитные почвы. Почвы, полученные по методике с использованием частично замещенных форм ионитов, хотя и являются равновесными с питательным раствором, не содержат достаточно дефицитных питательных элементов. Почвы, полученные по методике с использованием концентрированных растворов, полностью удовлетворяют физиологическим потребностям растений. Разработан статический метод получения таких ионитных почв. Пригодность волокнистых почв на основе слабодиссоциирующих ионитов подтверждена биологическим экспериментом.

Ключевые слова: ионитные почвы, ионный обмен, волокнистый ионит

Для цитирования. Шахно, Д. В. Получение ионитных почв на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов / Д. В. Шахно, В. С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 263–273. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273

D. V. Shakhno, V. S. Soldatov

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PREPARATION OF ION-EXCHANGE SOILS BASED ON WEEK DISSOCIATING FIBROUS ION EXCHANGERS

Abstract. The perspectives of using ion-exchange soils for growing plants in zero-gravity field are described. Standard methods for obtaining ion-exchange soils are not suitable for weakly dissociating ion-exchangers. Methods for obtaining ion-exchange soil based on weakly dissociating fibrous ion exchangers are proposed. The method using concentrated solutions made it possible to obtain ion-exchange soils with a larger content of deficient ions (K^+, NO_3^-). The suitability of the obtained ion-exchange soils was confirmed by a biological experiment.

Keywords: ion-exchange soils, ion exchange, fibrous ion exchanger

For citation. Shakhno D. V., Soldatov V. S. Preparation of ion-exchange soils based on week dissociating fibrous ion exchangers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 263–273 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-263-273

Введение. В настоящее время актуальным становится вопрос о выращивании растений в космических аппаратах, рассчитанных на длительное автономное существование. Использование любых вариантов гидропоники или традиционных питательных грунтов в условиях невесомости сопряжено с большими техническими трудностями, так как попадание твердых частиц или

© Шахно Д. В., Солдатов В. С., 2018

капель электролита (питательного раствора) в атмосферу жилого отсека аппарата недопустимо. Однако эти трудности исчезают, если в качестве питательной среды для растений используется волокнистая ионитная почва в форме ткани, нетканого полотна или нитей.

Ионитная почва представляет собой смесь катионита и анионита, насыщенных питательными элементами в таких количествах, что раствор, находящийся в равновесии с этой смесью, будет удовлетворять физиологическим потребностям растений. Первые варианты волокнистых ионитных почв описаны в публикациях [1, 2] и успешно использованы в космических аппаратах. Помимо этого волокнистые почвы могут найти применение в качестве стандартных питательных сред для выращивания растений в лабораторных условиях, фитодизайне, укоренения черенков и любительском растениеводстве. Однако волокнистые ионитные почвы не производятся в промышленных масштабах и изготавливались только в небольших количествах по индивидуальным заказам в Институте физико-органической химии (ИФОХ) НАН Беларуси.

Цель наших исследований – получить данные, необходимые для разработки технологии получения ионитных почв из доступных материалов, производящихся в ИФОХ НАН Беларуси и ООО «ИМТ-Фильтр» (Беларусь) на опытных установках. Это позволит организовать их маломасштабное промышленное производство.

Обоснование методик. Получение ионитных почв сводится к насыщению ионитов (отдельно катионита и анионита либо их смеси) ионами в таких количествах, чтобы иониты находились в равновесии с питательным раствором, пригодным для роста растений. В литературе описан динамический и статический методы получения ионитных почв [1, 2].

Динамический метод заключается в пропускании питательных растворов заданных составов через ионит (или смесь ионитов) в колоночных условиях до установления равновесия, при котором состав выходящего раствора равен составу входящего. Его недостаток – это что для достижения равновесия необходимо пропустить неприемлемо большое для масштабного производства количество раствора. Статический метод заключается в однократном приведении в равновесие раствора, содержащего необходимые соли со смесью ионитов. Обычно иониты смешиваются в такой пропорции, чтобы количество моль-эквивалент катионов в полученной фазе ионита равнялось количеству моль-эквивалент анионов. Такой подход позволяет использовать только соли (и избежать использования кислот и щелочей). Однако для применения статического метода нужно точно рассчитать количество солей, для чего необходимо знать состав ионитной почвы, полученной динамическим методом. Таким образом, статический метод, как более экономный, используется для получения ионитной почвы, а динамический – для определения состава ионитной почвы [2].

В случае слабодисоциирующих ионитов их обработка питательным раствором в колоночном режиме приведет к тому, что ионы H^+ (для катионита), или ионы OH^- (для анионита) вытесненные в начале колонки, подавляют ионный обмен на следующих участках колонки. Такое изменение pH раствора приводит к тому, что объем раствора, необходимый для достижения равновесия, становится неприемлемо большим, что делает такой метод непригодным.

В данной работе предложены модификации динамического метода получения ионитных почв из слабодиссоциирующих ионитов, позволяющие сократить количество используемого раствора и уменьшить время процесса получения ионитного субстрата.

Получение компонента ионитных почв с использованием частично замещенных форм ионита. Основная идея первого варианта модификации динамического метода получения ионитных почв заключается в минимизации выделения H^+- или OH^--ионов путем предварительного переведения ионитов в смешанные ионные формы и последующей отработкой ионита питательным раствором ($C_н$ = 0,01–0,05 н.) в колоночных условиях.

Для катионита в качестве смешанной формы была выбрана Na^+-форма и Cl^--форма для анионита. Такой выбор обусловлен тем, что Na^+- и Cl^--ионы в значительных количествах не входят в состав питательных растворов и могут служить маркерами полноты вытеснения. Полученные смешанные формы обрабатывали питательным раствором выбранного состава в динамических условиях. Величина pH равновесного раствора при такой обработке определяется не кислотностью входящего в колонку раствора, а степенью замещения исходных Na^+- и Cl^--форм.

Методика включает в себя следующие этапы:

1. Получение исходных Na^+- и Cl^--форм катионо- и анионообменого компонента соответственно со степенью замещения близкой к предполагаемой суммарной степени замещения всех макроионов в ионитной почве.

2. Пропускание питательного раствора через Na^+- или Cl^--форму в колоночных условиях до достижения равенства состава входящего и выходящего раствора по макроэлементам и до достижения постоянного значения pH выходящего из колонки раствора.

Получение компонента ионитных почв с использованием концентрированного раствора. В этой модификации динамического метода сокращение объема пропускаемого раствора достигалось обработкой ионитов в два этапа.

1. На первом этапе через катионит в H^+- или анионит в OH^--форме в колоночных условиях пропускается концентрированный раствор. При повышении концентрации питательного раствора пропорционально повышается концентрация выделяемых ионитом H^+- или OH^--ионов. Кроме того, сотношение ионов, поглощенных ионитом из концентрированного раствора, будет отличаться от такового при равновесии с разбавленным (питательным) раствором из-за эффекта электроселективности [3]. Необходимо учитывать также, что при сохранении концентрации ионов в ионите при уменьшении концентрации фонового электролита pH будет изменяться. Изменение pH можно оценить по формуле:

$$\Delta\text{pH} = (1-b)\cdot \lg\left(\frac{C_1}{C_2}\right),$$

где C_1 и C_2 – концентрации выбранного концентрированного и разбавленного (питательного) раствора соответственно, b – постоянная, определяющая сдвиг коэффициента равновесия с изменением концентрации фонового электролита (в данной работе b принята равной 0,2) [4, 5].

2. На втором этапе через ионит пропускается питательный раствор с выбранной концентрацией и pH. Так как степень замещения ионитов после первого этапа обработки близка к степени замещения в ионитной почве, то в ходе такой обработки не происходит значимого изменения pH раствора. Второй этап нужен для более точной регулировки состава раствора, находящегося в контакте с ионитной почвой.

Методика эксперимента

Характеристика исследуемых ионитов. В качестве катионообменного компонента был выбран волокнистый ионит, получаемый из промышленного полиакрилонитрильного волокна нитрон производства Новополоцкого ПО «Полимир». Его мономерный состав: акрилонитрил – 92,5 %, метилакрилат – 6,0 %, итаконовая кислота – 1,5 % [5, 6]. В ходе его синтеза полиакрилонитрильное волокно сшивается гидразином и гидролизуется раствором щелочи. При таком получении катионообменный компонент содержит карбоксильные и слабоосновные группы различного строения. Такие иониты выпускаются под торговыми марками Фибан К-5 и Панион-110.

В качестве анионообменного компонента также был выбран волокнистый ионит на основе того же волокна. В данном случае для введения анионообменных групп волокно обрабатывается диэтилентриамином, который также выполняет функцию сшивающего агента. Гидролиз нитрильных групп является побочной реакцией в ходе синтеза, что приводит к получению карбоксильных групп. Такие иониты выпускаются под торговыми марками Фибан АК-22 и Панион-220.

В данной работе были выбраны иониты Панион-110 и Панион-220 производства ООО «ИМТ-Фильтр». Хотя оба ионита являются полиамфолитами, в Панион-110 преобладают катионообменные группы, а в Панион-220 – анионообменные. Далее по тексту статьи они будут называться катионо- и анионообменным компонентом соответственно.

Ионит использовался в виде нетканого иглопробивного материала с плотностью 450 г/м^2. Эффективный диаметр волокна ~20 мкм. При химической обработке и в биологическом эксперименте оба ионита использовали в виде квадратов с длиной ребра 6 см. Перед проведением экспериментов катионо- и анионообменные компоненты переводили в H^+- и OH^--форму. Для этого навески в 200 г ионитов обрабатывали литром растворов 1М HCl и KOH в статических условиях. После выдерживания ионитов в течение 4 ч раствор сливали и заливали новую порцию раствора

HCl и KOH. Такая процедура проводилась 5 раз. Иониты отмывали дистиллированной водой до pH 5,2 в случае катионо- и до pH 8,0 в случае анионообменного компонента.

Для определения обменной емкости навески ионитов массой 0,5 г заливали избытком 0,1 н. раствором HNO_3 или KOH на фоне 1н. раствора KNO_3 и выдерживали в течение часа. Методом титрования определяли концентрацию избытка кислоты и щелочи и рассчитывали катионо- (E_a) и анионообменную емкость (E_b).

Для определения набухаемости в различных формах катионо- и анионообменные компоненты обрабатывали избытком соответствующей кислоты или щелочи (в случае Ca^{2+}- и Mg^{2+}-форм обработка производилась взвесью CaO и MgO соответственно). Полученные моноионные формы ионитов однократно промывали дистиллированной водой, избыток воды удаляли с помощью центрифуги (4000 об/мин, 20 мин). Высушивание производили в сушильном шкафу при t = 100 °C. Характеристики компонентов ионитной почвы приведены в табл. 1.

Таблица 1. **Характеристики компонентов ионитной почвы**

Table 1. **Characteristics of the components of ion-exchange soil**

Катионообменный компонент	Емкость, ммоль-экв/г	Ионная форма	W, г/г
E_a	5,2	H^+	0,48
		K^+	1,20
E_b	0,7	Ca^{2+}	0,84
		Mg^{2+}	1,06
Анионообменный компонент	Емкость, ммоль-экв/г	Ионная форма	W, г/г
E_a	5,3	OH^-	1,00
		NO_3^-	0,60
E_b	0,4	$H_2PO_4^-$	0,64
		SO_4^{2-}	0,80

Титрование проводили 1M раствором KOH или HNO_3. Титрант малыми порциями (~0,3 мл) добавляли в суспензию ~0,5 г ионита в 30 мл раствора фонового электролита KNO_3. Ионит предварительно нарезался ножницами до состояния отдельных волокон с длиной ~4 мм. Титрант содержал KNO_3 в концентрации, равной концентрации фонового электролита. Его количество в каждой порции задавалось с помощью микропипетки и уточнялось взвешиванием с точностью ±0,0002 г. Следующая порция титранта добавлялась после того, как скорость изменения pH раствора была меньше 0,01/5 мин [4–6].

KNO_3 был выбран в качестве фонового электролита из-за того, что в природных почвах и искусственных питательных средах для растений ионы K^+ и NO_3^- являются дефицитными, и их содержанием определяется ресурс субстрата.

Кривые титрования обрабатывали с помощью модели [4–6], в которой равновесие в ионообменных реакциях

$$RH + K^+ = H^+ + R^-K^+,$$

$$ROH + NO_3^- = OH^- + R^+NO_3^-,$$

описывается с помощью соответствующих коэффициентов равновесия для каждой катионообменной i и анионообменной j групп

$$k_{iKt} = \frac{\overline{C}_{iK^+} C_{H^+}}{C_{K^+} \overline{C}_{iH^+}},$$

$$k_{jAn} = \frac{\overline{C}_{jNO_3^-} C_{OH^-}}{C_{NO_3^-} \overline{C}_{jOH^-}},$$

где $\overline{C}$ – концентрации ионов в фазе ионита; i = 1, 2, 3… – число типов катионообменных групп; j = 1, 2, 3… – число типов анионообменных групп.

Зависимость коэффициента равновесия ионного обмена для каждого типа ионнообменной группы от степени замещения x и концентрации фонового электролита C выражается с помощью следующей формулы:

$$pk(x, C) = pK^0 + \Delta pk(x - 1/2) + b\log C,$$

где

$x_{iKt} = \frac{\overline{C}_{i\mathrm{K}^+}}{\overline{C}_{i\mathrm{K}^+} + \overline{C}_{i\mathrm{H}^+}}$ – в случае катионообменной группы; $x_{jAn} = \frac{\overline{C}_{j\mathrm{NO}_3^-}}{\overline{C}_{j\mathrm{NO}_3^-} + \overline{C}_{j\mathrm{OH}^-}}$ – в случае анионообменной группы; pK^0, Δpk и b – параметры кислотности ионообменной группы.

В случае ионитов, содержащих несколько типов ионообменных групп, параметры кислотности, а также емкость (E) задается для каждой ионообменной группы. Зная все наборы параметров кислотности, можно построить кривые титрования, используя уравнение массобаланса:

$$VC_{\mathrm{H}^+} + m(g_{\mathrm{OH}^-} - \sum E_{iKt}x_{iKt}) = VC_{\mathrm{OH}^-} + m(g_{\mathrm{H}} - \sum E_{jAn}x_{jAn}),$$

где V – объем раствора; m – масса ионита; g_{OH} и g_{H} – количество добавленного титранта (моль/г).

И наоборот, по кривым титрования можно подобрать параметры кислотности, используя разработанную в нашей лаборатории компьютерную программу [5].

Методика получения компонента ионитных почв с использованием частично замещенных форм ионита. Для получения Na^+-формы катионообменного компонента 4 навески по 10 г H^+-формы ионита обрабатывались раствором NaOH (C = 1 М, V = 35, 40, 45, 50 мл) на фоне 1 н. раствора NaCl в статических условиях в течение 4 ч.

Полученные образцы с содержанием Na^+ 3,5; 4; 4,5 и 5 ммольэкв/г в колоночных условиях обрабатывались стандартным питательным раствором (C = 0,017 н.; $X(K^+)$ = 0,25; $X(Ca^{2+})$ = 0,52; $X(Mg^{2+})$ = 0,23; $X(NO_3^-)$ = 0,59; $X(SO_4^{2-})$ = 0,18; $X(H_2PO_4^-)$ = 0,23, где X – эквивалентные доли ионов). Высота колонки – 8,0 см, диаметр колонки – 2,0 см, скорость пропускания раствора – 1 л/ч. На выходе из колонки измеряли pH и электропроводность раствора. После выхода pH и электропроводности на постоянные значения определяли состав раствора методом капиллярного электрофореза.

Методика получения компонента ионитных почв с использованием концентрированного раствора. На первом этапе обработки 10 г ионита в H^+- или OH^--форме обрабатывали в колоночных условиях 1 н. растворами с составами и pH, приведенными в табл. 2. Все соли брали в виде нитратов в случае катионообменного компонента и в виде солей калия в случае анионообменного компонента. На втором этапе обработку проводили питательным раствором. Высота колонки – 8,0 см, диаметр колонки – 2,0 см, скорость пропускания раствора – 1 л/ч. На выходе из колонки на каждом этапе обработки измеряли pH и электропроводность раствора. После выхода pH и электропроводности на постоянные значения на первом этапе начинался второй этап обработки.

Каждый образец ионитной почвы, полученный вышеописанными методами, анализировали на содержание ионов. Для определения состава ионитов проводили полное вытеснение ионов раствором 0,1 н. HCl (в случае катионита) или 0,1 н. раствором $(NH_4)_2CO_3$ (в случае анионита) из навески ионита массой 0,5 г. Полученный раствор досуха выпаривали для удаления избытка

Таблица 2. **Составы растворов для обработки ионитом с использованием концентрированных растворов**

Table 2. **Compositions of solutions for ion-exchange treatment using concentrated solutions**

Катионообменный компонент	C = 0,017 н. стандартный раствор		C = 0,034 н. стандартный раствор		C = 0,017 н. модифицированный раствор		Анионообменный компонент	C = 0,017 н. стандартный раствор		C = 0,034 н. стандартный раствор		C = 0,017 н. модифицированный раствор	
Этап обработки	1	2	1	2	1	2	Этап обработки	1	2	1	2	1	2
C раствора, н.	1	0,017	1	0,034	1	0,017	C раствора, н.	1	0,017	1	0,034	1	0,017
$X(K^+)$	0,25		0,25		0,40		$X(NO_3^-)$	0,59		0,59		0,8	
$X(Ca^{2+})$	0,52		0,52		0,36		$X(HPO_4^{2-})$	0,18		0,18		0,1	
$X(Mg^{2+})$	0,23		0,23		0,34		$X(SO_4^{2-})$	0,23		0,23		0,1	
pH	5,08	6,5	5,33	6,5	5,08	6,5	pH	7,92	6,5	7,67	6,5	7,92	6,5

вытеснителей. Сухую смесь солей разбавляли дистиллированной водой и проводили анализ полученного раствора методом капиллярного электрофореза.

Биологический эксперимент. Для определения пригодности данной смеси ионитов для выращивания растений был проведен биологический эксперимент. В качестве экспериментальной культуры была выбрана газонная трава – райграс пастбищный (*Loliumperenne L.*).

Растения выращивали в специально оборудованном фитотроне, в котором искусственно создавались необходимые условия для роста и развития растений. Дневная температура воздуха составляла 26–27 °С, ночная – 22–23 °С. Данный температурный режим поддерживался с помощью системы вентилирования помещения. Источником искусственного освещения были люминесцентные лампы белого света, работающие в автоматическом режиме. Световой день составлял 18 ч (с 6:00 до 24:00) ежедневно. Освещенность – 8000–8100 лк. Влажность воздуха поддерживалась на уровне 32–34 % с помощью увлажнителя воздуха. Ионитный субстрат размещался в пластиковых вазонах объемом 280 мл с квадратным сечением. Масса катионо- и анионообменного компонента равна 10 г. Слои катионо- и анионообменных компонентов располагались горизонтально и чередовались.

На увлажненный субстрат высаживали предварительно пророщенные семена. Количество семян стандартизировано и во всех случаях составляло 36 шт. (6 рядов по 6 семян в каждом ряде). Семена сажали в субстрат на глубину 1 см. Полив производили дистиллированной водой ежедневно до полного смачивания субстрата. После 30 дней выращивания (одна вегетация) растения срезали на высоте 3 см, определяли биомассу и влажность срезанной части. Сушку производили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 24 ч. В ходе эксперимента было проведено 3 последовательные вегетации.

Результаты и их обсуждение. Полученные кривые потенциометрического титрования приведены на рис. 1 и 2. Параметры кислотности ионитов, определенные из кривых титрования, приведены в табл. 3.

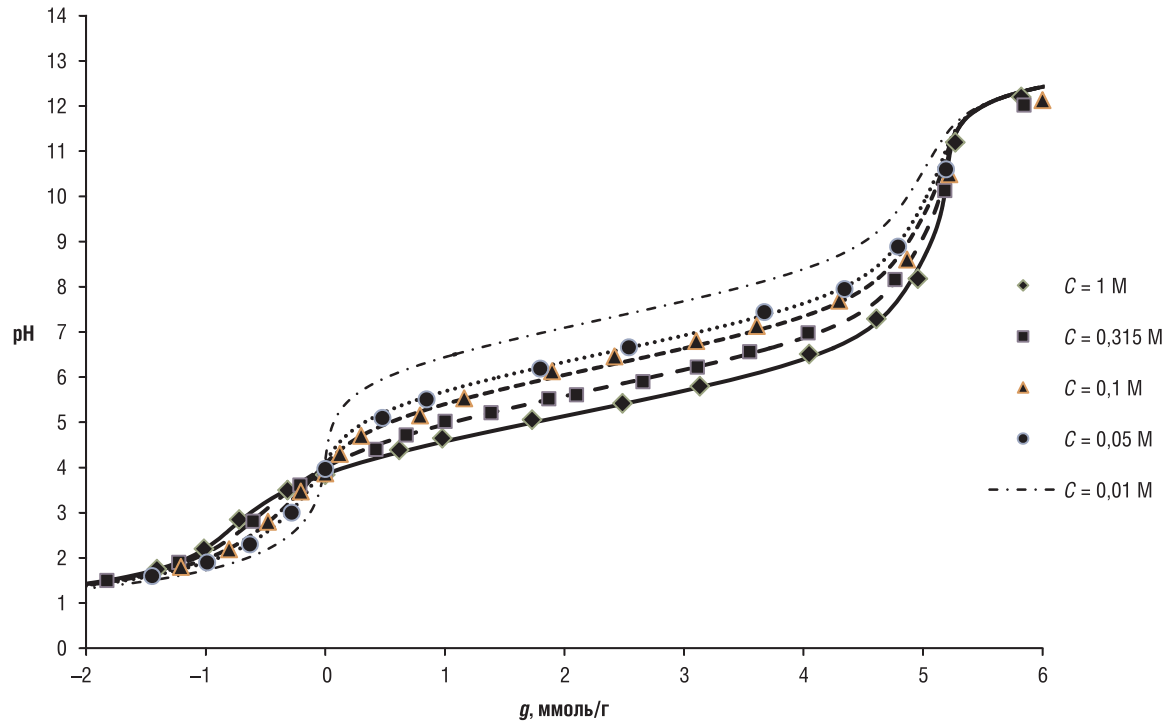


Рис. 1. Кривые титрования катионообменного компонента раствором KOH при различных концентрациях фонового электролита (KNO_3). Отрицательные значения *g* соответствуют титрованию кислотой [6]. Точки – экспериментальные данные, кривые рассчитаны по модели [4, 5] с параметрами, приведенными в табл. 3

Fig. 1. Titration curves of the cation-exchange component with KOH solution at various background electrolyte (KNO_3) concentrations. Negative values of *g* correspond to acid titration [6]. The points are experimental, the curves are calculated from the model [4, 5] with the parameters given in Table 3

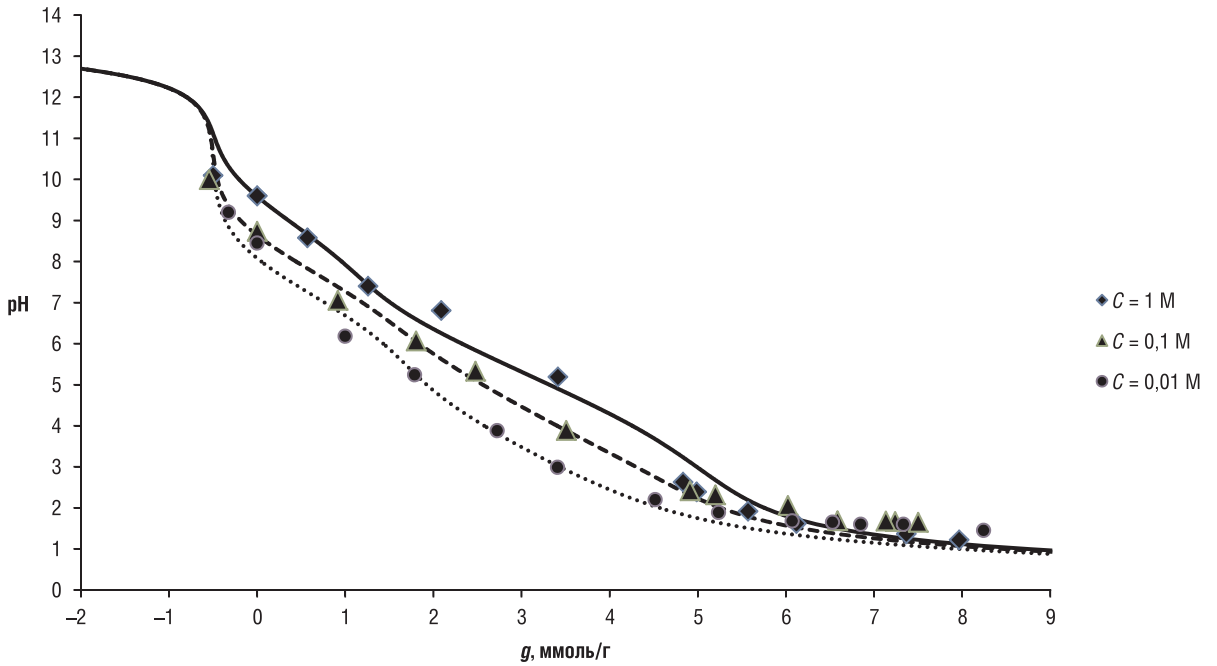


Рис. 2. Кривые титрования анионообменного компонента раствором HNO_3 при различных концентрациях фонового электролита (KNO_3). Отрицательные значения *g* соответствуют титрованию щелочью. Точки – экспериментальные данные, кривые рассчитаны по модели [4, 5] с параметрами, приведенными в табл. 3

Fig. 2. Titration curves of the anion exchange component with HNO_3 solution at various background electrolyte (KNO_3) concentrations. The negative values of *g* correspond to titration with alkali. The points are experimental, the curves are calculated from the model [4, 5] with the parameters given in Table 3

Таблица 3. **Параметры кислотности компонентов ионитной почвы**

Table 3. **Acidity parameters of the ion-exchange soil components**

Катионообменный компонент	1	2	3	–
Тип группы	Катионообменная	Катионообменная	Анионообменная	–
E	4,7	0,5	0,9	–
p*K*°	5,3	8,3	10,3	–
Δp*k*	1,0	1,0	1,0	–
Анионообменный компонент	1	2	3	4
Тип группы	Анионообменная	Анионообменная	Анионообменная	Катионообменная
E	1,7	2,5	1,6	0,5
p*K*°	5,0	8,5	11,0	6,0
Δp*k*	1,0	1,5	1,5	1,0

Зная параметры кислотности всех групп, можно построить [5] зависимости сорбции ионов K^+ и NO_3^- при выбранной концентрации раствора от pH (рис. 3). Используя полученные данные, можно оценить максимально возможную емкость ионитов по дефицитным элементам. Так, выбранный катионообменный компонент при концентрации раствора $C(KNO_3)$ = 0,01 М в данном диапазоне pH сорбирует только K^+ ($E(K^+$, pH 8) = 3,49 ммоль-экв/г; $E(NO_3^-$, pH 4) = 0,01 ммоль-экв/г), а анионообменный компонент работает как полиамфолит с преимущественными анионообменными свойствами ($E(NO_3^-$, pH 4) = 2,57 ммоль-экв/г; $E(K^+$, pH 8) = 0,25 ммоль-экв/г). Оба компонента ионитной почвы обладают достаточной емкостью, однако, сравнивая реализуемые емкости и потребности растений в макроэлементах [7], можно предположить, что почва на основе выбранных компонентов будет иметь дефицит нитрат-ионов при длительном использовании. Для точного расчета ресурса ионитной почвы одних лишь кривых титрования недостаточно, так как на состав ионитной почвы будут влиять присутствие других ионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-}) количественные характеристики ионного обмена, которые отличаются от таковых для K^+ и NO_3^- [3].

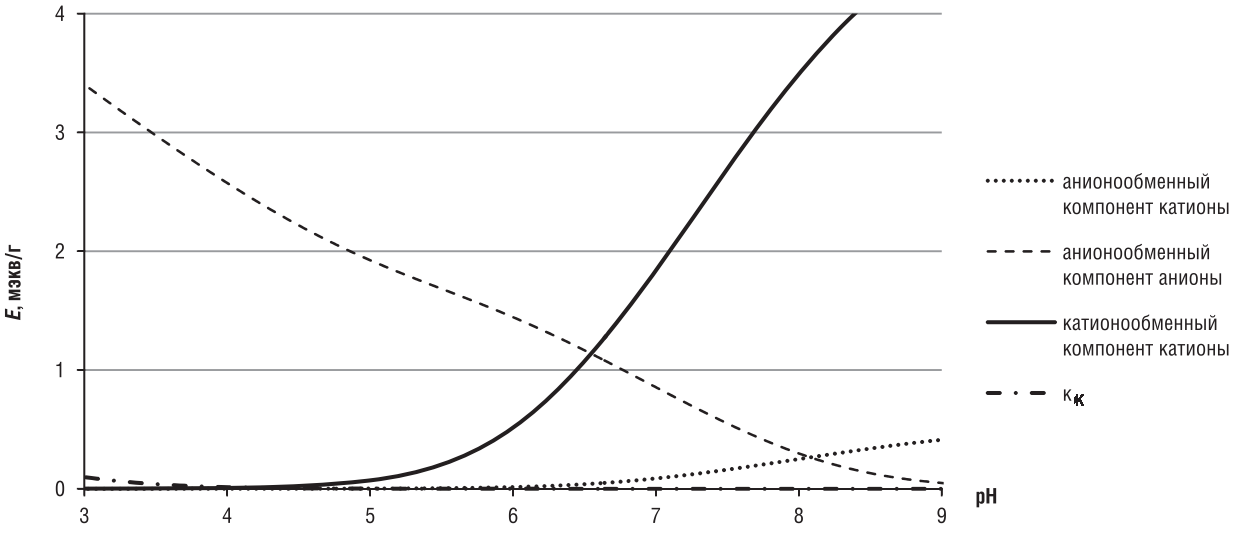

4
3
2
1
0
E, мэкв/г
3
4
5
6
7
8
9
pH
анионообменный компонент катионы
анионообменный компонент анионы
катионообменный компонент катионы
K_K

Таблица 5. **Состав катионообменного компонента ионитной почвы при pH равновесного раствора 6,5 в зависимости от метода получения**

Table 5. **Composition of the cation-exchange component of the ion-exchange soil at pH of the equilibrium solution of 6.5, depending on the method of preparation**

Состав раствора	Стандартный раствор			Модифицированный раствор
Концентрация равновесного раствора	C = 0,017 н.	C = 0,017 н.	C = 0,034 н.	C = 0,017 н.
Метод обработки	С использованием частично замещенных форм	С использованием концентрированных растворов		
K^+, ммоль-экв/г	0,065	0,480	0,477	0,495
Ca^{2+}, ммоль-эвк/г	4,028	2,503	2,605	2,390
Mg^{2+}, ммоль-экв/г	0,582	1,102	1,201	0,995

Таким образом, метод с использованием концентрированных растворов предпочтительнее метода с использованием замещенных форм, так как данный метод позволяет повысить содержание дефицитных однозарядных ионов (K^+ и NO_3^-) в ионитной почве как в случае катионита, так и в случае анионита. Поэтому для получения анионообменного компонента был использован только метод с использованием концентрированных растворов. Ионные составы анионообменного компонента, обработанного по данной методике с использованием стандартного раствора и раствора модифицированного состава, приведены в табл. 6.

Таблица 6. **Состав анионообменного компонента ионитной почвы при pH равновесного раствора 6,5**

Table 6. **Composition of the anion-exchange component of the ion-exchange soil at pH of the equilibrium solution of 6.5**

Состав раствора	Стандартный раствор		Модифицированный раствор
Концентрация равновесного раствора	C = 0,017 н.	C = 0,034 н.	C = 0,017 н.
NO_3^-, ммоль-экв/г	0,401	0,407	0,542
SO_4^{2-}, ммоль-экв/г	0,735	0,751	0,610
$H_2PO_4^-$, ммоль-экв/г	0,450	0,460	0,342
K^+, ммоль-экв/г	0,012	0,011	0,039
Ca^{2+}, ммоль-экв/г	0,024	0,025	0,019
Mg^{2+}, ммоль-экв/г	0,021	0,021	0,019

В случае катионо- и анионообменных компонентов их состав при обработке модифицированным раствором будет обладать большим ресурсом. Поэтому для этих составов был опробован статический метод получения ионитной почвы. Зная составы катионо- и анионообменных компонентов, можно рассчитать соотношение ионитов и количества солей, необходимых для статического метода получения ионитной почвы. В данной работе классический статический метод (длительное перемешивание взвеси ионита в растворе) был модифицирован для волокнистых ионитов.

Для осуществления статического метода получения ионитной почвы использовали колоночный реактор объемом 2 л, через который с помощью насоса циклически прокачивался раствор. Массы воздушно-сухих форм ионита, а также массы необходимых солей и воды для получения двух литров ионитной почвы приведены в табл. 7. Сначала смесь ионитов обрабатывали раствором $CaSO_4$ во избежание выпадения осадков. После выхода электропроводности и pH на постоянные значения добавляли остальные соли. Скорость подачи раствора 6 л/ч.

После приведения раствора в стационарное состояние с ионитом (что определялось по равенству pH и электропроводности входного и выходного раствора, в данном случае на это ушло 10 ч) определяли состав циркулирующего раствора. Определенный состав раствора полностью удовлетворяет потребности растений в макроэлементах. Отклонение состава раствора от выбранного модифицированного раствора может быть связано с дополнительно добавленными солями микроэлементов.

Таблица 7. **Необходимые количества веществ для получения двух литров ионитной почвы**

Table 7. **Necessary quantities of substances to produce 2 liters of ion-exchange soil**

Вещество	Масса, г	Вещество	Масса, г
Паниона – 110	63,80	$(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	0,0007
Паниона – 220	173,88	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0,0200
KH_2PO_4	9,1279	NaCl	0,3100
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10,3853	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,0035
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	17,9812	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0013
$CaSO_4$	2,0392	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,0013
H_3BO_3	0,0421	H_2O	4925
$ZnCl_2 \cdot 7H_2O$	0,0178		

Полученная ионитная почва на основе волокнистых слабодиссоциирующих ионитов полностью удовлетворяет потребности растений в минеральном питании, при этом ее ресурс незначительно уступает ресурсу ионитных почв, полученных на основе сильнодиссоциируюх ионитов [2, 8–11]. Полученные характеристики биомассы приведены в табл. 8. В ходе всего биологического эксперимента все растения выглядели здоровыми.

Таблица 8. **Сырая и сухая биомасса надземной части растений, полученная в последовательных вегетациях при массе субстрата 20 г**

Table 8. **Raw and dry biomass of the aerial part of plants obtained in successive vegetations with the mass of the substrate 20 g**

Показатель	Стандартный раствор C = 0,017 н.			Стандартный раствор C = 0,034 н.			Модифицированный раствор C = 0,017 н.		
Вегетация	1-я	2-я	3-я	1-я	2-я	3-я	1-я	2-я	3-я
Биомасса, г	5,61	4,61	2,21	5,55	4,21	2,35	9,93	5,31	2,97
Сухая биомасса, г	0,6938	0,6729	0,4310	0,7106	0,6363	0,4417	1,0363	0,8456	0,5134
Влажность, %	87,6	85,4	80,5	87,2	84,9	81,2	89,5	84,0	82,7

Заключение. Для получения ионитной почвы на основе слабодиссоциирующих волокнистых ионитов стандартные методы необходимо модифицировать. Предложены две такие модификации. Метод получения компонента ионитной почвы с использованием концентрированных растворов предпочтительнее метода с использованием частично замещенных форм. Так как в этом случае компоненты ионитной почвы содержат больше дефицитных однозарядных ионов (K^+ и NO_3^-). Состав компонентов ионитной почвы был использован для разработки статического метода получения ионитных почв. Такие ионитные почвы полностью удовлетворяют потребностям растений, что было показано в биологическом эксперименте.

Список использованных источников

1. *Солдатов, В. С.* Искусственные питательные среды для роста растений на основе ионообменных материалов / В. С. Солдатов // Агрохимия. – 1969. – № 2. – С. 101–108.

2. *Солдатов, В. С.* Ионитные почвы / В. С. Солдатов, Н. Г. Перышкина, Р. П. Хорошко. – Минск: Наука и техника, 1978. – 272 с.

3. *Солдатов, В. С.* Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах / В. С. Солдатов, В. А. Бычкова. – Минск: Наука и техника, 1988. – 360 с.

4. *Soldatov, V. S.* Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // Reactive and Functional Polymers. – 1998. – № 38. – P. 73–112. https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2

5. *Нестеренок, П. В.* Метод определения параметров кислотности полиамфолитов / П. В. Нестеренок, В. С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 2. – С. 31–35.

6. *Шахно, Д. В.* Карбоксильный ионит на основе полиакрилонитрильного волокна как потенциальный компонент питательных субстратов для растений / Д. В. Шахно, В. С. Солдатов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 7–14.

7. *Медведев, С. С.* Физиология растений / С. С. Медведев. – СПб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2004. – 337 с.

8. *Солдатов В. С.* Получение ионообменных субстратов для растений / В. С. Солдатов, О. В. Ионова, С. Ю. Косандрович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 7–13.

9. Интенсивная культура растений в искусственных условиях / Д. В. Федюнькин [и др.]. – Минск: Наука и техника,1988. – 214 с.

10. *Бычкова, В. А.* Влияние суммарной концентрации питательных растворов на форму биозон катионитной составляющей ионитных почв / В. А. Бычкова, В. С. Солдатов // Докл. акад. наук БССР. – 1991. – № 6. – С. 505–507.

11. *Матусевич, В. В.* Влияние кислотности и концентрации питательного раствора на биозоны ионитных субстратов / В. В. Матусевич, И. Ф. Хирсанова, Л. И. Лукашевич, В. С. Солдатов // Докл. акад. навук Беларусі. – 1997. – № 2. – С. 64–67.

References

1. Soldatov V. S., Terentyev V. M., Pereshkina N. G. Artificial nutrient media for plant growth based on ion-exchange materials. *Agrokhimiya = Agricultural Chemistry*, 1969, no. 2, pp. 101–108 (in Russian).

2. Soldatov V. S., Pereshkina N. G., Horoshko R. P. *Ion-exchange soils*. Minsk, Nauka i tehnica Publ., 1978. 272 p. (in Russian).

3. Soldatov V. S., Bychkova V. A. *Ion-exchange equilibria in multicomponent systems*. Minsk, Nauka i tehnica Publ., 1988. 360 p. (in Russian).

4. Soldatov V. S. Potentiometric titration of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*, 1998, no 38, pp. 73–112. https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2

5. Nesterenok P. V., Soldatov V. S. Method for determining the acidity parameters of polyampholytes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no 2, pp. 31–35 (in Russian).

6. Shakhno D. V., Soldatov V. S. Carboxyl ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber as a potencial component of nutrient substrate for plants. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no 2. pp.7–14 (in Russian).

7. Medvedev S. S. *Physiology of plants.* Saint-Petersburg, St.Petersburg University publ., 2004. 337 p. (in Russian).

8. Soldatov V. S., Ionova O. V., Kosandrovich S. U. Preparation of ion-exchange substrates for plants. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no 1, pp. 7–13 (in Russian).

9. Fedunkin D. V., Bonova C. B., Golovneva N. B., Koshelev L. L. *Intensive plant culture in artificial conditions*. Minsk, Nauka i tehnica Publ., 1988. 214 p. (in Russian).

10. Bychkova V. A., Soldatov V. S. Influence of the total concentration of nutrient solution on the bioson form of the cation-exchange component of ion-exchange soils. *Doklady nacionalnoi akademii nauk BSSR = Doklady of the National Academy of Sciences of BSSR*, 1991, no 6, pp. 505–507 (in Russian).

11. Matusevich V. V., Hirsanova I. F., Lukashefich L. I., Soldatov V. S. Influence of acidity and concentration of nutrient solution on biozones of ion-exchange substrates. *Doklady nacionalnoi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 1997, no 2, pp. 64–67 (in Russian).

Информация об авторах

Шахно Дмитрий Викторович – науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова,13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail:shakhnodv@gmail.com

Солдатов Владимир Сергеевич – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова,13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail:soldatov@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Dzmitry V. Shakhno – Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shakhnodv@gmail.com

Vladimir S. Soldatov – Academician, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: soldatov@ifoch.bas-net.by

золей и снижением удельной площади поверхности. Методами *t*-графика, *BJH*- и *DFT*-распределения мезопор по размерам показано, что развитая площадь поверхности титанокремниевооксидных мембран, т.е. > 100 м^2/г, сохраняется вплоть до эквимолярного соотношения Ti/Si. Наиболее развитой поверхностью характеризуются мембраны, полученные из титаносиликатного золя при соотношении Ti/Si = 15/85.

Благодарности. Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Х15УК/А-037).

Acknowledgements. This work has been performed with the partial financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project №Х15УК/А-037).

Список использованных источников

1. *Kaiser, K.* Generation of SiO_2-membranes from alkoxysilanes on porous supports / K. Kaiser, H. Schmidt // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 63, № 1–2. – P. 261–271. https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90405-8

2. Silica membranes by the sol-gel process / A. Larbot [et al.] // J. Membr.Sci. – 1989. – Vol. 44. – P. 289–303. https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)83359-1

3. *Schmidt, H.* Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes / H. Schmidt, H. Scholze , A. Kaiser // J. Non-Cryst. Solids. – 1984. – Vol. 63, № 1–2. – P. 1–11. https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90381-8

4. Мембраны и нанотехнологии / В. В. Волков [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11–12. – С. 67–99. https://doi.org/10.1134/s1995078008110025

5. *Дерягин, Б. В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – М.: Наука, 1986. – 204 с.

6. *Фенелонов, В. Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В. Б. Фенелонов. 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 442 с.

7. *Дубинин, М. М.* Адсорбция и пористость / М. М. Дубинин. – М.: Наука, 1972. – 127 с.

8. Effect of quartz substrate on adsorption and texture properties of titanium-containing silica membranes / A. I. Ivanets [et al.] // Russian J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86, № 6. – P. 893−898 https://doi.org/10.1134/s1070427213060189

9. *Кузнецова, Т. Ф.* Адсорбционные свойства ксерогеля, полученного из смеси алкоксидов титана и кремния / Т. Ф. Кузнецова, С. И. Еременко // Коллоид. журн. –2015. – Т. 77, № 4. – С. 1–8.

10. *Kuznetsova, T. F.* Formation of titanosilicate precursors of an active adsorption phase / T. F. Kuznetsova, A. I. Ivanets, L. L. Katsoshvili // Russian J. of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 91, № 4. – P. 744–748. https://doi.org/10.1134/s0036024417040136

11. Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particulates and coatings / V. S. Smitha [et al.] // J. of Sol-Gel Science Technology. – 2010. – Vol. 54. – P. 203–211.

12. *Грег, С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

13. *Ролдугин, В. И.* Физикохимия поверхности / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный : Интеллект, 2000. – 216 с.

14. *Kiselev, A. V.* Adsorption properties of hydrophobic surfaces / A. V. Kiselev // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – Vol. 28, № 3. – P. 430–442. https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90074-x

15. *Harkins, W. D.* An Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Area Occupied by Nitrogen Molecules on the Surfaces of Solids / W. D. Harkins, G. Jura // J. of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11. – P. 431. https://doi.org/10.1063/1.1723871

16. *Cranston, R.* The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms / R. Cranston, F. Inkley // Advances in Catalysis. – 1957. – Vol. 9. – P. 143–154. https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60163-7

References

1. Kaiser K., Schmidt H. Generation of SiO_2-membranes from alkoxysilanes on porous supports. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, vol. 63, no 1–2, pp. 261–271. https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90405-8

2. Larbot A., Julbe A., Guizard C., Cot L. Silica membranes by the sol-gel process. *Journal of Membrane Science*, 1989, vol. 44, no 2–3 pp. 289–303. https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)83359-1

3. Schmidt H., Scholze H., Kaiser A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, vol. 63, no 1–2, pp. 1–11. https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90381-8

4. Volkov V. V., Mchedlishvili B. V., Roldugin V. I., Ivanchev S. S. Yaroslavtsev A. B. Membranes and nanotechnologies. *Nanotechnologies in Russia*, 2008, vol. 3, no. 11–12, pp. 656−687 (in Russian) https://doi.org/10.1134/s1995078008110025

5. Deryagin B. V. *The theory of stability of colloids and thin films*. Moscow, Nauka Publ., 1986. 204 p. (in Russian).

6. Fenelonov V. B. *Introduction to the physical chemistry of the formation of the supramolecular structure of adsorbents and catalysts*. Novosibirsk, Publishing House of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2004, 442 p. (in Russian).

7. Dubinin M. M. *Adsorption and porosity*. Moscow, Nauka Publ., 1972. 127 p. (in Russian).

8. Ivanets A. I., Kuznetsova T. F., Prozorovich V. G., Eremenko S. I. Effect of quartz substrate on adsorption and texture properties of titanium-containing silica membranes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 6, pp. 893−898. https://doi.org/10.1134/s1070427213060189

9. Kuznetsova T. F., Eremenko S. I. Adsorption properties of xerogel prepared from mixed titanium and silicon alkoxides. *Colloid Journal*, 2015, vol. 77, no. 4, pp. 451–457. https://doi.org/10.1134/s1061933x15040134

10. Kuznetsova T. F., Ivanets A. I., Katsoshvili L. L. Formation of titanosilicate precursors of an active adsorption phase. *Russian Journal of Physical Chemistry A,* 2017, vol. 91, no. 4, pp. 744–748. https://doi.org/10.1134/s0036024417040136

11. Smitha, V. S., Manjumol, K. A., Baiju K. V. et al. Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particulates and coatings. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 2010, vol. 54, pp. 203–211.

12. Greg S., Sing K. *Adsorption, Specific Surface, Porosity*. 2nd ed. Academic Press, 1982. 304 p.

13. Roldugin, V. I. *Physicochemistry of Surfaces*. Dolgoprudny, Publishing house Intellect, 2000. 216 p. (in Russian).

14. Kiselev A.V. Adsorption properties of hydrophobic surfaces. *Journal of Colloid Interface Science*, 1968, vol. 28, no. 3–4, pp. 430–442. https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90074-x

15. Harkins W. D., Jura G. An Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Area Occupied by Nitrogen Molecules on the Surfaces of Solids. *Journal of Chemical Physics*, 1943, vol. 11, no 9, pp. 431–432. https://doi.org/10.1063/1.1723871

16. Cranston R., Inkley F. The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms. *Advances in Catalysis*, 1957, vol. 9, pp. 143–154. https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60163-7

Информация об авторах

Кузнецова Татьяна Федоровна – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Иванец Андрей Иванович – д-р хим. наук, доцент, зам. директора по науч. работе, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreiivanets@ya.ru

Савка Юстына Дмитриевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

Information about the authors

Tatsiana F. Kuznetsova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

Andrey I. Ivanets - Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiivanets@ya.ru

Yustyna D. Savka – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

ISSN 1561–8331 (Print)
ISSN 2524–2342 (Online)

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 54.052+54.77.023.5+54-31
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288

Поступила в редакцию16.01.2018
Received 16.01.2018

И. В. Мацукевич, Н. П. Крутько, Л. В. Овсеенко, О. В. Полховская, Д. В. Губицкий, В. В. Вашук

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА MgO

Аннотация. Оксид магния находит широкое применение в качестве адсорбента, катализатора, идентификатора загрязняющих химических и токсических веществ, в процессах водо- и газоочистки. В настоящей работе методом осаждения, распылительного пиролиза и глицин-цитрат-нитратным методом синтезированы мезопористые порошки оксида магния, изучена их кристаллическая структура, микроструктура, гранулометрический состав и адсорбционные свойства. Определены наиболее оптимальные условия получения оксида магния глицин-цитрат-нитратным методом, которые позволяют получить порошок со средними размерами первичных частиц 12 нм и наименьшими размерами вторичных частиц – от 70 нм. Установлено влияние способа получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка оксида магния. Высокие значения общего объема пор 1,038 см^3/г продемонстрировал порошок MgO, полученный методом осаждения.

Ключевые слова: оксид магния, мезопористый порошок, метод осаждения, метод распылительного пиролиза, глицин-цитрат-нитратный метод, размер частиц, адсорбционные свойства

Для цитирования. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка MgO / И. В. Мацукевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 281–288. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288

I. V. Matsukevich, N. P. Krutko, L. V. Ovseenko, O. V. Polhovskaja, D. V. Hubitski, V. V. Vashook

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

EFFECT OF PREPARATION METHOD ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MgO POWDER

Abstract. Magnesium oxide is widely used as an adsorbent, catalyst, identifier of chemical and toxic pollutants, in water and gas purification processes. Mesoporous magnesium oxide powder has been synthesized by the method of deposition, spray pyrolysis and glycine-citrate-nitrate method, their crystal structure, microstructure, granulometric composition and adsorption properties have been studied. Optimal conditions for the production of magnesium oxide by the glycine-citrate-nitrate method have been determined, which make it possible to obtain a powder with average primary particle sizes of 12 nm and the smallest sizes of secondary particles starting from 70 nm. The influence of the method of obtaining nanostructured magnesium oxide powder on the physicochemical properties is established. High values of the total pore volume of 1.038 cm^3/g exhibited the MgO powder obtained by the precipitation method.

Keywords: magnesium oxide, mesoporous powder, precipitation method, spray pyrolysis method, glycine-citrate-nitrate method, particle size, adsorption properties

For citation. Matsukevich I. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V., Polhovskya O. V., Hubitski D. V., Vashook V. V. Effect of preparation method on physicochemical properties of nanostructured MgO powder. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 281–288 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-281-288

Введение. Оксид магния находит широкое применение в качестве адсорбента [1], для гетерогенного катализа в органическом синтезе [2], в производстве датчиков влажности и кислых газов, в процессах водо- и газоочистки от кислых примесей [3, 4], для дезактивации химического оружия и боевых отравляющих веществ и нейтрализации токсических выбросов [5], в качестве антибактериального агента [6], огнеупорного материала [7] и др. Степень дисперсности, микроструктура, гранулометрический состав порошков MgO в большой мере определяют область или пригодность его использования. В то же время проблема эффективного регулирования дисперсности и синтеза порошков MgO с узким распределением частиц по размерам остается нерешенной, несмотря на высокую активность исследований в этом направлении.

Для получения высокоактивных оксидных порошков зачастую используются методы, в соответствии с которыми исходные компоненты берутся в виде жидких растворов (например, метод осаждения). Образующиеся в этом случае осадки при последующей обработке должны пройти этапы предварительного обжига и измельчения. Методы, включающие получение аэрозоля распылением раствора соответствующей соли, позволяют избежать таких стадий, как осаждение, отделение высокодисперсных частиц от жидкой фазы, предварительный обжиг и помол [8]. В работах [9–11] методом распылительного пиролиза как разновидности термогидролиза получены порошки MgO и показано, что использование данного метода позволяет контролировать условия образования твердых частиц и, следовательно, управлять морфологией и размерами частиц конечного порошкообразного продукта. Глицин-цитрат-нитратный метод, являющийся одним из разновидностей самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), позволяет получить высокодисперсные порошки и характеризуется высокой производительностью [12–14]. Высокодисперсные порошки оксидов металлов также могут быть получены другими методами – газофазным [15], плазмохимическим [6], гидротермальным синтезом [16–18] и др.

Цель работы – получение наноструктурированных порошков оксида магния тремя различными методами – методом осаждения, распылительного пиролиза и глицин-цитрат-нитратным методом, а также изучение влияния метода получения на дисперсность, микроструктуру и физико-химические свойства полученных материалов.

Методика эксперимента

Синтез и подготовка образцов. Порошки оксида магния получали методом осаждения, распылительного пиролиза и глицин-цитрат-нитратным методом. Для получения порошка оксида магния методом осаждения (образец I) к 0,5 М водному раствору хлорида магния, приготовленному из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), в эквимолярном соотношении с постоянной скоростью около 1 мл/с при постоянном перемешивании добавляли 0,5 М водный раствор осадителя NaOH (ч.д.а.). После осаждения полученный гелеобразный осадок многократно промывали дистиллированной водой, фильтровали и сушили до постоянной массы при температуре 105 °С. Оксид магния получали отжигом образца I при температуре 550 °С в течение 2 ч. Затем полученные образцы подвергали тщательному перетиранию.

Получение порошков оксида магния методом распылительного пиролиза (образец II) из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) проводили на основе раствора хлорида магния с концентрацией 20 мас. %. Раствор соли фильтровали через бумажный обеззоленный фильтр (ТУ 6-09-1678-95). Плотность раствора хлорида магния определяли при помощи ареометра АОН-4 (ГОСТ 18481-81). С помощью насоса DLX-MA/MB и полуконусной туманообразующей форсунки арт. AAZ-A0100-303SS раствор подавали в кварцевую трубу, находящуюся в горячей зоне печи SNOL 0.3/1250. Температура процесса распылительного пиролиза составляла 700 °С. После завершения процесса образующийся оксид в основном находился на выходе из печи, а также частично в горячей зоне. Процесс распылительного пиролиза проводили при небольшом вакууме (давление в камере составляло около 98 кПа) с последующим улавливанием образующегося хлорида водорода в склянке Дрекселя и барботажной камере.

Для получения порошка оксида магния глицин-цитрат-нитратным методом соответствующее количество 2М водного раствора нитрата магния, приготовленного из $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), смешивали с определенным количеством аминоуксусной кислоты (ч.д.а.) и лимонной кислоты (х.ч.) при мольном соотношении углерод/азот (C/N), равном 0,27 для образца III *а* и 0,25

для образца III *б*. Растворы упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS-7 при температуре около 200 °С. В ходе испарения растворы загустевали и превращались в гель. Гель превращался в ксерогель, который вспенивался и, наконец, воспламенялся в отдельной точке. Фронт горения распространялся в течение нескольких секунд практически на всю массу вспененного полупродукта. В случае образца III *б* фронт горения распространялся быстрее. В результате сгорания геля образовывался светло-коричневый порошок, который после термообработки на воздухе при 550 °С в течение 2 ч превращался в порошок белого цвета.

Оборудование и методы исследования. Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Дрон-3, Cu-*K*α-излучение). Размеры кристаллитов (t_1, нм), т.е. размеры первичных частиц, оценивали по уширениям рентгеновских дифракционных пиков с помощью формулы Дебая–Шеррера.

Гранулометрический состав (распределение по размерам вторичных частиц) порошков определяли при помощи системы для исследования наночастиц Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания). Микроструктуру порошков исследовали растровым микроскопом Hitachi S-4800 (Япония). Исследования гранулометрического состава порошков MgO проводили, предварительно обработав их спиртовые суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой 17 ± 1,7 кГц в течение 30 мин. Для изучения микроструктуры порошков оксида магния спиртовые суспензии, обработанные таким образом, наносили на кремниевые подложки и затем сушили при температуре 100 °С.

Адсорбционные свойства образцов оценивали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США) из изотерм низкотемпературной (–196 °С) статической физической адсорбции–десорбции азота. Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (A_{BET}, м^2/г). Удельный объем пор (V_{spdes}, см^3/г), средний диаметр пор (D_{spdes}, нм) и распределение пор по размерам в линейной форме определяли методом Барретта–Джойнер–Халенды, используя десорбционную ветвь изотермы и модель цилиндрических пор. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 100 °С и остаточном давлении $133{,}3 \cdot 10^{-3}$ Па.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА (рис. 1), все образцы после окончания синтеза представляли собой оксид магния со структурой периклаза. Параметр элементарной ячейки составил a = 0,4210–0,4225 нм, что хорошо согласуется с литературными данными [19]. Размеры кристаллитов (т. е. размеры первичных частиц) оксида магния были в пределах 11–38 нм. Заметно большие размеры кристаллиты характерны для образца, полученного методом распылительного пиролиза при температуре 700 °С (таблица). Для остальных образцов

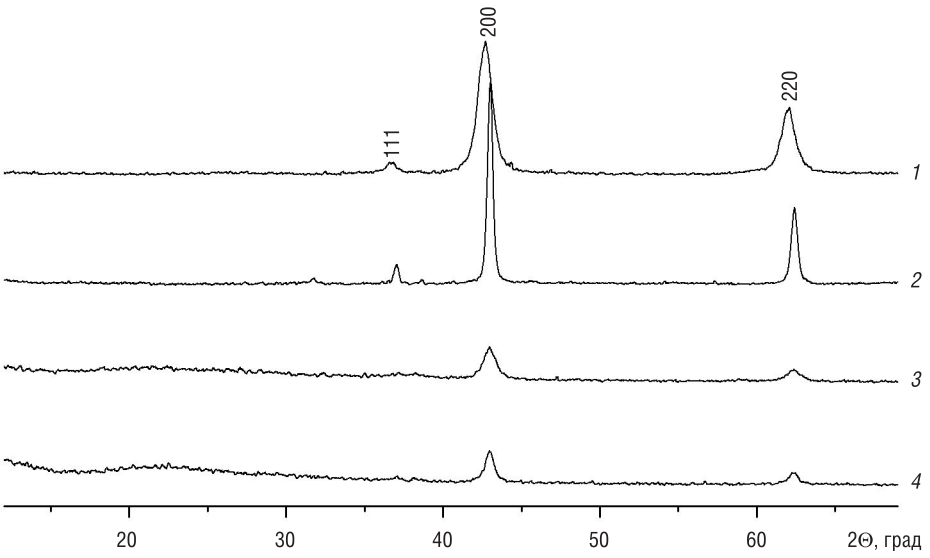


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов оксида магния I (*1*), II (*2*), III *а* (*3*) и III *б* (*4*)

Fig. 1. X-ray diffractograms of the magnesium oxide samples I (*1*), II (*2*), III *а* (*3*) and III *б* (*4*)

Значения параметров кристаллической структуры (*a*, *V*) и размеры первичных частиц (t_1), размеры преобладающей фракции вторичных частиц (t_2^{pr}), удельная поверхность (A_{BET}), общий объем пор (V_{spdes}), средний диаметр пор (D_{spdes}) и насыпная плотность ($\rho^{нас.}$, г/см^3) оксида магния, полученного различными методами

Crystal lattice parameters (*a*, *V*), primary particle sizes (t_1), sizy of major fraction of secondary particles (t_2^{pr}), specific surface (A_{BET}), total pore volume (V_{spdes}), average pore diameter (D_{spdes}) and bulk density of magnesium oxide produced by different methods

Образец	*a*, нм	*V*, нм^3	t_1, нм	t_2^{pr}, нм	A_{BET}, м^2/г	V_{spdes}, см^3/г	D_{spdes}, нм	$\rho^{нас.}$, г/см^3
I	0,4211(1)	0,7468(3)	11	260	124	1,038	35	0,469
II	0,4210(5)	0,7464(2)	38	295	15,1	0,024	8	0,539
III *а*	0,4215(3)	0,7489(7)	18	1455	60,8	0,286	21	0,103
III *б*	0,4225(2)	0,7542(7)	12	115	41,3	0,173	19	0,068

оксида магния размеры первичных частиц t_1 были заметно меньшими, что может быть связано как с выделением газообразных продуктов во время термообработки и разложения прекурсоров при получении оксида магния методом осаждения и глицин-цитрат-нитратным методом, так и с более низкой температурой обработки полученных этими методами продуктов (550 °C).

На рис. 2 видно, что размеры вторичных частиц оксида магния сильно зависят от метода получения и варьируются в широком диапазоне, при этом наименьшие размеры преобладающей фракции вторичных частиц характерны для образца III *б*, полученного глицин-цитрат-нитратным методом при мольном соотношении углерода к азоту, равном 0,25. Этот порошок представлял собой белый воздушный порошок с очень низкой насыпной плотностью 0,068 г/см^3.

Изотермы адсорбции–десорбции азота порошков MgO (рис. 3 *a*, *b*) относятся к четвертому типу изотерм, присущему мезопористым адсорбентам с размером пор $2 \leqslant D \leqslant 50$ нм. Форма петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах в области полимолекулярной адсорбции указывает на то, что в образцах присутствуют поры, эквивалентные и цилиндрическим, и щелевидным мезопорам одновременно. Первые образованы, по всей вероятности, консолидированными в агломераты кристаллитами, а вторые – внутриагломератные – пластинчатыми частицами, которые могут быть упакованы в своеобразные «пачки» и «ленты» (рис. 4).

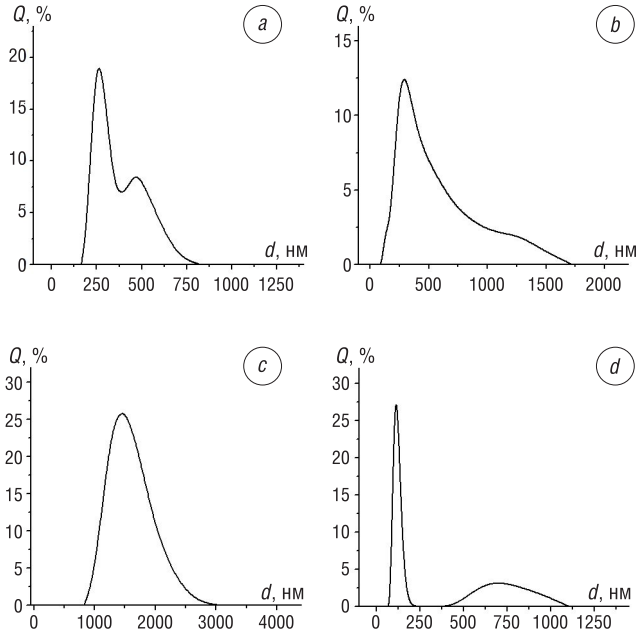


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по размерам частиц порошков оксида магния образцов I (*a*), II (*b*) и III *а* (*c*) и III *б* (*d*)

Fig. 2 Differential size distribution curves of magnesium oxide powders in the I (*a*), II (*b*), III *a* (*c*) and III *б* (*d*) samples

Кривые распределения пор по размерам порошков оксида магния на рис. 3 *c*, *d* доказывают гомогенность мезопор исследованных образцов, а величины среднего диаметра пор составляют 8–35 нм. Значения удельной поверхности исследованных образцов оксида магния в зависимости от условий осаждения варьируются в широком диапазоне 15,1–124 м^2/г (таблица). Удельная поверхность и средний диаметр пор наноструктурированного порошка MgO, полученного после отжига образца I, составили 124 м^2/г и 35 нм соответственно. Данный образец показал очень высокое значение удельного объема пор – 1,038 см^3/г, что в 3,5–5 раз выше, чем для порошков, полученных в работах [2, 20].

На микрофотографиях порошков оксида магния, полученных методом распылительного пиролиза и глицин-цитрат-нитратным методом, можно рассмотреть агломерированные частицы от 120 до 260 нм

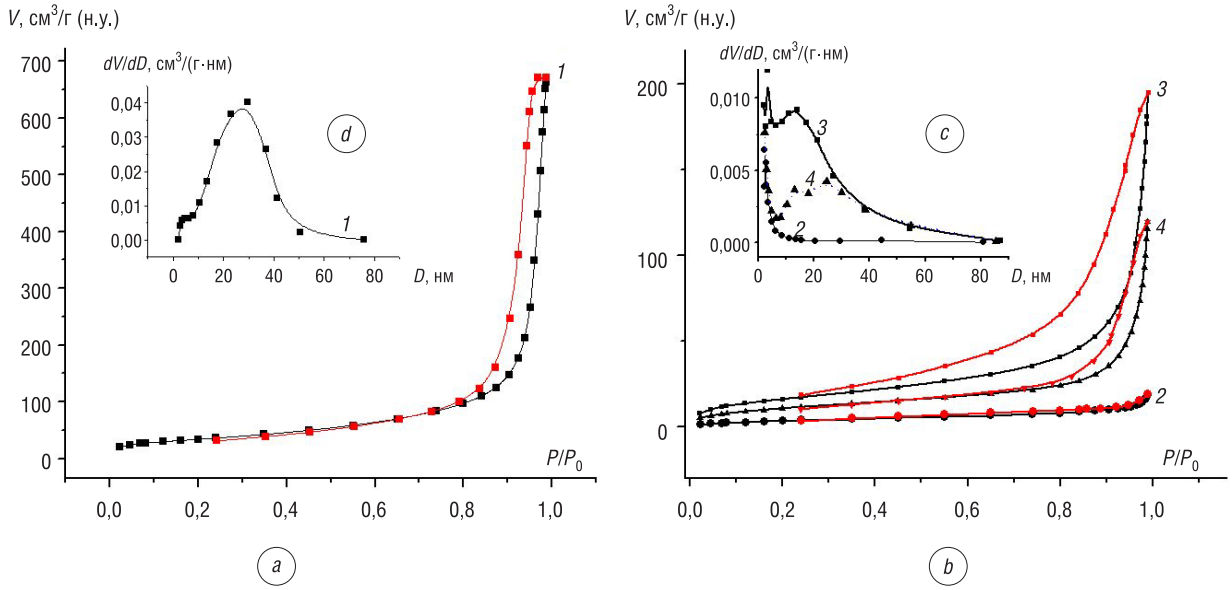


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (*a, b*) и дифференциальные кривые распределения мезопор по размерам в линейной форме (*c, d*) образцов оксида магния I (*1*), II (*2*), III *а* (*3*) и III *б* (*4*)

Fig. 3. Isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen (*a, b*) and the differential size distributions of mesopores in the linear form (*c, d*) of magnesium oxide samples I (*1*), II (*2*), III *a* (*3*) and III *б* (*4*) and III *б* (*4*)

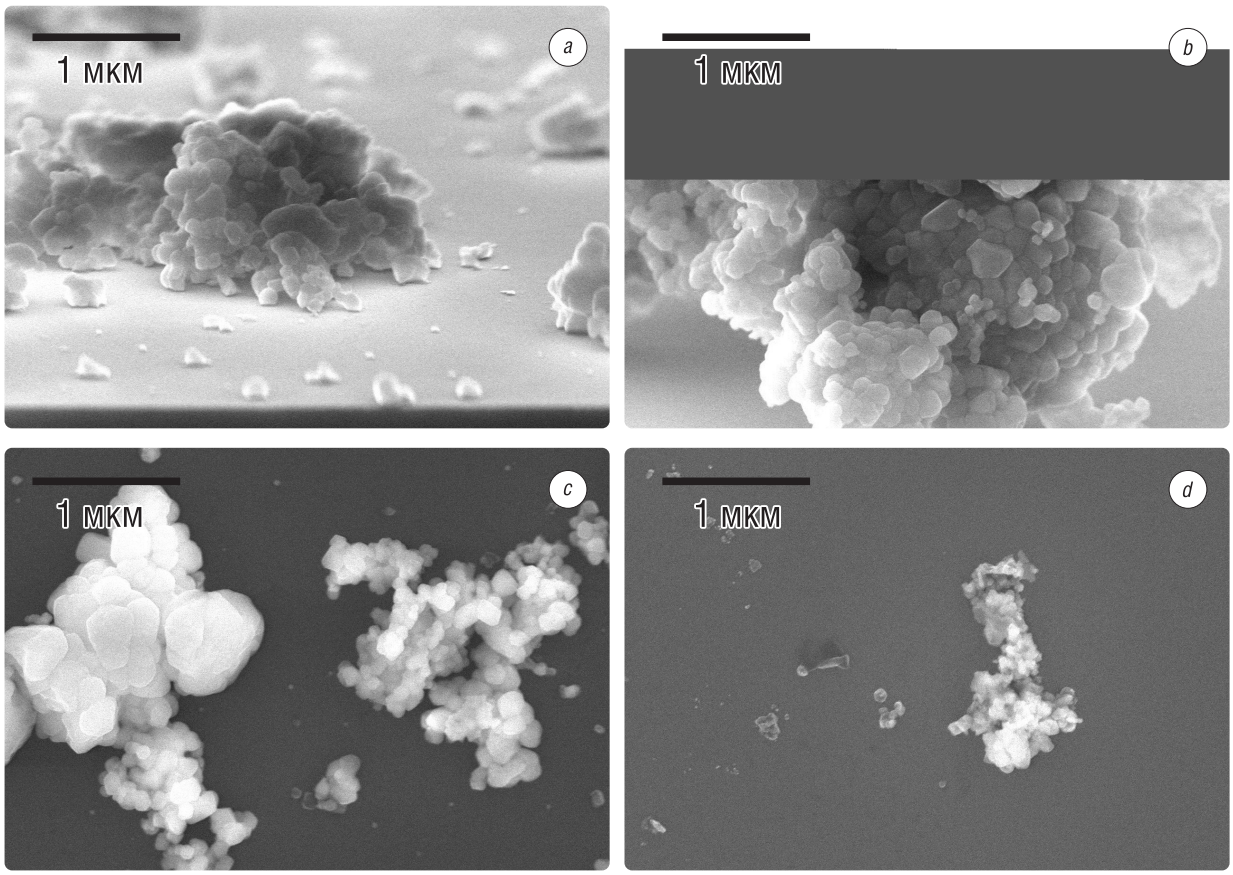


Рис. 4. Электронные микрофотографии оксида магния, полученного методом распылительного пиролиза (образец I) (*a*, *c*) и глицин-цитрат-нитратным методом (образец III *б*) (*b*, *d*)

Fig. 4. SEM images of magnesium oxide produced by spray pyrolysis (sample I) (*a*, *c*) and glycine-citrate-nitrate method (sample III *б*) (*b*, *d*)

(рис. 4 *a*, *b*) и отдельные кристаллиты от примерно 40 нм (рис. 4, *c*, *d*). Сравнивая микрофотографии *a* и *b* (рис. 4), можно заметить, что размеры агломератов образца III *б* несколько больше размеров, характерных для образца II, что может быть связано с большей реакционной способностью наименьших кристаллитов (11 нм) порошка оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом. В то же время последний образец представлен частицами со средними размерами 90–130 нм, что хорошо согласуется с результатами исследования гранулометрического состава этого порошка (таблица, рис. 2).

Заключение. В работе методом осаждения, методом распылительного пиролиза и глицин-цитрат-нитратным методом синтезированы мезопористые порошки оксида магния с контролируемой структурой агрегации частиц, изучена их кристаллическая структура, микроструктура, гранулометрический состав и адсорбционные свойства. Порошок MgO, полученный методом осаждения, показал высокие значения общего объема пор и удельной поверхности – 1,038 $см^3/г$ и 124,4 $м^2/г$ соответственно. Установлена зависимость характера горения на воздухе смеси карамелизированного геля нитрата магния с глицином и лимонной кислотой от соотношения компонентов, которая показала, что при мольном соотношении углерода к азоту (C/N), равном 0,25, фронт горения распространяется наиболее быстро, а полученный при таких условиях порошок оксида магния характеризуется наименьшем размером преобладающей фракции вторичных частиц – 115 нм.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Химические технологии и материалы» (подпрограмма «Новые химические технологии и продукты», задание 1.33).

Acknowledgements. This work has been performed with a support of State research program “Chemical technologies and materials” (subprogram “New chemical technologies and products”, task 1.33).

Список использованных источников

1. *Umar, A.* Metal Oxide Nanostructures and their Applications / A. Umar, Y. B. Hahn. – USA : American Scientific Publishers, 2010. – 693 p.

2. *Jun, Ch.* Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facetstowards the ozonation of 4-chlorophenol / Ch. Jun, T. Shuanghong, L. Jiang, X. Ya // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 506. – P. 118–125. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.001

3. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures / N. C. S. Selvama [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – P. 9809–9815. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.032

4. Сорбционные свойства наноструктурированного порошка MgO, полученного из модельного бишофита / И. В. Мацукевич [и др.] // Вестн. Витеб. гос. технол. ун-та. – 2017. – №2(33). – С. 118–124.

5. Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol-gel derived magnesium oxide nano-scale particles / S. Demirci [et al.] // Materials Sciencein Semiconductor Processing. – 2015. – Vol. 34. – P. 154–161. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.029

6. Synthesis and characterization of porous magnesium and oxide nanoplates / J. C. Yu [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – P. 64–70. https://doi.org/10.1021/jp035340w

7. *Faghihi-Sani, M. A.* Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks / M. A. Faghihi-Sani, A. Yamaguchi / Ceram. Int. – 2002. – Vol. 28. – P. 835–839. https://doi.org/10.1016/s0272-8842(02)00049-4

8. *Паньков, В. В.* Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов / В. В. Паньков // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География. – 2007. – №2. – С. 3–13.

9. Preparation of NiO-CuO-MgO fine powders by ultrasonic spray pyrolysis for carbon nanofibers synthesis / I. V. Krasnikova [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2017. – Vol. 684. – P. 36–38. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.06.036

10. *Pradita, T.* Synthesis of MgO Powder from Magnesium Nitrate Using Spray Pyrolysis / T. Pradita, S. J. Shih, B. B. Aji, Sudibyo // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1823. – Iss. 1. – Id.020016. https://doi.org/10.1063/1.4978089

11. Aerosol-spray diverse mesoporous metal oxide from metal nitrates / L. Kuai [et al.] // Scientific reports. – 2015. – Vol. 5. – Id. 9923. https://doi.org/10.1038/srep09923

12. *Альмяшева, О. В.* Роль предзародышевых образований в управлении синтезом нанокристаллических порошков $CoFe_2O_4$ / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89, №6. – С. 689–695.

13. *Banerjee, S., Sujatha Devi P.* Sinter-active nanocrystalline CeO_2 powder prepared by a mixed fuel process: Effect of fuel on particle agglomeration / S. Banerjee, P. Sujatha Devi // Journal of Nanoparticle Research. – 2007. – Vol. 9. – Iss. 6. – P. 1097–1107. https://doi.org/10.1007/s11051-006-9204-4

14. Nanocomposite ceramics based on $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ and MgO / V. Vashook [et al.] // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 288. – P. 98–102. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.033

15. *Ремпель, А. А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А. А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, №5. – С. 474–500.

16. *Dhaouadi, H.* $Mg(OH)_2$ Nanorods synthesized by a facile hydrothermal method in the presence of CTAB / H. Dhaouadi, H. Chaabane, F. Touati // Nano-Micro Lett. – 2011. – Vol. 3, N 3. – P. 153–159. https://doi.org/10.1007/bf03353666

17. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis / Y. Ding [et al.] // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13(2). – P. 435–440 https://doi.org/10.1021/cm000607e

18. Magnetic properties of synthetic $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes / A. A. Krasilin [et al.] // Europhysics Letters. – 2016. – Vol. 113, N 4. – P. 47006–47011. https://doi.org/10.1209/0295-5075/113/47006

19. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-087-0653.

20. Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate / R.-Q. Sun [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 111. – P. 314–322. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.006

References

1. Umar A., Hahn Y. B. *Metal Oxide Nanostructures and their Applications*. USA, American Scientific Publishers, 2010. 693 p.

2. Jun Ch., Shuanghong T., Jiang L., Ya X. Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facetstowards the ozonation of 4-chlorophenol. *Applied Catalysis A: General*, 2015, vol. 506, pp. 118–125. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.001

3. Selvama N. C. S., Kumara R. T., Kennedyb L. J., Vijaya J. J. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 9809 – 9815. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.032

4. Matsukevich I. V., Shevchuk V. V., Polhovskya O. V., Matrunchik J. V., Vashook V. V. Sorption properties of the nanostructured powder of MgO produced from bischofite. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta = Bulletin of the Vitebsk State Technological University*, 2017, no. 2(33), pp. 118–124 (in Russian).

5. Demirci S., Öztürk B., Yildirim S., Bakal F., Erol M., Sancakoğlu O., Yigit R., Celik E., Batar T. Synthesis and comparison of the photocatalytic activities of flame spray pyrolysis and sol–gel derived magnesium oxide nano-scale particles. *Materials Sciencein Semiconductor Processing*, 2015, vol. 34, pp. 154–161. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.02.029

6. Yu J.C., Xu A., Zhang L., Song R., Wu L. Synthesis and characterization of porous magnesium and oxide nanoplates. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, pp. 64–70. https://doi.org/10.1021/jp035340w

7. Faghihi-Sani M. A., Yamaguchi A. Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks. *Ceramics International*, 2002, vol. 28, pp. 835–839. https://doi.org/10.1016/s0272-8842(02)00049-4

8. Pankov V. V. Application of the method of spray pyrolysis for the production of functional materials. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Vestnik BGU. Series 2: Chemistry. Biology. Geography,* 2007, vol. 2, no. 2, pp. 3–13 (in Russian).

9. Krasnikova I. V., Mishakov I. V., Bauman Y. I., Karnaukhov T. M., Vedyagin A. A. Preparation of NiO-CuO-MgO fine powders by ultrasonic spray pyrolysis for carbon nanofibers synthesis. *Chemical Physics Letters*, 2017, vol. 684, pp. 36–38. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.06.036

10. Pradita T., Shih S.J., Aji B. B., Sudibyo, Synthesis of MgO Powder from Magnesium Nitrate Using Spray Pyrolysis. *AIP Conference Proceedings,* 2017, vol. 1823, no. 1, id.020016. https://doi.org/10.1063/1.4978089

11. Kuai L., Wang J., Ming T., Fang C., Sun Zh., Geng B., Wang J. Aerosol-spray diverse mesoporous metal oxide from metal nitrates. *Scientific reports*, 2015, vol. 5, id. 9923. https://doi.org/10.1038/srep09923

12. Almjasheva O. V., Gusarov V. V. Prenucleation Formations in Control over Synthesis of $CoFe_2O_4$ Nanocrystalline Powders. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol. 89, no. 6, pp. 851−856. https://doi.org/10.1134/s107042721606001x

13. Banerjee S., Sujatha Devi P. Sinter-active nanocrystalline CeO_2 powder prepared by a mixed fuel process: Effect of fuel on particle agglomeration. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, vol. 9, iss. 6., pp. 1097–1107. https://doi.org/10.1007/s11051-006-9204-4

14. Vashook V., Zosel J., Sperling E., Guth U., Mertig M., Ahlborna K., Gerlach F., Fichtnera W., Scheltera M. Nanocomposite ceramics based on $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ and MgO. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 288, pp. 98–102. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.033

15. Rempel A. A. Nanotechnologies. Properties and application of nanostructured materials. *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol. 76, no. 5, pp. 435–461. https://doi.org/10.1070/RC2007v076n05ABEH003674

16. Dhaouadi H., Chaabane H., Touati F. $Mg(OH)_2$ Nanorods synthesized by a facile hydrothermal method in the presence of CTAB. *Nano-Micro Letters*, 2011, vol. 3, no. 3, pp. 153–159. https://doi.org/10.1007/bf03353666

17. Ding Y., Zhang G., Wu H., Hai B., Wang L., Qian Y. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13(2), pp. 435–440. https://doi.org/10.1021/cm000607e

18. Krasilin A. A., Semenova A. S., Kellerman D. G., Nevedomsky V. N., Gusarov V. V. Magnetic properties of synthetic $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes. *Europhysics Letters*, 2016, vol. 113, no.4, pp.47006–47011. https://doi.org/10.1209/0295-5075/113/47006

19. *Powder Diffraction File. Swarthmore:* Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-087-0653.

20. Sun R.-Q., Sun L.-B., Chun Y., Xu Q.-H., Wu H. Synthesizing nanocrystal-assembled mesoporous magnesium oxide using cotton fibres as exotemplate. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 111, pp. 314–322. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.006

Информация об авторах

Мацукевич Ирина Васильевна – канд. хим. наук, зав. лаб. магниевых соединений, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом композиционных материалов, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Овсеенко Людмила Васильевна – канд. хим. наук, зам. директора по науч. и инновац. работе, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Полховская Ольга Васильевна – лаборант, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: polhovskyaolga@mail.ru

Губицкий Дмитрий Владимирович – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: timwer23@ymail.com

Вашук Владимир Васильевич – д-р хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimir_vashook@yahoo.com

Information about the authors

Irina V. Matsukevich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory of the Magnesium Compounds, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinavas.k1975@gmail.com

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department of Composite Material, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director for Science and Innovation, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Olga V. Polhovskya – Laboratory Assistant, Laboratory of the Magnesium Compounds, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: polhovskyaolga@mail.ru

Dzmitry V. Hubitski – Junior researcher, Laboratory of the Magnesium Compounds, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: timwer23@ymail.com

Vladimir V. Vashook – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimir_vashook@yahoo.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 543.054 +614.37
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-289-295

Поступила в редакцию 10.10.2017
Received 10.10.2017

А. В. Юхник, С. М. Лещёв

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Аннотация. Разработана методика одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата в водных вытяжках, полученных в ходе выполнения санитарно-химических исследований методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Определение основано на градиентном разделении альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата, извлеченных водой из объектов исследования, на колонке Waters XTerra MS C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, зернением фазы 5 мкм, при рабочих длинах волн детектора 265 и 320 нм. Время удерживания составило (мин): для альтакса – 10,3 ± 0,2, каптакса – 3,6 ± 0,2, тиурама Д – 9,0 ± 0,2, тиурама Е – 12,3 ± 0,2, цимата – 11,0 ± 0,2, этилцимата – 15,5 ± 0,2. Показано, что методика линейна в диапазоне 0,05 – 0,60 мкг/мл для альтакса, 0,005–0,60 мкг/мл для каптакса, 0,005–0,75 мкг/мл для тиурама Д и тиурама Е, 0,01–0,90 мкг/мл для цимата и этилцимата. С использованием калибровочного графика и стандартного отклонения аналитического сигнала рассчитан предел определения, который составил (мкг/мл): 0,01 – для альтакса, 0,002 – для каптакса, 0,003 – для тиурама Д, 0,005 – для тиурама Е, 0,01 – для цимата и этилцимата.

Ключевые слова: ускорители вулканизации, альтакс, каптакс, тиурам Д, тиурам Е, цимат, этилцимат, высокоэффективная жидкостная хроматография

Для цитирования. Юхник, А. В. Количественное определение ускорителей вулканизации в полимерных материалах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. В. Юхник, С. М. Лещёв // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 289–295. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-289-295

A. V. Yukhnik, S. M. Leschev

Belarusian State University, Minsk, Belarus

DETERMINATION OF VULCANIZATION ACCELERATORS IN ANALYSIS OF POLYMER MATERIALS BY HPLC

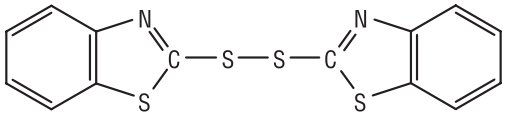
Abstract. A method of simultaneous determination of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate and ethylthimate in aqueous extracts in the sanitary-chemical analysis by high performance liquid chromatography has been developed. Determination was based on the gradient separation of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate, ethylthimate extracted by water from test objects using Waters XTerra MS C18 column of 250 mm length, internal diameter 4.6 mm, graining phase 5 μm, while UV detection wavelengths were 265 nm and 320 nm. Retention times were 10.3 ± 0.2 min for altax, 3.6 ± 0.2 min for captax, 9.0 ± 0.2 min for thiuram D, 12.3 ± 0.2 min for thiuram E, 11.0 ± 0.2 min for thimate, 15.5 ± 0.2 min for ethylthimate. It has been shown that the method is linear in the range of 0.05–0.60 mkg/ml for altax, 0.005–0.60 mkg/ml for captax, 0.005–0.75 mkg/ml for thiuram D and thiuram E, 0.01–0.90 mkg/ml for thimate and ethylthimate. Using the calibration graph and standard deviations of analytical signal, following limits of quantification were calculated: 0.01 mkg/ml for altax, 0.002 mkg/ml for captax, 0.003 mkg/ml for thiuram D, 0.005 mkg/ml for thiuram E, 0.01 mkg/ml for thimate and ethylthimate.

Keywords: vulcanization accelerators, altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate, ethylthimate, high performance liquid chromatography

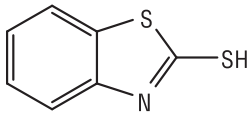
For citation. Yukhnik A. V., Leschev S. M. Determination of vulcanization accelerators in analysis of polymer materials by HPLC. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 289–295 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-289-295

© Юхник А. В., Лещёв С. М., 2018

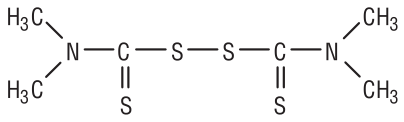
Введение. Полимерные материалы благодаря их высокой эластичности, большой прочности, высокому сопротивлению к истиранию, воздухо-, газо- и водонепроницаемости, высоким диэлектрическим характеристикам, возможности придания им морозо- и теплостойкости, стойкости к агрессивным средам широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Существенное влияние на формирование комплекса физико-механических, химических и эксплуатационных свойств полимерных изделий оказывают малые добавки в составе реакционных смесей, известные под названием ускорители вулканизации. В современной технологии полимерного производства важнейшее значение имеют органические ускорители. Наиболее распространенными органическими ускорителями вулканизации являются альтакс, каптакс, тиурам Д, тиурам Е, цимат и этилцимат (рис. 1). Эти соединения выполняют универсальные функции. Они не только ускоряют процесс вулканизации, но и играют основную роль при формировании пространственной структуры, от которой зависят физико-механические, химические и эксплуатационные свойства изделий [1].



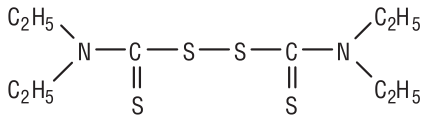
Альтакс
2,2-дитио-бис-бензтиазол



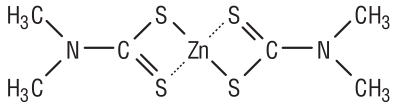
Каптакс
2-меркаптобензтиазол



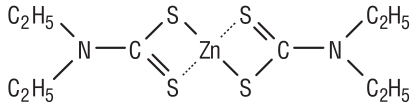
Тиурам Д
тетраметилтиурамдисульфид



Тиурам Е
тетраэтилтиурамдисульфид



Цимат
диметилдитиокарбамат цинка



Этилцимат
диэтилдитиокарбамат цинка

Рис. 1. Структурные формулы
Fig. 1. Structure formulas

Химическая природа эластомеров и ингредиентов, входящих в состав полимерных композиций, обусловливают возможность перехода в контактирующие с ними среды веществ, способных в ряде случаев оказывать отрицательное влияние на здоровье людей. В целях защиты здоровья населения и обеспечения безопасности применения полимерных изделий, предназначенных для медицинских целей, контакта с пищевыми продуктами и парфюмерно-косметической продукцией, для детей и подростков, разработана система подтверждения их качества и безопасности.

Санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования, изложенные в Технических регламентах Таможенного союза ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», ТР ТС 008/2011 «О безопасности игрушек», ТР ТС 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты» и Единых санитарно-эпидемиологических и гигиенических требованиях к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору, устанавливают максимальные значения показателей химической безопасности полимерных материалов и изделий из них.

Согласно ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011, максимально допустимые количества миграции (ДКМ) в водную среду из продукции, предназначенной для детей и подростков, альтакса и каптакса составляют 0,4 мг/л, тиурама Д, тиурама Е и этилцимата – 0,5, цимата – 0,6 мг/л [2, 3]. Согласно ТР ТС 019/2011 ДКМ, в водную среду из средств индивидуальной защиты альтакса и каптакса составляют 0,4 мг/л, тиурама Д и тиурама Е – 0,5, цимата – 0,6, этилци-

мата – 0,05 мг/л [4]. По Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к изделиям медицинского назначения ДКМ в водную среду альтакса и каптакса составляют 0,15 мг/л, тиурама Д и тиурама Е – 0,5, цимата – 0,03, этилцимата – 0,01 мг/л [5].

Цель исследования – разработать методику определения содержания альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата при совместном присутствии в водных вытяжках, полученных при санитарно-химическом анализе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Материалы и методы. Исследования проводились на жидкостном хроматографе фирмы Agilent Technologies, оснащенном диодно-матричным детектором, обеспечивающим возможность выполнения анализа при нескольких длинах волн одновременно. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила и воды для хроматографии, скорость подвижной фазы составила 1,0 мл в минуту, а объем вводимой пробы – 100 мкл. Все испытания проводились при температуре 20±2 °С.

Линейность и диапазон применения устанавливали по серии стандартных растворов, содержащих от 0,05 до 0,60 мкг/мл альтакса, от 0,005 до 0,60 мкг/мл каптакса, от 0,005 до 0,75 мкг/мл тиурама Д и тиурама Е и от 0,01 до 0,90 мкг/мл цимата и этилцимата. Исходный стандартный раствор готовили растворением стандартного образца в ацетонитриле. Рабочие стандартные растворы получали путем соответствующего разбавления исходного стандартного раствора водой для хроматографии.

Объектами исследования при разработке методики являлись водные растворы альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата, этилцимата и водные вытяжки из детских игрушек, воздушных шаров, хирургических, ортопедических и смотровых латексных перчаток. Водные вытяжки из резиновых детских игрушек и латексных воздушных шаров готовили, согласно СанПиН 2.4.7.14-34-2003 [6]. Исследуемый образец тщательно промывали нагретой водопроводной водой, ополаскивали дистиллированной водой, просушивали фильтровальной бумагой. Образец измельчали на кусочки 1×1 см^2, взвешивали и помещали в стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, заливали дистиллированной водой, предварительно нагретой до 37 °С, в соотношении массы образца (г) к объему водной вытяжки (см^3) 1 : 10. В другой стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой наливали предварительно нагретую до 37 °С дистиллированную воду (контрольная проба). Сосуды с образцом и контрольной пробой выдерживали в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре 37 °С. Затем вытяжки выливали в сухие стерильные контейнеры, охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Водные вытяжки из резиновых и латексных перчаток готовили, согласно Инструкции 1.1.10-12-41-2006 [7]. У образца измеряли общую площадь поверхности (с точностью до 1 см^2), разделяли на части и помещали в стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой, заливали дистиллированной водой, предварительно нагретой до 37 °С, в соотношении площади поверхности образца (см^2) к объему модельной среды (см^3) 6 : 1. В другой стеклянный сосуд с пришлифованной пробкой наливали предварительно нагретую до 37 °С дистиллированную воду (контрольная проба). Сосуды с образцом и контрольной пробой выдерживали в сушильном шкафу в течение 72 ч при температуре 37 °С. Затем вытяжки выливали в сухие стерильные контейнеры, охлаждали до комнатной температуры и анализировали.

Результаты и их обсуждение. Разработанная методика одновременного определения содержания альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата, извлеченных водой из объектов исследования, основана на градиентном разделении на колонке Waters XTerra MS C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, зернением фазы 5 мкм при рабочих длинах волн детектора 265 и 320 нм. Время удерживания составило (мин): для альтакса 10,3±0,2, каптакса 3,6±0,2, тиурама Д 9,0±0,2, тиурама Е 12,3±0,2, цимата 11,0±0,2, этилцимата 15,5±0,2 (рис. 2).

Учитывая, что задачей исследования было одновременное определение ускорителей вулканизации в водных вытяжках, условия хроматографирования подбирали таким образов, чтобы время хроматографирования не превышало 30 мин и коэффициенты асимметрии пиков лежали в диапазоне от 0,8 до 1,2. При выбранных условиях хроматографирования наблюдаются четкие симметричные пики, коэффициенты асимметрии составили: 0,90 – для альтакса, 0,92 – для каптакса, 0,99 – для тиурама Д, 0,99 – для тиурама Е, 0,96 – для цимата и 0,88 – для этилцимата.

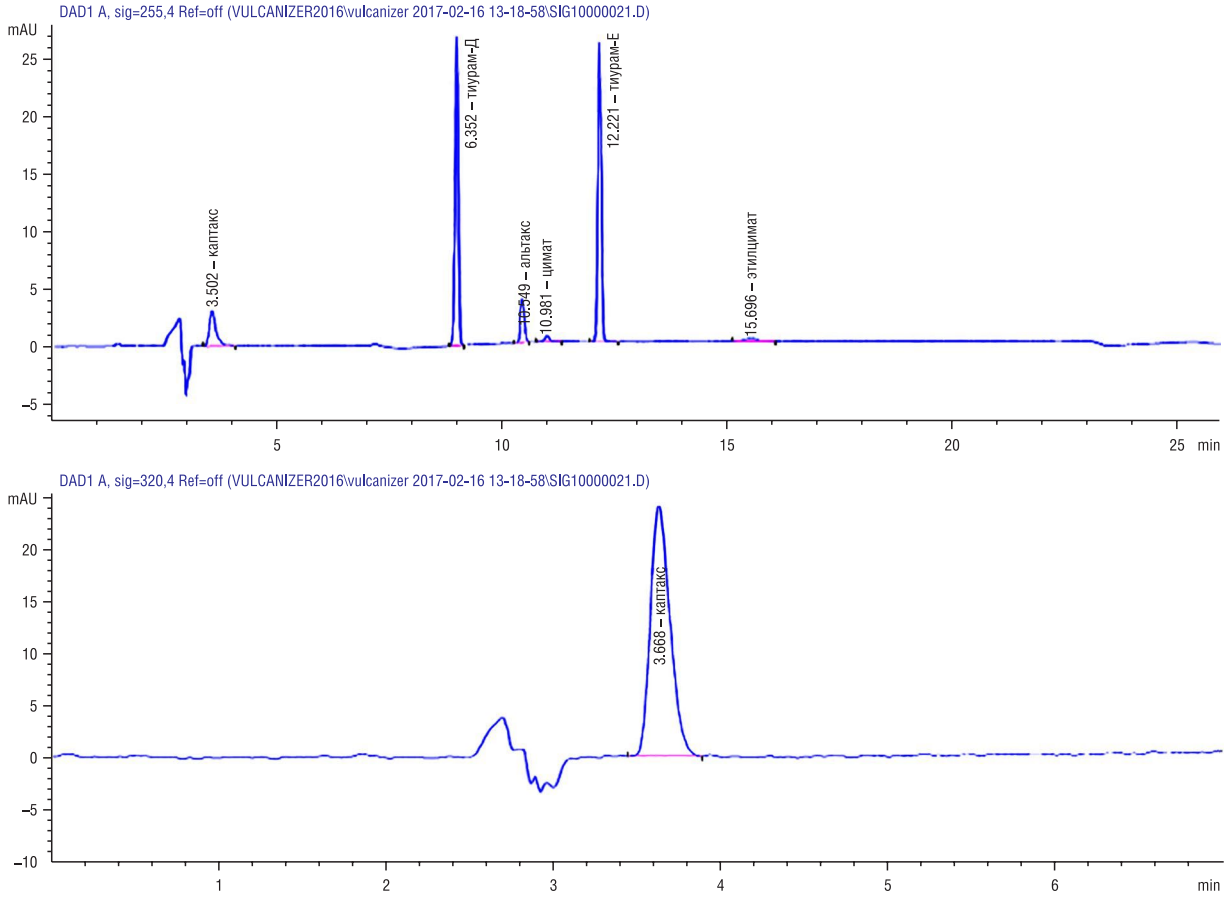


Рис. 2. Хроматограммы стандартного раствора с концентрациями альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата на уровне ДКМ для детских игрушек

Fig. 2. Chromatograms of the standard solution with concentrations of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate and ethylthimate at the level of PMQ for children's toys

Для установления длин волн детектирования снимали спектры стандартных растворов в области от 210 до 400 нм (рис. 3). Длину волны детектирования выбирали по максимумам поглощения наименее чувствительных веществ, для которых предусмотрены наименьшие значения допустимых количеств миграции, т.е. по цимату и этилцимату она составила 265 нм. Так как для каптакса при данной длине волны наблюдался минимум поглощения, то для его детектирования была выбрана длина волны, соответствующая его максимуму поглощения – 320 нм.

Линейность методики устанавливалась как зависимость полученного аналитического сигнала от фактического содержания определяемого вещества в анализируемом растворе. Критерием приемлемости результатов был коэффициент корреляции линейной зависимости площадей пиков от фактического содержания определяемого вещества. Определяли зависимость площадей пиков стандартных растворов от концентрации в диапазоне от 0,05 до 0,60 мкг/мл для альтакса, от 0,005 до 0,60 мкг/мл для каптакса, от 0,005 до 0,75 мкг/мл для тиурама Д и тиурама Е и от 0,01 до 0,90 мкг/мл для цимата и этилцимата. С использованием полученного массива данных строили калибровочные зависимости по методу наименьших квадратов, а также определяли параметры линейного уравнения вида $y = bx + a$ (где y – площадь пика, в $m\text{Au}\cdot s$; x – фактическая концентрация, в мкг/мл). В результате были получены линейные зависимости с уравнениями вида $y = 29{,}8x + 0{,}548$ с коэффициентом корреляции 0,9998 для альтакса, $y = 651x + 0{,}713$ с коэффициентом корреляции 0,9998 для каптакса, $y = 278x + 0{,}073$ с коэффициентом корреляции 0,9999 для тиурама Д, $y = 245x + 1{,}33$ с коэффициентом корреляции 0,9999 для тиурама Е, $y = 21{,}9\,x + 0{,}982$ с коэффициентом корреляции 0,9996 для цимата и $y = 47{,}6x + 0{,}745$ с коэффициентом корреляции 0,9996 для этилцимата.

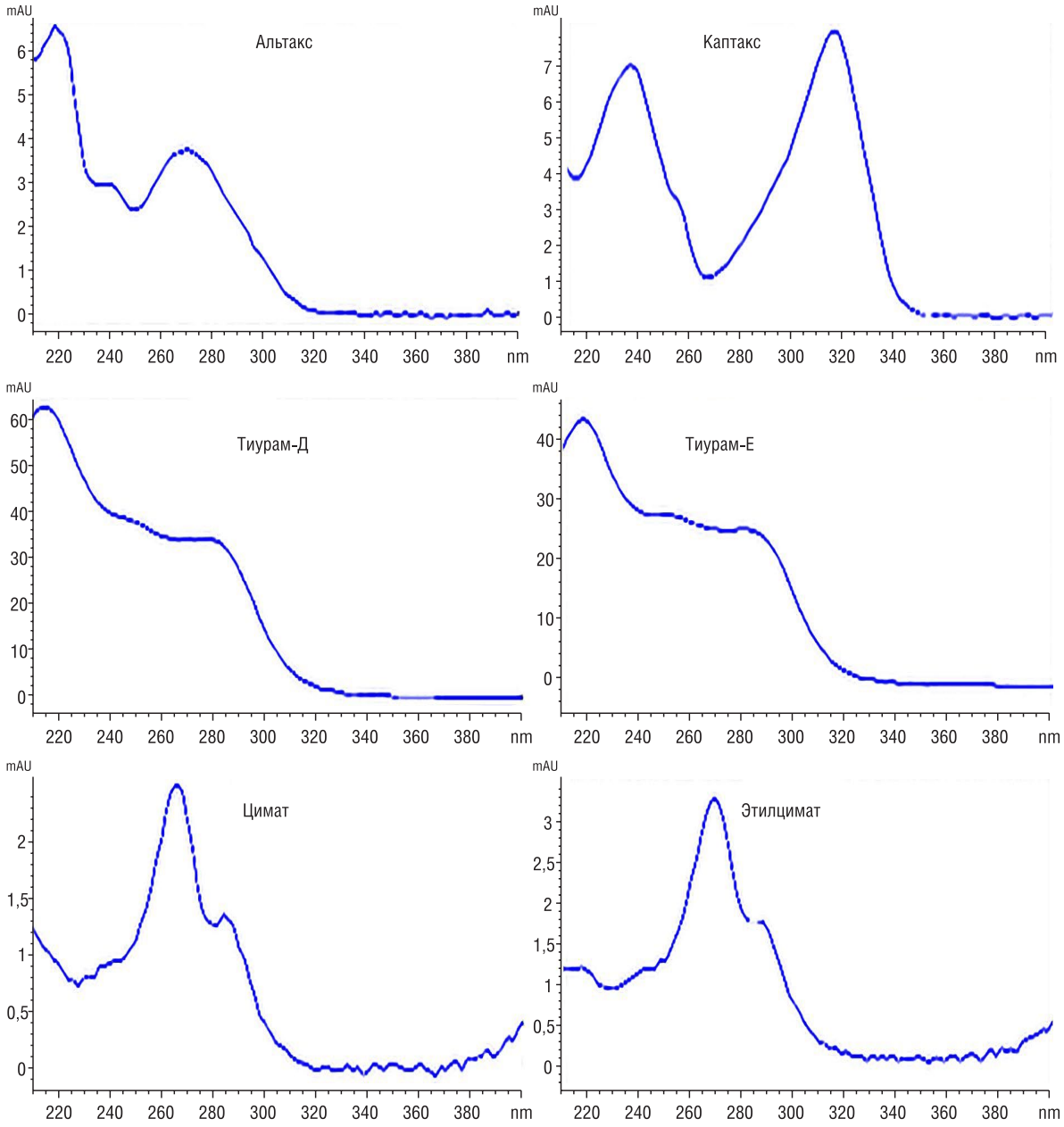


Рис. 3. Спектры стандартных растворов альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата

Fig. 3. Spectra of standard solutions of altax, captax, thiuram D, thiuram E, thimate and ethylthimate

В ходе апробации разработанной методики одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата были исследованы детские игрушки производства АО «Чебоксарское производственное объединение им. В. И. Чапаева» (Россия) и УП «Радуга» ОАО «Актамир» (Беларусь), воздушные шары производства «Ге Лан Иу Чжэцзян КО, ЛТД» (Китай) и «GE.MA.R.Srl» (Италия), хирургические стерильные латексные перчатки и ортопедические латексные перчатки повышенной прочности производства УП «Униксфарм» (Беларусь), перчатки латексные смотровые производства «Laboratoires Euromedis» (Франция).

Было установлено, что детские мячи полые резиновые производства АО «Чебоксарское производственное объединение им. В. И. Чапаева» (Россия) и шары воздушные (фигура гусеница) производства «GE.MA.R.Srl» (Италия) (рис. 4) не соответствуют ТР ТС 007/2011 и ТР ТС 008/2011 по показателю ДКМ каптакса, а воздушные шары производства «Ге Лан Иу Чжэцзян КО, ЛТД» (Китай) не соответствуют по показателю ДКМ цимата и этилцимата. Также было установлено, что все проанализированные перчатки не соответствуют Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к изделиям медицинского назначения по показателю ДКМ этилцимата.

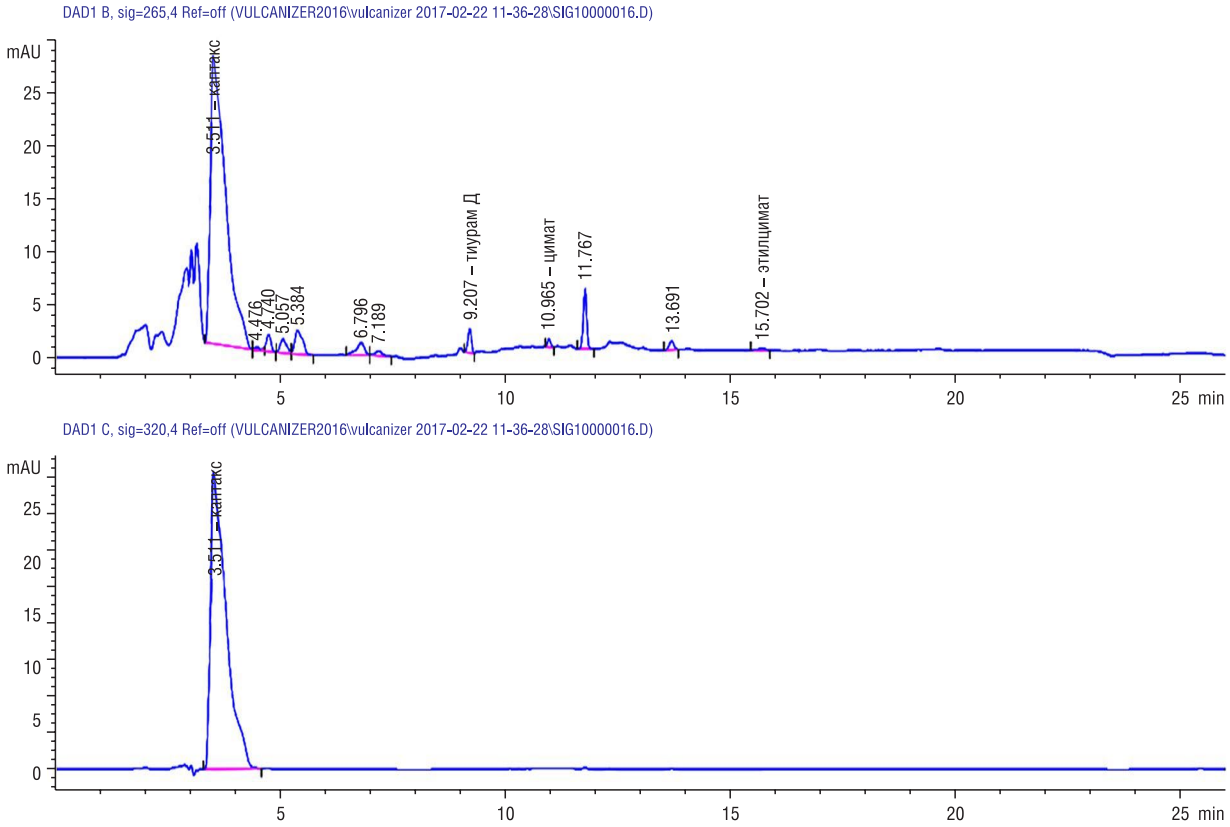


Рис. 4. Хроматограммы водной вытяжки из воздушных шаров производства Италия

Fig. 4. Chromatograms of water extracts from balloons produced in Italy

Заключение. Разработана методика одновременного определения альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата методом ВЭЖХ в водных вытяжках, получаемых в ходе выполнения санитарно-химических испытаний. Разработанная методика позволяет с высокой чувствительностью и селективностью по отношению к сопутствующим компонентам полимерных композиций выполнять совместное определение альтакса, каптакса, тиурама Д, тиурама Е, цимата и этилцимата в водных вытяжках без дополнительной очистки и концентрирования. Методика была апробирована при исследованиях качества детских игрушек, воздушных шаров и медицинских латексных перчаток.

Список использованных источников

1. *Блох, Г.А.* Органические ускорители вулканизации каучуков: учебн. пособие / Г.А. Блох. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1972. – 559 с.

2. О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков [Электронный ресурс]: ТР ТС 007/2011 : утв. решением Комиссии Таможенного союза 23 сентября 2011г. №797. – Режим доступа: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_797_1.pdf. – Дата доступа: 12.02.2018.

3. О безопасности игрушек [Электронный ресурс]: ТР ТС 008/2011: утв. Решением Комиссии Таможенного Союза от 23.09 2011. №798 6. – Режим доступа: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_798_3.pdf. – Дата доступа: 1.07.2012.

4. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]: ТР ТС 019/2011.: утв. Решением Комиссии Таможенного Союза от 9 декабря 2011 г. №878. – Режим доступа: http://www.tsouz.ru/db/techreglam/documents/tp%20ts%20siz.pdf. – Дата доступа: 1.06.2012.

5. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). Глава II, Раздел 18 [Электронный ресурс]: утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 28 мая 2010 года №299. – Режим доступа: http://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2013/02/EST.pdf – Дата доступа: 1.07.2010.

6. Игрушки и игры. Гигиенические требования безопасности. Методы контроля. Требования к производству и реализации [Электронный ресурс]: санитарные правила и нормы 2.4.7.14-34-2003: утв. Главным государственным санитарным врачом Республики Беларусь от 30 декабря 2003 г. №213. – Режим доступа: http://naviny.org/2003/12/30/by48830.htm

7. Инструкция 1.1.10-12-41-2006. Гигиеническая оценка изделий медицинского назначения, медицинской техники и материалов, применяемых для их изготовления [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rspch.by/Docs/InstrSC_MedI.pdf. – Дата доступа: 22.11.2006.

8. Методические указания по санитарно-гигиенической оценке резиновых и латексных изделий медицинского назначения. – М., 1988.– 136 р.

References

1. Bloch G. A. *Organic accelerators for vulcanization of elastomers*. Leningrad, Khimiya Publ., Leningrad Branch, 1972. 559 p. (in Russian).

2. Technical Regulations of the Customs Union 007/2011. *About safety of products intended for children and teenagers*. Available at: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_797_1.pdf. (accessed 12 February 2018).

3. Technical Regulations of the Customs Union 008/2011. *About safety of toys*. Available at: http://www.tsouz.ru/kts/kts31/documents/p_798_3.pdf (accessed 1 july 2011).

4. Technical Regulations of the Customs Union 019/2011. *About safety of personal protective equipment.* Available at: http://www.tsouz.ru/db/techreglam/documents/tp%20ts%20siz.pdf (accessed 1 june 2012).

5. *Unified sanitary-epidemiological and hygienic requirements for goods subjected to sanitary-epidemiological supervision (control). Chapter II, section 18*. Available at: http://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2013/02/EST.pdf (accessed 1 july 2010).

6. Sanitary rules and regulations 2.4.7.14-34-2003. *Toys and games. Hygienic safety requirements. Methods of control. Requirements for production and sales.* Available at: http://naviny.org/2003/12/30/by48830.htm (accessed 1 July 2010).

7. Instruction 1.1.10-12-41-2006. *Hygienic evaluation of medical products, medical equipment and materials used for manufacture.* Available at: http://www.rspch.by/Docs/InstrSC_MedI.pdf (accessed 22 november 2011).

8. *Methodical instructions on sanitary-hygienic evaluation of rubber and latex medical products*. Moscow, 1988. 136 p.

Информация об авторах

Юхник Анна Владимировна – аспирант, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anett89@list.ru

Лещев Сергей Михайлович – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

Information about the authors

Anna V. Yukhnik – Postgraduate student, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anett89@list.ru

Sergey M. Leschev – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 543.257.2
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-296-304

Поступила в редакцию 20.03.2018
Received 20.03.2018

Ю. В. Матвейчук

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИФТОРАЦЕТОФЕНОНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ, ОБРАТИМЫХ К СУЛЬФАТ- И КАРБОНАТ-ИОНАМ

Аннотация. Проведены УФ-спектрофотометрическое и хроматографическое исследования распределения трифторацетофенона (ТФАФ) и ряда его производных (гептиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ п-ТФАБК), п-метилтрифторацетофенон (п-МТФАФ), 2,4-диметилтрифторацетофенон (ДМТФАФ), 2,4,6-триметилтрифторацетофенон (ТМТФАФ)) в системе гексан–вода, которая упрощенно моделирует поливинилхлоридную мембрану и карбонат- и сульфат-селективных электродов. Указанные вещества используются в качестве нейтральных переносчиков (НП) в мембранах ионоселективных электродов, обратимых к двухзарядным неорганическим анионам. Проведено систематическое исследование гидратации ТФАФ и ряда его производных. ТФАФ обладает повышенной растворимостью в воде (коэффициент распределения D равен 415) по сравнению с *п*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ и ГЭ *п*-ТФАБК (D в пределах 1360–2700), что не позволяет рекомендовать его в качестве НП для изготовления мембран электродов. Наиболее сильно гидратация протекает для ГЭ *п*-ТФАБК в щелочной среде. Установлено, что *п*-МТФАФ и ГЭ *п*-ТФАБК образуют кристаллические гидраты. Определены коэффициенты селективности карбонат- и сульфат-селективных электродов для всех изученных НП и составлен их ряд по улучшению селективности электродов: ТФАФ < *п*-МТФАФ < ДМТФАФ < ТМТФАФ < *п*-БТФАФ < ГЭ *п*-ТФАФ.

Ключевые слова: трифторацетофенон, гептиловый эфир *п*-трифторацетилбензойной кислоты, *п*-метилтрифторацетофенон, 2,4-диметилтрифторацетофенон, 2,4,6-триметилтрифторацетофенон, *п*-бутилтрифторацетофенон

Для цитирования. Матвейчук, Ю. В. Влияние природы производных трифторацетофенона на селективность электродов, обратимых к сульфат- и карбонат-ионам / Ю. В. Матвейчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 296–304. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-296-304

Yu. V. Matveichuk

Belarusian State University, Minsk, Belarus

INFLUENCE OF THE NATURE OF TRIFLUOROACETOPHENON DERIVATIVES ON SELECTIVITY OF SULFATE AND CARBONATE-SELECTIVE ELECTRODES

Abstract. UV-spectrophotometric and chromatographic studies of the distribution of trifluoroacetophenone (TFAF) and a number of its derivatives (heptyl ether of *p*-trifluoroacetylbenzoic acid (HE *p*-TFABA), *p*-methyltrifluoroacetophenone (*p*-MTFAF), 2,4-dimethyltrifluoroacetophenone (DMTFAF), 2,4,6-trimethyltrifluoroacetophenone (TMTFAF)) in a hexane-water system, which simplifies the modeling of a polyvinyl chloride membrane carbonate and sulfate-selective electrodes, were performed. These substances are used as neutral carriers (NC) in membranes of ion-selective electrodes, reversible to double-charged inorganic anions. A systematic study of the hydration of TFAF and a number of its derivatives was carried out. TFAF has increased solubility in water (the distribution coefficient D is 415) as compared to *p*-MTFAF, DMTFAF, TMTFAF and HE *p*-TFABA (D within 1360–2700), which does not allow to recommend it as an NC for making electrode membranes. The strongest hydration occurs for the HE *p*-TFABA in the alkaline medium. It has been found that *p*-MTFAF and HE *p*-TFABA form crystalline hydrates. The selectivity coefficients of carbonate and sulfate-selective electrodes were determined for all the NC studied and a number of them were made to improve the selectivity of the electrodes: TFAF < *p*-MTFAF < DMTFAF < TMTFAF < *p*-BTFAF (*p*-buthyltrifluoroacetophenone) < HE *p*-TFABA.

Keywords: trifluoroacetophenone, *p*-trifluoroacetylbenzoic acid heptyl ether, *p*-methyltrifluoroacetophenone, 2,4-dimethyltrifluoroacetophenone, 2,4,6-trimethyltrifluoroacetophenone, *p*-butyltrifluoroacetophenone

For citation. Matveichuk Yu. V. Influence of the nature of trifluoroacetophenon derivatives on selectivity of sulfate and carbonate-selective electrodes. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no.3, pp. 296–304 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-296-304

© Матвейчук Ю. В., 2018

Введение. В работах [1–6] нами изучалось влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), тогда как не только природа ЧАС, но и нейтрального переносчика (НП) оказывает большое влияние на аналитические характеристики ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к двухзарядным неорганическим гидрофильным ионам. В качестве НП широко используются производные трифторацетофенона (ТФАФ), главным образом для изготовления карбонат-селективного электрода. Введением в состав мембран НП достигается существенное улучшение прежде всего селективности. Для изготовления мембран карбонат-селективных электродов используются следующие производные ТФАФ: гептиловый (или гексиловый) эфир 4-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *п*-ТФАБК), *п*-бутилацетофенон (*п*-БТФАФ), 4′-*N*-пропил-2,2,2-трифторацетофенон, 3-бромо-4-гексил-5-нитротрифторацетофенон, 1,7-*бис*(4′-трифтороацетофенил)-4-додецил-1,7-диоксо-2,6-диоксигептан, 1,2-*бис*(4-трифтороацетилбензоил-оксиметил)-бензол, 2,7-диаза-1,8-*бис*(4′-трифтороацетофенил)-2,7-ди(1″-гексил)-1,8-диоксо-октан, *N*,*N*′-диоктил-3α,12α-*бис*(4-трифторацетилокси-бензил)-5β-холан-24-амид и др. [7–10]. В мембранах сульфат-селективных электродов в качестве НП используется только ГЭ *п*-ТФАБК [3, 4, 11].

Несмотря на достаточно большое число работ, связанных с использованием ТФАФ и его производных, систематические исследования по влиянию природы заместителя в молекуле ТФАФ на аналитические характеристики, например сульфат- и карбонат-селективных электродов, практически отсутствуют. Некоторые попытки к такому исследованию предприняты в работе [12], где на примере ацетат- и карбонат-селективных электродов апробировался широкий круг производных ТФАФ.

В данной работе проведено систематическое исследование влияния природы заместителей в ТФАФ на селективность сульфат- и карбонат-селективных электродов, а также методами УФ- и хромато-масс-спектрометрии определены коэффициенты распределения (*D*) ТФАФ и его производных ТФАФ в системе гексан–вода. Изученная система моделирует поведение поливинилхлоридных (ПВХ) мембран, содержащих НП, при контакте с водой (водными растворами). Система гексан–вода – это наиболее упрощенная модель мембраны.

Изучение распределения производных ТФАФ позволяет получить не только количественные характеристики экстракции (коэффициенты распределения *D*), но и обосновать выбор НП для изготовления электродов на примере сульфат- и карбонат-селективных электродов. Сульфаты и карбонаты – это широко распространенные ионы в водных объектах любого происхождения, в связи с чем не теряют актуальности исследования, направленные на совершенствование имеющихся и разработку новых ИСЭ для их определения.

Материалы и методы исследования. В работе использовали следующие вещества: $NaHCO_3$ – ч.д.а., KCl – ч.д.а., KNO_3 – ч.д.а., K_2SO_4 – ч., H_3PO_4 – ч., аммиак водный – х.ч. В качестве ионообменников для изготовления мембран ИСЭ, согласно методике [13], использовали иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА, 5 мас. %); в качестве полимерной матрицы – ПВХ, 33 мас. %, в качестве пластификаторов мембран (42 мас. %) – 1-бромнафталин (1-БН) ч.д.а., *о*-нитрофенилдециловый эфир (*о*-НФДЭ); в качестве нейтральных переносчиков (20 мас. %) – ГЭ *п*-ТФАБК, *п*-БТФАФ, Sigma-Aldrich Selectophore), ТФАФ (Sigma-Aldrich), *п*-метилтрифторацетофенон (*п*-МТФАФ), 2,4-диметилтрифторацетофенон (ДМТФАФ), 2,4,6-триметилтрифторацетофенон (ТМТФАФ). Растворитель мембранной композиции – тетрагидрофуран (Fluka AG).

После изготовления мембраны сульфат-селективных электродов вымачивали в течение двух суток в $1\cdot10^{-1}$ моль/л растворе K_2SO_4. В качестве внутреннего раствора использовали смесь $1\cdot10^{-2}$ моль/л K_2SO_4 и $1\cdot10^{-3}$ моль/л KCl. Для повышения воспроизводимости результатов и устранения мешающего влияния карбонатов во всех растворах поддерживали pH на уровне $3{,}2\pm0{,}1$ с помощью ортофосфорной кислоты. В работе [14] было установлено, что дигидрофосфат-ионы не мешают определению SO_4^{2-}-ионов. Мембраны карбонат-селективных электродов вымачивали в течение 1–2 суток в 0,1 моль/л растворе $NaHCO_3$. В качестве внутреннего раствора для всех ИСЭ использовали смесь $1\cdot10^{-2}$ моль/л раствора $NaHCO_3$ и $1\cdot10^{-3}$ моль/л раствора KCl. В растворах $NaHCO_3$ поддерживали pH на уровне $8{,}0\pm0{,}1$ с помощью разбавленного раствора аммиака. Выбранные значения pH при работе с карбонат-селективным электродом соответствуют мольной доле HCO_3^--ионов 100 %. Значение pH, равное $8{,}0\pm0{,}1$, поддерживали также в растворах мешающих ионов при изучении селективности.

Для исключения влияния OH^--ионов градуировку проводили по растворам $NaHCO_3$ с более низкими значениями pH, чем в растворах карбонатов, согласно методике [10, 15]. В работе [10] сообщается, что оптимальный диапазон pH при работе с карбонат-селективными электродом составляет 8,4–8,8; при увеличении pH заметно сказывается мешающее влияние OH^--ионов для ИСЭ, в состав мембран которых входят производные трифторацетофенона. Активность CO_3^{2-}-ионов в растворах $NaHCO_3$ рассчитывали по формуле [10, 15]:

$$a(CO_3^{2-}) = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c(HCO_3^-) \cdot f_{HCO_3^-}}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot a_{H^+} + a_{H^+}^2}$$

где K_1 и K_2 – константы диссоциации угольной кислоты; $c(HCO_3^-)$ – общая концентрация CO_3^{2-}- и HCO_3^--ионов в растворе, равная концентрации $NaHCO_3$, моль/л; a_{H^+} – активность ионов водорода; $f_{HCO_3^-}$ – коэффициенты активности HCO_3^--ионов в растворе, рассчитанные по уравнению Дебая–Хюккеля [16] для 20 °C.

Расчет активности, коэффициентов активности в растворах K_2SO_4 проводили согласно теории Дебая–Хюккеля [16]. Коэффициенты потенциометрической селективности ($\lg K^{Pot}(i, j)$) определяли методом отдельных растворов в варианте равных потенциалов; определение всех остальных характеристик проводили в соответствии с рекомендациями, изложенными в [17].

Для градуировки ИСЭ использовали метод двукратного разбавления. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли с помощью иономера И-160.1МП при 22 ± 1 °C. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1, для определения pH – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

Методика изучения экстракции ГЭ п-ТФАБК в системе гексан–вода хроматографическим методом. Готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор ($C_{исх}^{орг.ф}$) ГЭ *п*-ТФАБК в гексане. Отбирали по 5 мл каждого из растворов в делительные воронки и добавляли по 50 мл воды. Содержимое воронок встряхивали в течение минуты и оставляли до полного расслаивания. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 4 мл гексана с целью концентрирования в 10 раз перешедшего в водную фазу ГЭ *п*-ТФАБК. Коэффициент распределения (*D*) рассчитывали по формуле:

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

где $C_{вод.ф} = \frac{C_{гексанов.ф}^{реэкстр}}{10}$ – концентрация ГЭ п-ТФАБК, перешедшая в водную фазу.

Значения $C_{исх}^{орг.ф}$ и $C_{вод.ф}$ определяли хроматографическим методом на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP 2010 (Shimadzu).

Методика изучения экстракции ГЭ п-ТФАБК, ТФАФ, п-МТФАФ, 2,4-ДМТФАФ, 2,4,6-ТМТФАФ в системе гексан–вода методом УФ-спектрофотометрии. Готовили $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы ($C_{исх}^{орг.ф}$) 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 минуты и оставляли до полного расслаивания. Затем отбирали по 40 мл водной фазы и добавляли по 8 мл гексана с целью концентрирования в 5 раз перешедшего в водную фазу ТФАФ и его производных. Коэффициент распределения (*D*) рассчитывали по формуле:

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

Реэкстракция гексаном перешедших в водную фазу ТФАФ и его производных проводилась с целью соблюдения одинаковых условий эксперимента, т.е. использования одного и того же растворителя. Оптическую плотность водной фазы рассчитывали по формуле: $A_{вод.ф} = \frac{A_{реэкстр}^{гексан}}{5}$. Умножение на 100 необходимо, так как $C_{исх}^{орг.ф}$ составляет $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, тогда как УФ-спектр ТФАФ и его производных с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л записывали так, чтобы значение оптической плотности не превышало 1,5. Экстракцию проводили из $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л гексановых растворов с целью увеличения чувствительности определений.

Изучение гидратации ГЭ п-ТФАБК, ТФАФ, п-МТФАФ, 2,4-ДМТФАФ, 2,4,6-ТМТФАФ методом УФ-спектрофотометрии. Необходимость данного исследования обусловлена тем, что ТФАФ и его производные образуют диольные формы, тогда как разработанные нами ИСЭ функционируют как в кислой (сульфат-селективные электроды), так и в щелочной средах (карбонат-селективные электроды). Изученные системы представлены в табл. 1.

Таблица 1. **Изученные методом УФ-спектрофотометрии системы**

Table 1. **The systems studied by UV spectrophotometry**

Система	Нейтральная среда
1	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 25 мл H_2O
	Кислая среда
2	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ +0,5 мл 1 моль/л H_2SO_4+22 мл H_2O
3	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ+2,5 мл 1 моль/л H_2SO_4+20 мл H_2O
4	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 22,5 мл 1 моль/л H_2SO_4
	Щелочная среда
5	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ+1 мл 1 моль/л NaOH +21,5 мл H_2O
6	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ +2,5 мл 1 моль/л NaOH+20 мл H_2O
7	2,5 мл $1\cdot10^{-2}$ моль/л производного ТФАФ + 22,5 мл 1 моль/л NaOH

Гидратацию изучали в мерных пробирках с пришлифованными пробками, для чего смешивали компоненты систем 1–7 и встряхивали в течение минуты. После расслаивания фотометрировали водную фазу. УФ-спектры записывали на UV спектрофотометре Solar PB 2201 в диапазоне от 220 до 400 нм (кювета 1 см).

Результаты и их обсуждение. *Изучение гидратации ГЭ п-ТФАБК, ТФАФ, п-МТФАФ, 2,4-ДМТФАФ, 2,4,6-ТМТФАФ методом УФ-спектрофотометрии.* Согласно [18], гидратная форма ТФАФ и его производных имеет в УФ-спектре полосу поглощения с максимумом при 231 нм, не гидратная форма – полосу при 261 нм.

На рис. 1 представлены УФ-спектры водных фаз (номер кривой соответствует номерам системы из табл. 1), полученных после экстракции ТФАФ из его гексанового раствора. Видно, что диольная (гидратная) форма ТФАФ образуется при экстракции из его гексанового раствора достаточно концентрированным (1 М) раствором NaOH (плечо в области 265 нм указывает, видимо, на равновесие гидратной и негидратной форм ТФАФ). В нейтральной и кислой средах гидратация ТФАФ не наблюдается (рис. 2).

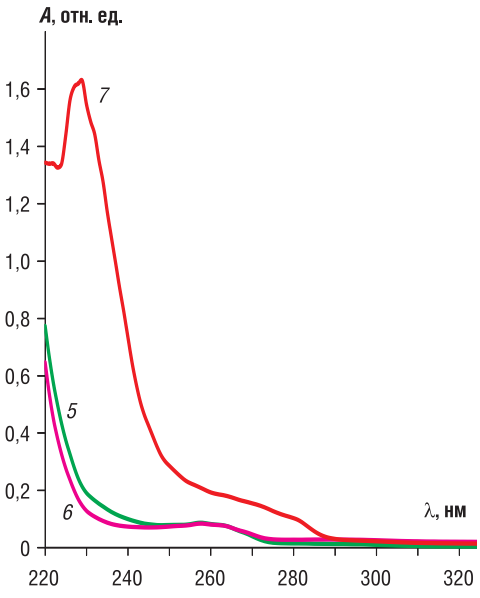


Рис. 1. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ из его гексанового раствора (цифры соответствуют номерам системы в табл. 1)

Fig. 1. UV spectra of aqueous phases obtained after extraction of TFAP from its hexane solution (the digits stand for system number, table 1)

Гидратация *п*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ протекает слабо, что, на наш взгляд, обусловлено стерическими препятствиями со стороны метильных групп к приближению молекул воды к карбонильному углероду трифторацетильной группы. В спектрах ДМТФАФ не наблюдается полос ни около 235 нм, ни около 265 нм независимо от среды; то же наблюдалось для ТМТФАФ в нейтральной среде. В кислой и щелочной средах для ТМТФАФ наблюдаются полосы поглощения при 260–270 нм. Однако полосы очень широкие и значение оптической плотности не превышает 0,2 единиц независимо от системы (табл. 1).

Гидратация заметно протекает для ГЭ *п*-ТФАБК, причем особенно сильно в щелочной среде (рис. 3, система *5*). За время экстракции (30 мин) не было обнаружено гидратной (диольной) формы, однако при длительном

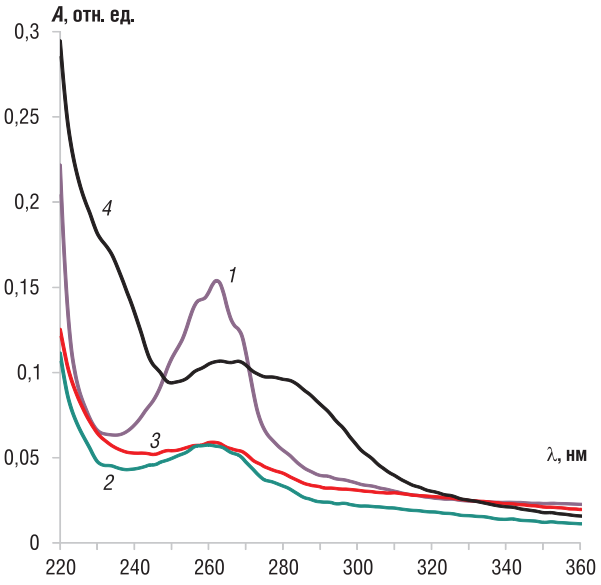


Рис. 2. УФ-спектры водных фаз, полученных после экстракции ТФАФ из его гексанового раствора (цифры соответствуют номерам системы в табл. 1)

Fig. 2. UV spectra of aqueous phases obtained after extraction of TFAP from its hexane solution (the digits stand for system number, table 1)

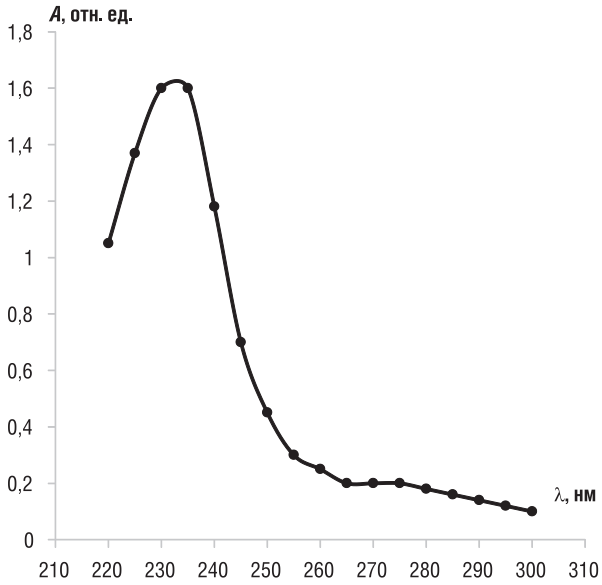


Рис. 3. УФ-спектр ГЭ *п*-ТФАБК

Fig. 3. UV spectrum of HE *p*-TFABA

стоянии МТФАФ (3–4 сут) и ГЭ *п*-ТФАБК (12–15 ч) под слоем воды через некоторое время наблюдается образование белых кристаллов – гидратная форма этих веществ.

На рис. 4, 5 представлены фрагменты ИК-спектров как гидратной, так и для сравнения не гидратной формы этих веществ. В ИК-спектрах не гидратной формы обоих веществ (рис. 4, *а* и 5, *а*) наблюдается интенсивная полоса около 1720 см$^{-1}$, относящаяся к ν(C═O) карбонильной группы [19].

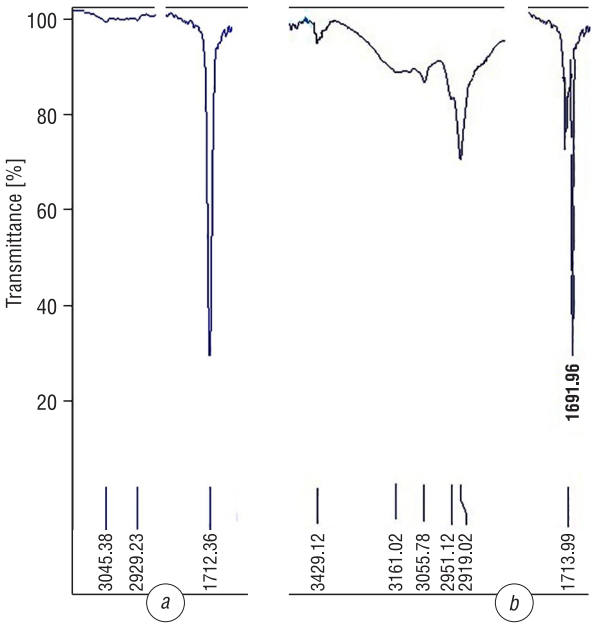


Рис. 4. ИК-спектры: *а* – *п*-МТФАФ, *b* – гидратной формы *п*-МТФАФ

Fig. 4. IR spectra: *a* – *p*-MTFAP, *b* – hydrate form of *p*-MTFAP

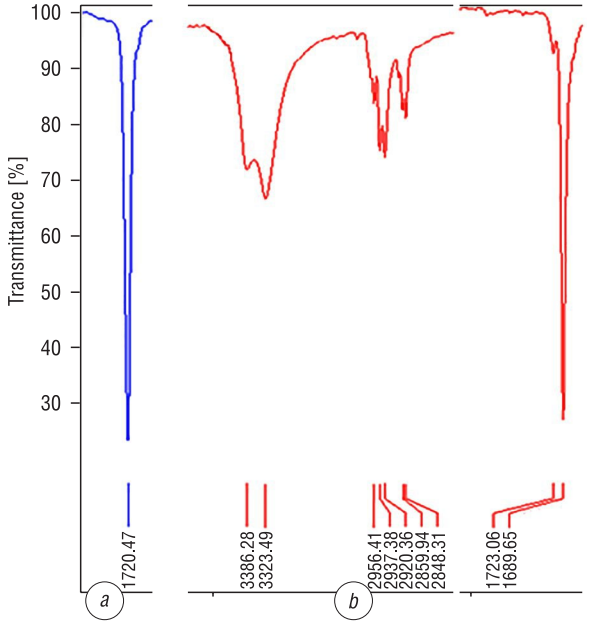


Рис. 5. ИК-спектры: *а* – ГЭ *п*-ТФАБК, *b* – гидратной формы ГЭ *п*-ТФАБК

Fig. 5. IR spectra: *a* – HE *p*-TFABA, *b* – hydrate form of HE *p*-TFABF

В ИК-спектрах гидратной формы как *n*-МТФАФ (рис. 4, *b*), так и ГЭ п-ТФАБК (рис. 5, *b*) наблюдается принципиальное отличие: для гидратной формы в ИК-спектре появляется высокоинтенсивная полоса около 1690 $см^{-1}$ [19], относящаяся к сложноэфирной группе, и существенно уменьшается интенсивность полосы около 1720 $см^{-1}$, что связано с превращением карбонильной группы в диольную группировку. Полосы более 3100 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям *ν*(OH) [19].

Изучение экстракции в системе гексан–вода методом УФ-спектрофотометрии. Полученные результаты представлены в виде табл. 2.

Т а б л и ц а 2. **Коэффициенты распределения (*D*) ТФАФ и его производных в системе гексан–вода, полученные методом УФ-спектрофотометрии**

T a b l e 2. **Distribution coefficients (*D*) of TFAP and its derivatives in the hexane–water system obtained by UV spectrophotometry**

Вещество	Значение *D*
ТФАФ	415
n-МТФАФ	1490
ДМТФАФ	1360
ТМТФАФ	2700
ГЭ *n*-ТФАБК	1420

Из полученных данных видно, что ТФАФ обладает достаточно высокой растворимостью в воде, что затрудняет его применение в качестве НП в мембранах ИСЭ, обратимых к сульфат- и карбонат-ионам. Значения *D* для *n*-МТФАФ и ДМТФАФ близки. Наибольшее значение *D* имеет ТМТФАФ, видимо, из-за наличия у него трех метильных радикалов в бензольном кольце. Коэффициент распределения для ГЭ *n*-ТФАБК, несмотря на наличие в нем цепочки C_7, сопоставим с таковыми для *n*-МТФАФ и ДМТФАФ, что, видимо, обусловлено присутствием гидрофильной карбонильной группы, которая плохо экстрагируется гексаном.

Как будет показано ниже, введение в состав мембран электродов ГЭ *n*-ТФАБК (из всех изученных НП) способствует очень сильному улучшению аналитических характеристик (селективности) карбонат- и сульфатселективных электродов. В связи с этим дополнительно изучили распределение ГЭ *n*-ТФАБК в системе гексан–вода хроматографическим методом. Получили значение *D*, равное 1760, что согласуется с данными УФ-спектрофотометрии.

Также были записаны хроматограммы всех НП, используемых в работе. Оказалось, что все используемые нейтральные переносчики имеют высокое содержание основного вещества 90–99,5 %. На рис. 6 представлена хроматограмма ГЭ *n*-ТФАБК (содержание основного вещества 99,36 %).

Влияние природы производных ТФАФ на селективность карбонат- и сульфатселективных электродов. В работах [1–4] исследовалось влияние природы высших ЧАС (стерической доступности обменного центра) на селективность и нижний предел обнаружения карбонат- и сульфатселективных электродов. Установлено, что ЧАС со стерически доступным обменным центром, например, хлорид 3.4.5-*трис*-додецилоксибензил(оксиэтил)$_4$триметиламмония, обеспечивает существенное улучшение аналитических характеристик ИСЭ, обратимых к небольшим по размеру двухзарядным анионам, тогда как ЧАС со стерически затрудненным обменным центром (ТНОДА и др.), наоборот, использовались нами для изготовления ИСЭ, обратимых к большим по размеру комплексным анионам [20].

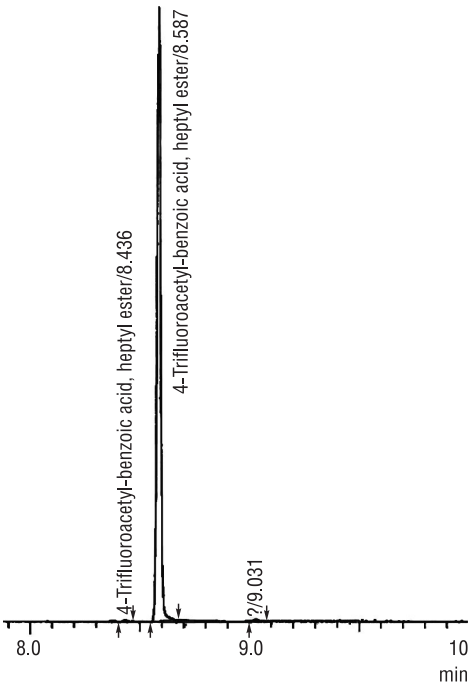


Рис. 6. Хроматограмма ГЭ *n*-ТФАБК

Fig.6. Chromatogram of the HE *p*-TFABF

Однако при введении в состав мембран НП наибольший эффект (для селективности) проявляется для тех ИСЭ, в состав мембран которых входят стерически затрудненные ЧАС, поэтому в данной работе изготавливали ИСЭ на основе ТНОДА, чтобы надежно зафиксировать влияние заместителя в ТФАФ.

Как указывалось выше, в данной работе внимание сосредоточено на влиянии природы заместителя в ТФАФ на селективность карбонат- и сульфатселективных электродов. В табл. 3 представлены значения $\lg K^{Pot}$

(*i, j*) для карбонат- и сульфатселективных электродов (ЧАС – ТНОДА (5 мас. %), пластификатор (42 мас. %) – 1-БН (для SO_4^{2-}–СЭ) или *о*-НФДЭ (для CO_3^{2-}–СЭ), НП (20 мас. %), ПВХ (33 мас. %). Для сравнения приведены значения $\lg K^{Pot}$ (*i, j*) для карбонат- и сульфатселективных электродов, не содержащих в составе мембран НП (ЧАС – ТНОДА (5 мас. %), пластификатор (62 мас. %) – 1-БН (для SO_4^{2-}–СЭ) или *о*-НФДЭ (для CO_3^{2-}–СЭ), ПВХ (33 мас. %).

Таблица 3. **Значения $\lg K^{Pot}$ (*i, j*) для карбонат- и сульфатселективных электродов***

Table 3. **The values of $\lg K^{Pot}$ (*i, j*) for carbonate and sulfate-selective electrodes**

Нейтральный переносчик	$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$	$\lg K^{Pot}(SO_4^{2-}, j)$	$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$	$\lg K^{Pot}(CO_3^{2-}, j)$
	Cl^-	NO_3^-	Cl^-	NO_3^-
ТФАФ**	1,1	3,7	–0,6	3,3
п-МТФАФ	0,9	3,4	–1,1	2,6
ДМТФАФ	0,8	3,2	–1,3	2,4
ТМТФАФ	0,65	2,8	–1,7	2,0
п-БТФАФ	0,3	2,5	–	–
ГЭ *п*-ТФАФ	–1,1	1,6	–3,2	1,0
без НП	2,8	6,0	3,4	7,3

* Наклон электродных функций для карбонат- и сульфатселективных электродов составляет 25–28 мВ/декада.

** ИСЭ на основе ТФАФ имеют время жизни не более 3 сут.

Видно, что независимо от НП эффект от его введения проявляется весьма существенно. В ряду ТФАФ < *п*-МТФАФ < ДМТФАФ < ТМТФАФ < *п*-БТФАФ < ГЭ *п*-ТФАФ происходит значительное улучшение селективности карбонат- и сульфатселективных электродов, т.е. для ГЭ *п*-ТФАФ, который содержит сложноэфирную группировку эффект улучшения селективности достигает 6,3 порядка для карбонатселективного электрода. Сложноэфирная группа является акцептором электронной плотности, что дополнительно увеличивает положительный заряд на карбонильном углероде трифторацетильной группировки, в свою очередь это приводит к значительному усилению сольватирующих свойств данного НП.

Кроме того, согласно [21], замещение в *о*- и *п*-положениях приводит к повышению электрофильности карбонильного углерода и эффективности добавки. В работе [3] приведены результаты исследования, посвященного установлению механизма сольватации кислородсодержащих анионов ГЭ *п*-ТФАБК (как наиболее сильной сольватирующей добавки из изученных производных ТФАФ). Нам удалось прийти к мнению, что анионы взаимодействуют с ГЭ *п*-ТФАБК по механизму образования ковалентной связи.

Выводы. Гидратация *п*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ протекает слабо, что обусловлено стерическими препятствиями со стороны метильных радикалов. Гидратация заметно протекает для ГЭ *п*-ТФАБК в щелочной среде. Установлено, что *п*-МТФАФ и ГЭ *п*-ТФАБК образуют кристаллические гидраты при нахождении в воде. ТФАФ обладает повышенной растворимостью в воде (D = 415) по сравнению с *п*-МТФАФ, ДМТФАФ, ТМТФАФ и ГЭ *п*-ТФАБК (D в пределах 1360–2700), что не позволяет рекомендовать его в качестве НП для изготовления ИСЭ. Составлен ряд нейтральных переносчиков по улучшению селективности карбонат- и сульфатселективных электродов: ТФАФ < *п*-МТФАФ < ДМТФАФ < ТМТФАФ < *п*-БТФАФ < ГЭ *п*-ТФАФ.

Список использованных источников

1. Молибдат-селективный электрод на основе высших четвертичных аммониевых солей / Е. М. Рахманько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 44–50.

2. *Матвейчук, Ю. В.* Карбонатселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей с повышенной стерической доступностью обменного центра / Ю. В. Матвейчук, Е. М. Рахманько, Е. Б. Окаев // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т. 73, № 3. – С. 230–238.

3. *Matveichuk, Yu.* Hydration of *p*-trifluoroacetyl benzoic acid heptyl ester: how it affects analytical characteristics of sulphate selective electrodes based on higher quaternary ammonium salts / Yu. Matveichuk, Ya. Akayeu, E. Rakhman'ko // Chem. papers. – 2018. – Vol. 72, № 2. – P. 509–514. https://doi.org/10.1007/s11696-017-0294-5

4. *Matveichuk, Yu. V.* Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Anal. Chem. Lett. – 2017. – Vol. 7, № 5. – P. 647–654. https://doi.org/10.1080/22297928.2017.1395296

5. 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 / Yu. Matveichuk [et al.] // Chem. papers. – 2018. – Vol. 72, № 3. – P. 731–739. https://doi.org/10.1007/s11696-017-0320-7

6. *Matveichuk, Yu. V.* Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes / Yu. V. Matveichuk, E. M. Rakhman'ko // Madridge J. Anal. Sci. Instrum. – 2017. – Vol. 2, № 1. – P. 35–40.

7. *Antonisse, M. M. G.* Potentiometric Anion Selective Sensors / M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt // Electroanalysis. – 1999. – Vol. 11, № 14. – P. 1035–1048. https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199910)11:14<1035::aid-elan1035>3.3.co;2-9

8. Potentiometric and theoretical studies of the carbonate sensors based on 3-bromo-4-hexyl-5-nitrotrifluoroacetophenone / S. Makarychev-Mikhailov [et al.] // Analyst. – 2004. – Vol. 129, № 3. – P. 213−218. https://doi.org/10.1039/b310560a

9. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers / J. H. Shim [et al.] // Talanta. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P. 61−71. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.050

10. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity / J. H. Shin [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1999. – Vol. 468, № 1. – P. 76−84. https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00079-0

11. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions / S. V. Lomako [et al.] // Anal. Chim. acta. – 2006. – Vol. 562, № 2. – P. 216–222. https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.047

12. Применение кислот Льюиса в мембранах пленочных ионоселективных электродов / Т. Я. Барт [и др.] //Журн. аналит. химии. – 1990. – Т. 45, № 7. – С. 1364–1371.

13. *Никольский, Б. П.* Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. − Л.: Химия, 1980. − 240 с.

14. *Рахманько, Е. М.* Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии / Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук // Методы и объекты хим. анализа. – 2015. – Т. 10, № 2. – С. 61–66. https://doi.org/10.17721/moca.2015.61-66

15. *Смирнова, А. Л.* Влияние природы растворителя-пластификатора на электродные свойства пленочных карбонатселективных мембран / А. Л. Смирнова, А. Л. Грекович, Е. А. Матерова // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, № 9. – С. 1187–1193.

16. *Dean, J. A.* Lange´s handbook of chemistry / J. A. Dean. – New York: McGRAW-HILL, INC., 1999. – 1291 p.

17. *Камман, К.* Работа с ионоселективными электродами / К. Камман. – М.: Мир, 1980. – 288 с.

18. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor / K. Wang [et al.] // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, № 10. – P. 970–974. https://doi.org/10.1021/ac00010a007

19. *Stuart, B. H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications / B. H. Stuart. – Wiley, 2004. – 244 p. https://doi.org/10.1002/0470011149

20. *Рахманько, Е. М.* Роданидные комплексы металлов в экстракции и ионометрии / Е. М. Рахманько, Ю. В. Матвейчук, И. В. Качанович. – Минск: БГУ, 2017. – 171 с.

21. *Гулевич, А. Л.* Сольватирующие свойства трифторацетилпроизводных в анионообменных экстракционных системах / А. Л. Гулевич [и др.] // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2002. – Т.45, № 1. – С. 48–51.

References

1. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu. V., Kopyrin A. D., Potapkin N. V. Molybdate-selective electrode based on higher quaternary ammonium salts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2017, no. 2, pp. 44–50 (in Russian).

2. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M., Okaev E. B. Effect of the Nature of a Quaternary Ammonium Salt and the Addition of a Neutral Carrier on Analytical Characteristics of Sulfate-Selective Electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*, 2018, vol. 73, no 4, pp. 374–382. https://doi.org/10.1134/s1061934818040081

3. 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, vol. 72, no 2, pp. 509–514. https://doi.org/10.1007/s11696-017-0294-5

4. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M. Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes. *Analytical Chemistry Letters*, 2017, vol. 7, no. 5, pp. 647–654. https://doi.org/10.1080/22297928.2017.1395296

5. 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, vol. 72, no 3, pp. 731–739. https://doi.org/10.1007/s11696-017-0320-7

6. Matveichuk Yu. V., Rakhman'ko E. M. Higher quaternary ammonium salts with the sterically accessible exchange center: application for development of selenate selective electrodes. *Madridge Journal of Analytical Sciences and Instrumentation*, 2017, vol. 2, no 1, pp. 35–40.

7. Antonisse M. M. G., Reinhoudt D. N. Potentiometric Anion Selective Sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 11, pp. 1035–1048. https://doi.org/10.1002/(sici)1521-4109(199910)11:14<1035::aid-elan1035>3.3.co;2-9

8. 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, vol. 129, no 3, pp. 213−218. https://doi.org/10.1039/b310560a

9. Shim J. H., Jeong I. S., Lee M. H., Hong H. P., On J. H., Kim K. S., Kim H. S., Kim B. H., Cha G. S., Nam H. Ion-selective electrodes based on molecular tweezer-type neutral carriers. *Talanta*, 2004, vol. 63, no 1, pp. 61−71. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.050

10. Shin J. H., Lee J. S., Lee H. J., Chu J., Pyun H.-J., Nam H., Cha G. S. Trifluoroacetophenone derivative-based carbonate ion-selective electrodes: effect of diluent pH on the anion selectivity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 468, no 1, pp. 76−84. https://doi.org/10.1016/s0022-0728(99)00079-0

11. Lomako S. V., Astapovich R. I., Nozdrin-Plotnitskaya O. V., Pavlova T. E., Shi Lei, Nazarov V. A., Okaev E. B., Rakhman'ko E. M., Egorov V. V. Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions. *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 562, no 2, pp. 216–222. https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.01.047

12. Bart T. Ya., Karavan V. S., Grekovich A. L., Ampilogova N. A., Yurinskaya V. E., Nikiforov V. A. Application of Lewis acids in membranes of film ion-selective electrodes. *Zhurnal analiticheskoi khimii = Journal of Analytical Chemistry,* 1990, vol. 45, no 7, pp. 1364–1371 (in Russian).

13. Nikolsky B. P., Materova E. A. *Ion-selective electrodes.* Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 240 p. (in Russian).

14. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu. V. Determination of the Content of Sulfate Ions in Drinking fnd Mineral Waters and Oxalate Ions in Tea With Direct Potentiometry Method. *Methods and objects of chemical analysis*, 2015, vol. 10, no 2, pp. 61–66 (in Russian). https://doi.org/10.17721/moca.2015.61-66

15. Smirnova A. L., Grekovich A. L., Materova E. A. Influence of the nature of the solvent-plasticizer on the electrode properties of film carbonate-selective membranes. *Elektrokhimiya = Russian Journal of Electrochemistry,* 1988, vol. 24, no 9, pp. 1187–1193 (in Russian).

16. Dean J.A. *Lange's handbook of chemistry.* New York, McGRAW-HILL, INC. Publ., 1999. 1291 p.

17. Kamman K. *Working with ion-selective electrodes*. Berlin, Springer, 1979. 226p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-67276-7

18. Wang K., Seiler K., Haug P. J., Lehmann B., West S., Hartman K., Simon W. Hydration of trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor. *Analytical Chemistry*, 1991, vol. 63, no 10, pp. 970–974. https://doi.org/10.1021/ac00010a007

19. Stuart B.H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004. 244 p. https://doi.org/10.1002/0470011149

20. Rakhman'ko E. M., Matveichuk Yu.V., Kachanovich I.V. *Rhodanide complexes of metals in extraction and ionometry.* Minsk, Publishing Center of the Belarusian State University, 2017. 171 p. (in Russian).

21. Gulevich A. L., Rakhman'ko E. M., Kiiko T. N., Senin P. V. Solvating properties of trifluoroacetyl derivatives in anion-exchange extraction systems. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Seriya "Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya" = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology,* 2002, vol. 45, no 1, pp. 48–51 (in Russian).

Информация об авторе

Матвейчук Юлия Владимировна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Information about the author

Yulya V. Matveichuk – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.859
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-305-313

Поступила в редакцию 12.12.2017
Received 12.12.2017

Т. И. Кулак, Д. В. Янковская, А. В. Коноплич, Т. Н. Буравская, Е. Н. Калиниченко

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ НОВЫХ 6-N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПУРИНОВЫХ НУКЛЕОЗИДОВ

Аннотация. Осуществлен синтез новых производных пуриновых нуклеозидов, содержащих в 6-положении гетерооснования остатки N,N-диэтилэтилендиамина или N-(2-аминоэтил)пирролидина. Разработанные условия проведения реакции аминирования ряда 6-Cl-производных О-ацетилированных пуриновых нуклеозидов и сопутствующих реакций дезацилирования ОН-групп углеводного фрагмента под действием N-этилдиизопропиламина или N-(2-аминоэтил)пирролидина позволили получить деблокированные 6-N-замещенные нуклеозиды в одну стадию с хорошими выходами.

Ключевые слова: пуриновые нуклеозиды, N,N-диэтилэтилендиамин, N-(2-аминоэтил)пирролидин, аминирование

Для цитирования. Синтез новых 6-N-замещенных пуриновых нуклеозидов / Т. И. Кулак [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 305–313. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-305-313

T. I. Kulak, D. V. Yankovskaya, A. V. Konoplich, T. N. Buravskaya, E. N. Kalinichenko

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS OF NEW 6-N-SUBSTITUTED PURINE NUCLEOSIDES

Abstract. New derivatives of purine nucleosides containing the residues of N,N-diethylethylenediamine or N-(2-aminoethyl)pyrrolidine in 6-position of heterobase have been synthesized. The one-step preparation of 6-N-substituted nucleosides was performed in good yields by the amination of 6-Cl-derivatives of O-acetylated purine nucleosides and concomitant deacylation of OH-groups of a carbohydrate moiety with N,N-diethylethylenediamine or N-(2-aminoethyl)pyrrolidine.

Keywords: purine nucleosides, N,N-diethylethylenediamine, N-(2-aminoethyl)pyrrolidine, amination

For citation. Kulak T. I., Yankovskaya D. V., Konoplich A. V., Buravskaya T. N., Kalinichenko E. N. Synthesis of new 6-N-substituted purine nucleosides. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no.3, pp. 305–313 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-305-313

Введение. 6-N-алкил- (арил-) производные пуриновых нуклеозидов – важная группа соединений, обладающих широким спектром биологической активности [1]. Производные аденина (цитокинины), содержащие модифицированные изопренильные либо ароматические заместители по 6-аминогруппе гетерооснования, являются фитогормонами и могут активировать метаболизм, стимулировать деление клеток растений, участвовать в дифференцировке побегов [2, 3]. Ряд 6-N-замещенных нуклеозидов аденина также проявляют выраженные цитокининовые свойства [4].

Механизмы биологического действия 6-N-производных аденозина в растительных и животных организмах различны. У млекопитающих важную роль в регулировании различных функций организма играют рецепторы аденозина (A1, A2a, A2b, A3), которые контролируют сигнальные пути, вовлеченные в регуляцию сердечно-сосудистой, респираторной, желудочно-кишечной, нервной и иммунной систем. Физиологические эффекты, проявляемые 6-N-замещенными нуклеозидами аденина в организмах млекопитающих, могут быть частично

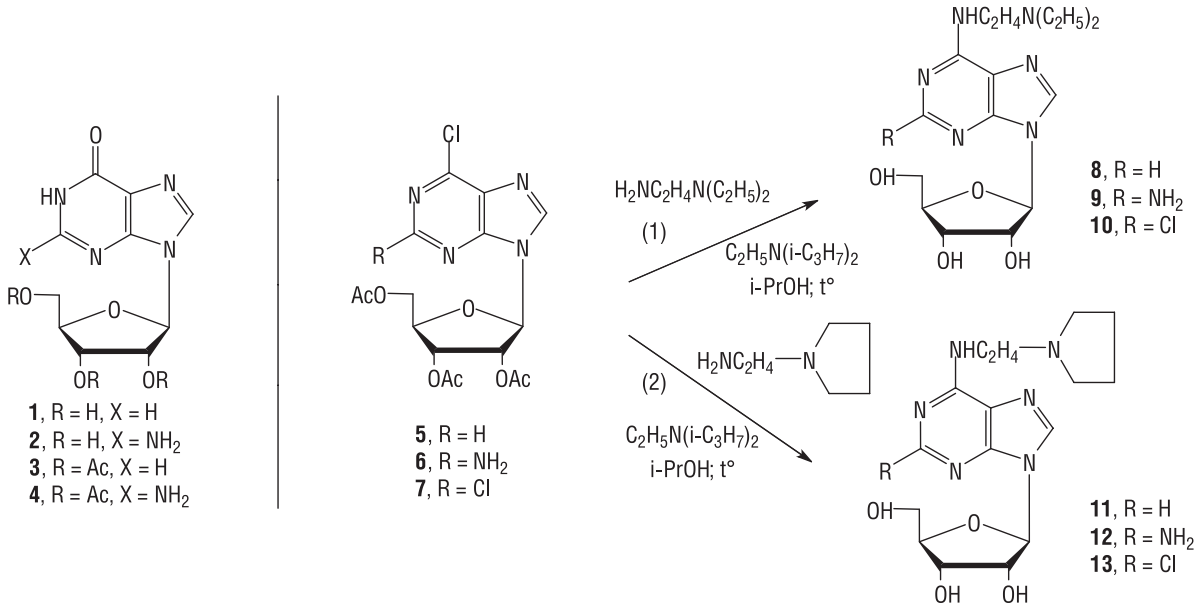
обусловлены способностью этих соединений связываться с рецепторами аденозина и модулировать внутриклеточные биохимические процессы [1]. При этом данные нуклеозиды могут проявлять свойства агонистов или антагонистов рецепторов аденозина [5–7].

В качестве потенциальных лекарственных средств 6-N-замещенные пуриновые нуклеозиды представляют большой интерес, поскольку многие представители этой группы соединений проявляют различные виды полезной в терапевтическом отношении биологической активности. Следует отметить, что в их ряду не только обнаружены соединения, обладающие противовирусными либо противоопухолевыми свойствами [8, 9], характерными для нуклеозидных препаратов в целом, но найдены также производные, перспективные для лечения заболеваний, вызванных паразитическими микроорганизмами, в том числе возбудителями малярии, сонной болезни, лейшманиоза [10–12]. Таким образом, получение новых модифицированных нуклеозидов, содержащих различные заместители по 6-NH_2-группе гетерооснования, является актуальной задачей.

Цель данной работы – синтез новых нуклеозидов пуринового ряда, в том числе модифицированных по 2-положению гетероциклического основания, содержащих остатки N,N-диэтилэтилендиамина и N-(2-аминоэтил)пирролидина в 6-положении гетероцикла.

Результаты и их обсуждение. Наиболее широко применяемыми методами для получения 6-N-алкилзамещенных нуклеозидов аденина являются взаимодействие 6-хлорпуринрибозида с алкиламинами и региоселективное алкилирование 6-N-ацетил-2′,3′,5′-три-O-ацетиладенозина алкилгалогенидами или спиртами с последующим удалением защитных групп [1, 8, 11, 13–15]. Аналогичные методы в принципе могут быть применены и для синтеза 6-N-производных нуклеозидов пуринового ряда, модифицированных по 2-положению гетероциклического основания. В данной работе в качестве метода получения 6-N-замещенных пуриновых нуклеозидов было использовано аминирование производных 6-хлорпуринрибозида N,N-диэтилэтилендиамином либо N-(2-аминоэтил)пирролидином. В большинстве работ по получению 6-N-замещенных нуклеозидов аденина в качестве исходного соединения для реакций аминирования используют свободный 9-(β-D-рибофуранозил)-6-хлорпурин. В качестве исходных соединений в реакциях аминирования могут также использоваться блокированные по гидроксильным группам углеводного фрагмента производные 6-хлорпуринрибозида. В этом случае целевые деблокированные соединения получают в результате последующего удаления защитных групп. Следует отметить, что деблокирование исходных для аминирования пуриновых рибонуклеозидов, содержащих в гетероосновании реакционноспособные атомы галогенов, часто представляет собой нетривиальную и достаточно сложно решаемую задачу, при этом деблокированные 6-галоидсодержащие пуриновые нуклеозиды получаются с невысокими выходами. Вследствие этого исходными соединениями для реакций аминирования нами были выбраны защищенные нуклеозиды, а именно, 2′,3′,5′-три-O-ацетильные производные 9-(β-D-рибофуранозил)-6-хлорпурина, 9-(β-D-рибофуранозил)-2-амино-6-хлорпурина и 9-(β-D-рибофуранозил)-2,6-дихлорпурина (**5**, **6** и **7**). Нуклеозид **5** был синтезирован ацетилированием инозина (**1**) уксусным ангидридом в присутствии пиридина [16] и последующим хлорированием полученного 2′,3′,5′-три-O-ацетильного производного **3** тионилхлоридом в смеси хлороформа и ДМФА [17]. Соединение **6** получали сходным образом из гуанозина в результате его ацетилирования [18] и последующего хлорирования полученного триацетата **4** хлорокисью фосфора в ацетонитриле в присутствии 3,5-лутидина и триэтиламмонийбромида по аналогии с методом, описанным Робинсом и др. [18].

Протекание реакции аминирования 6-хлорпуриновых производных изучали на примере взаимодействия нуклеозида **6** с N,N-диэтилэтилендиамином. Реакцию проводили при различной температуре в изопропаноле в присутствии N,N-диизопропилэтиламина (DIPEA). Ход реакции контролировали методом ВЭЖХ. Было установлено, что при комнатной температуре преимущественно происходит медленное удаление ацетильных групп, а не замещение атома хлора на остаток N,N-диэтилэтилендиамина. Так, при обработке нуклеозида **6** 1,1 экв. N,N-диэтилэтилендиамина и 1,1 экв. DIPEA в изопропиловом спирте при комнатной температуре в течение 24 ч в реакционной смеси имелось 86 % исходного соединения и 11 % смеси частично дезацилированных нуклеозидов, УФ-спектр которых совпадал со спектром нуклеозида 6. Увеличение избытка амина приводило к некоторому увеличению содержания продуктов дезацилирования, однако образования заметного количества продуктов замещения 6-Cl-атома на остаток амина в этих условиях не наблюдалось.



Скорость реакции замещения атома хлора заметно возрастала при повышении температуры до 60 °С и выше. При обработке нуклеозида **6** 1, 1 экв. N,N-диэтилэтилендиамина и 1,1 экв. DIPEA при 60 °С уже через 1 ч в реакционной смеси присутствовал набор соединений (около 40 % от общего количества нуклеозидов), имеющих УФ-спектр, подобный спектру нуклеозидов 2,6-диаминопурина. Однако в этом случае при использовании почти эквимолярного количества N,N-диэтилэтилендиамина невозможно было селективно провести реакцию замещения атома хлора на остаток амина, не затрагивая ацетильные защитные группы по углеводному фрагменту молекулы. Вследствие этого в дальнейшем использовали большие избытки N,N-диэтилэтилендиамина с тем, чтобы обеспечить полное протекание реакции замещения атома хлора на остаток амина и удаление всех ацетильных групп по углеводной части молекулы нуклеозида. При использовании 6-кратного избытка N,N-диэтилэтилендиамина в присутствии 1,1 экв. DIPEA, через 45 мин после начала реакции в реакционной смеси детектировали всего около 1,5 % исходного нуклеозида **6**, 55 % частично дезацилированных соединений, имеющих УФ-спектр, характерный для нуклеозида **9**, и 44 % целевого продукта **9**. Через 10 ч нагревания при 70 °С количество нуклеозида **9** достигало 96 % и не изменялось в последующем, а исходный нуклеозид **6** полностью расходовался.

Аналогичные условия (шестикратный избыток амина, 1,1 экв. третичного амина и температура 60–70 °С) были использованы для проведения препаративных реакций аминирования нуклеозидов **5–7** N,N-диэтилэтилендиамином или N-(2-аминоэтил)пирролидином. Реакция замещения 6-Cl-атома на остаток амина завершалась во всех случаях быстрее сопутствующих реакций дезацилирования, в особенности омыления ацетильной группы по 5-положению рибофуранозного фрагмента. Интересно отметить, что в случае нуклеозидов, содержащих атом хлора в 2-положении гетерооснования, наблюдаемая в ряду рибонуклеозидов разница в скорости деблокирования вторичных 2′-, 3′-гидроксильных групп и первичной 5′-ОН-группы была еще более выражена, и 5′-О-ацетильная защитная группа омылялась значительно медленнее, чем при получении нуклеозидов **8**, **9** и **11**, **12**. Среднее время синтеза для соединений **8**, **9**, **11**, **12** составляло 14 ч, для нуклеозидов **10**, **13** – 22 ч. Как показывает эксперимент, реакции идут довольно продолжительно, но с хорошим выходом. В ряде случаев вместо DIPEA был также использован триэтиламин. Так, нуклеозид 8 был получен из 6-Cl-производного 5 в присутствии триэтиламина с выходом 78 %.

При получении нуклеозидов **8**–**13** обработка реакционных смесей была сведена к простому упариванию. Продукты реакций выделяли по Деккеру [20] на анионообменной смоле Dowex 1×4 в OH^--форме в условиях элюирования смесями метанол–вода с увеличивающейся концентрацией метанола (от 30 до 80 %).

В серии экспериментов было показано, что при обработке нуклеозида **6** N,N-диэтилэтилендиамином в отсутствие DIPEA или триэтиламина в принципе протекают процессы, аналогичные описанным выше. Так, при взаимодействии соединения **6** с 2,2 экв. N,N-диэтилэтилендиамина

при 70 °С через 4 ч после начала обработки в реакционной смеси наблюдалось только 5 % нуклеозида **6**, наряду с 58 % частично дезацилированных соединений, имеющих УФ-спектр, характерный для нуклеозида **9**, и 37 % целевого продукта **9**. При увеличении количества амина до 4 моль на 1 моль исходного нуклеозида эти же компоненты присутствовали через 4 ч в количестве 0,3, 20 и 79 %. Эти результаты дают основание полагать, что при получении целевых нуклеозидов наличие в реакционной смеси DIPEA либо триэтиламина может быть необязательным, принимая во внимание определенное подобие структур N,N-диэтилэтилендиамина и N-(2-аминоэтил)пирролидина, с одной стороны, и вышеупомянутых третичных аминов – с другой.

Отметим также, что в использованных нами условиях получения нуклеозидов **10** и **13** не наблюдалось образования 2-аминопроизводных, т. е. 2-Cl-атом не замещался на остаток амина. Это согласуется с имеющимися в литературе сведениями о различной реакционной способности 6-Cl- и 2-Cl-атомов в нуклеозидах 2,6-дихлорпурина. Тем не менее атом хлора в 2-положении гетерооснований нуклеозидов **10** и **13** должен быть достаточно реакционноспособным для того, чтобы в других условиях данные соединения могли служить исходными в синтезе целого ряда 2,6-дизамещенных нуклеозидов, содержащих 2-алкокси-, 2-алкиламино-, 2-гидразино-, 2-азидогруппу, по аналогии с тем, как описано, например, в работах [21–23].

Структура новых нуклеозидных производных доказана с помощью ЯМР спектроскопии, УФ-спектрометрии и подтверждена данными масс-спектрометрии. Спектры ЯМР ^{1}H нуклеозидов **8**–**13** содержат сигналы протонов каждого структурного фрагмента, включая углевод, гетероциклическое основание и заместитель по 6-аминогруппе гетероцикла. Так, спектры соединений **8** и **11** содержат синглеты при 8,32, 8,19 и 8,34, 8,22 м. д., обусловленные наличием протонов H-2 и H-8 ароматического гетерооснования, тогда как в спектрах 2-амино- и 2-хлорпроизводных **9**, **10** и **11**, **12** имеется только по одному сигналу H-8 в области 7,9–8,4 м. д. Полное деблокирование гидроксильных групп углеводного фрагмента в описанных выше условиях подтверждается присутствием в спектрах соединений **8**–**11** сигналов трех свободных OH-групп. Резонансные сигналы CH_2-групп при третичном атоме азота в остатках N,N-диэтилэтилендиамина либо N-(2-аминоэтил)-пирролидина расположены в области 2,5–2,7 м. д., тогда как мультиплет, обусловленный протонами CH_2-группы, присоединенной к 6-NH-группе, соседней с пуриновым гетероосновaнием, обнаруживается в более слабом поле (3,4–3,6 м. д.). Практически единственное заметное отличие между спектрами ЯМР ^{1}H производных N,N-диэтилэтилендиамина **8**–**10** и соответствующих производных N-(2-аминоэтил)-пирролидина **11**–**13** заключается в наличии в спектрах первой серии соединений характерного сигнала протонов CH_3-групп двух этильных фрагментов (триплет при 0,96 м. д. с интенсивностью 6H), тогда как в спектрах пирролидиновых производных наблюдается сигнал четырех протонов C_2H_4 фрагмента (мультиплет при 1,67 м. д.).

УФ-спектры нуклеозидов **8**–**10**, содержащих остатки N-(2- аминоэтил)пирролидина, практически попарно совпадают со спектрами соответствующих соединений **11**–**13**, имеющих те же заместители при C(2) атоме пуринового гетероцикла. В литературе имеются сведения о характеристиках УФ-спектров различных 6-N-алкилпроизводных аденозина [13, 24]. Анализ этих данных показывает, что УФ-спектры соединений, имеющих в качестве заместителей насыщенные алифатические остатки, незначительно отличаются друг от друга. Показано, что введение одного алкильного заместителя в 6-N-положение аденинового гетерооснования приводит к небольшому батохромному сдвигу максимума поглощения. То же явление наблюдается при сравнении УФ-спектров нуклеозидов **8**, **11** и аденозина: максимум поглощения модифицированных производных сдвинут на 7–8 нм в длинноволновую область. Изменение значений pH в области 1–10 не приводит к существенным изменениям в спектрах поглощения растворов соединений **8** и **11**. Введение атома хлора в 2-положение гетероцикла вызывает незначительный дополнительный батохромный сдвиг на 4–5 нм максимумов поглощения в УФ-спектрах нуклеозидов **10**, **13** по сравнению с нуклеозидами **8**, **11**. УФ-спектры соединений **9** и **12**, как и в случае нуклеозидов 2,6-диаминопурина [25], характеризуются наличием двух максимумов поглощения в области 240–260 и 280 нм, при этом при pH 7 и 10 обе полосы в спектрах соединений **9** и **12** очень незначительно сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с 2,6-диаминопуринрибозидом [25]. Спектры растворов 2-аминопроизводных нуклеозидов **9**, **12**, зарегистрированные при pH 1,0, существенно отличаются от записанных при нейтральных и щелочных pH, вероятно, вследствие более выраженных эффектов протонирования хромофора.

Данные хромато-масс-спектрометрии, полученные в режиме положительной ионизации электрораспылением (+ESI), подтверждают структуру нуклеозидов **11**–**16**. В масс-спектрах всех исследованных соединений имеются пики, соответствующие положительно заряженным молекулярным ионам ($[M+H]^+$); полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными величинами для нуклеозидов **8**–**13**.

Экспериментальная часть. В работе использовали N,N-диизопропилэтиламин, N,O-*бис*(триметилсилил)трифторацетамид и (триметилсилил)трифторметансульфонат (Fluka), 2,6-дихлорпурин и 1,2,3,5-тетра-O-ацетил-β-D-рибофуранозу (Aldrich), N,N-диэтилэтилендиамин (Xi'an Natural Field Bio-Technique Co.), N-(2-аминоэтил)пирролидин (Acros Organic); уксусный ангидрид, тионилхлорид, оксихлорид фосфора (V), бикарбонат натрия, сульфат натрия. Органические растворители, использованные в работе, имели квалификацию не ниже ч.д.а.; для ВЭЖХ использовали CH_3CN и CH_3OH производства Fisher Chemical.

Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках силикагеля Kieselgel F 60_{254} (Merck). Система растворителей для ТСХ (по объему): i-PrOH – 25%-ный водный аммиак – H_2O, 7:1:2. Колоночную хроматографию проводили на анионообменной смоле Dowex 1×4, 200–400 меш (Fluka). Анализ состава реакционных смесей методом ВЭЖХ проводили с использованием жидкостного хроматографа Waters на колонке C18 EC Nucleodur (размер колонки 250×4,6 мм, диаметр частиц 5 мкм). Условия хроматографирования: температура колонки – 25 °C; объем вводимой пробы – 10 мкл; подвижная фаза: 0,02 М калий-фосфатный буфер (pH 3,0) – ацетонитрил, 50:50; скорость подвижной фазы – 0,7 мл/мин; время хроматографирования – 10 мин.

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Cary 100 (Varian). Спектры ЯМР ^{1}H записаны в DMSO-d_6 на спектрометре AVANCE-500 (Bruker-Biospin) с рабочей частотой 500 МГц. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от ТМС, константы спин-спинового взаимодействия – в герцах. Масс-спектры получены на жидкостном хромато-масс-спектрометре Agilent 1290 с одинарным квадрупольным анализатором в условиях ионизации электрораспылением. Условия хроматографирования: колонка Zorbax Eclipse Plus (размер колонки – 50×2,1 мм, диаметр частиц – 1,8 мкм); температура колонки – 30 °C; подвижная фаза: 0,1 % HCOOH в воде – ацетонитрил, 50:50; скорость подвижной фазы – 0,4 мл/мин; время хроматографирования – 15мин. Условия ионизации и детектирования: напряжение на капилляре – 2500 V; поток осушающего газа – 11 л/мин; температура осушающего газа – 250 °C; давление на небулайзере – 35 psig; диапазон детектируемых масс – 150–800 г/моль·z.

Температуры плавления веществ определены с использованием столика Боетиуса.

6-[2-(диэтиламино)этиламино]-9-(β-D-рибофуранозил)пурин (8). К суспензии 208 мг (0,5 ммоль) нуклеозида **5** в 2,5 мл изопропилового спирта добавляли 0,08 мл (0,057 г; 0,56 ммоль) триэтиламина и 0,31 мл (0,26 г; 2,22 ммоль) N,N-диэтилэтилендиамина и перемешивали смесь при 65 °C в течение 2 ч, после чего добавляли к полученному раствору 0,15 мл (0,13 г, 1,11 ммоль) N,N-диэтилэтилендиамина и продолжали нагревать при 75 °C в течение 12 ч. Ход реакции контролировали методами ТСХ и ВЭЖХ. По окончании реакции охлаждали реакционную смесь до комнатной температуры, упаривали, затем упаривали с этанолом (3×3 мл). Остаток после упаривания обрабатывали смесью 15 мл воды и 5 мл хлороформа. Органический слой отделяли, водный слой экстрагировали хлороформом (2×5 мл) и упаривали досуха. Остаток после упаривания растворяли в 5 мл смеси метанол – вода, 3:7, и наносили на колонку с анионообменной смолой Dowex 1×4 в OH^--форме (100 $см^3$), уравновешенную той же смесью растворителей. Элюировали колонку последовательно смесями метанол–вода с содержанием метанола 30, 50, 70 и 80 % (по 150 мл). Фракции, содержащие продукт реакции, объединяли и упаривали досуха; остаток упаривали с этанолом (2×5 мл). Остаток после упаривания растворяли в 1 мл этанола, добавляли 4 мл эфира и выдерживали в течение 16 ч при –20 °C. Образовавшийся белый кристаллический осадок фильтровали, промывали 1 мл эфира и высушивали в вакуум-эксикаторе. Получали 144 мг (78 %) нуклеозида **11**; R_f 0,52; т. пл. 68–70 °C; УФ-спектр (CH_3OH), λ, нм (ε): 268 (17200); спектр ЯМР ^{1}H (δ): 8,32 с, 8,19 с (по 1H, H-2, H-8), 7,61 уш.с (1H, NH), 5,85 д (1H, $J_{1',2'}$ 6,0, H-1'), 5,40 д (1H, $J_{2'\text{-}OH,2'}$ 5,5, 2'-OH), 5,37 дд (1H, 5'-OH), 5,16 д (1H, $J_{3'\text{-}OH,3'}$ 3,5, 3'-OH), 4,57 м (1H, H-2'), 4,11 м (1H, H-3'), 3,93 м (1H, H-4'), 3,64 дт (1H, $J_{5',5''}$ 12,0, H-5'), 3,54-3,49 м (3H, H-5'', $N^6C\underline{H}_2CH_2$), 2,67 м (2H, $N^6CH_2C\underline{H}_2$), 2,57 м (4H, $N(C\underline{H}_2CH_3)_2$), 0,96 т (6H, $N(CH_2C\underline{H}_3)_2$); масс-спектр, найдено: *m*/*z* 367,2 $[M+H]^+$, вычислено: 367,21.

6-[2-(пирролидин-1-ил)этиламино]-9-(β-D-рибофуранозил)пурин (11). К суспензии 0,22 г (0,53 ммоль) соединения **5** в 2,7 мл изопропанола добавляли 0,10 мл (0,075 г; 0,58 ммоль) DIPEA и 0,40 мл (0,37 г; 3,2 ммоль) N-(2-аминоэтил)пирролидина и перемешивали смесь при 70 °С в течение 14 ч, затем охлаждали до комнатной температуры, упаривали, остаток упаривали с этанолом (3×3 мл). Обработку реакционной смеси и выделение продукта реакции проводили аналогично описанному выше для соединения **8**. Получали 102 мг (53 %) соединения **11** в виде белого кристаллического порошка; R_f 0,39; т. пл. 116–119 °С; УФ-спектр (CH_3OH), λ, нм (ε): 267 (17000); спектр ЯМР ^{1}H (δ): 8,34 с, 8,22 с (по 1H, H-2, H-8), 7,68 уш.с (1H, NH), 5,88 д (1H, $J_{1',2'}$ 6,0, H-1'), 5,44 д (1H, $J_{2'\text{-}OH,2'}$ 5,5, 2'-OH), 5,41 дд (1H, $J_{5'\text{-}OH,5'}$ 4,5, $J_{5'\text{-}OH,5''}$ 7,0, 5'-OH), 5,19 (1H, $J_{3'\text{-}OH,3'}$ 3,5, 3'-OH), 4,60 м (1H, H-2'), 4,14 м (1H, H-3'), 3,96 м (1H, H-4'), 3,67 дт (1H, $J_{5',4'}$ 3,5, $J_{5',5''}$ 12,0, H-5'), 3,59 м (2H, N^6-C$\underline{H}_2$$CH_2$), 3,55 м (1H, H-5''), 2,63 т (2H, $N^6CH_2C\underline{H}_2$), 2,48 м (4H, C$\underline{H}_2$$C_2H_4C\underline{H}_2$), 1.67 м (4H, $CH_2C_2\underline{H}_4CH_2$); масс-спектр, найдено: *m/z* 365,2 $[M+H]^+$, вычислено: 365,20.

2-Амино-6-[2-(диэтиламино)этиламино]-9-(β-D-рибофуранозил)пурин (9). К суспензии 214 мг (0,5 ммоль) нуклеозида **6** в 2,5 мл изопропилового спирта добавляли 0,095 мл (0,07 г, 0,55 ммоль) DIPEA и 0,42 мл (0,35 г; 3,0 ммоль) N,N-диэтилэтилендиамина и перемешивали смесь при 60 °С в течение 14 ч. Полученный раствор охлаждали и упаривали, остаток упаривали с этанолом (2×3 мл), вакуумировали на масляном насосе до постоянной массы, растворяли в 5 мл смеси метанол–вода, 3:7, и наносили на колонку со смолой Dowex 1×4 в OH^--форме (100 $см^3$), уравновешенную той же смесью растворителей. Элюировали колонку последовательно смесями метанол–вода с содержанием метанола 30 % (150 мл), 50 % (200 мл) и 70 % (150 мл). Фракции, содержащие продукт реакции, объединяли и упаривали досуха; остаток упаривали с этанолом (2×5 мл) до образования белого кристаллического порошка. После высушивания в вакуум-эксикаторе получали 180 мг (94 %) нуклеозида **13**; R_f 0,41; т. пл. 80,5–82,5 °С; УФ-спектр (CH_3OH), λ, нм (ε): 283 (12200), 260,5 (8700); спектр ЯМР ^{1}H (δ): 7,92 с (1H, H-8), 6,99 уш. с (1H, NH), 5,76 уш. с (2H, NH_2), 5,71 д (1H, $J_{1',2'}$ 6,5, H-1'), 5,44 т (1H, $J_{5'\text{-}OH,\,5'}$ 5,0, $J_{5'\text{-}OH,5''}$ 5,0, 5'-OH), 5,35 д (1H, $J_{2'\text{-}OH,2'}$ 6,0, 2'-OH), 5,10 д (1H, $J_{3'\text{-}OH,3'}$ 4,5, 3'-OH), 4,50 м (1H, H-2'), 4,09 м (1H, H-3'), 3,90 м (1H, H-4'), 3,63 дт (1H, $J_{5',4'}$ 3,0, $J_{5',5''}$ 12,0, H-5'), 3,52 м (1H, H-5''), 3,44 м (2H, $N^6C\underline{H}_2CH_2$), 2,58 т (2H, J 7,0, $N^6CH_2C\underline{H}_2$), 2,51 м (4H, $N(C\underline{H}_2CH_3)_2$), 0,96 т (6H, $N(CH_2C\underline{H}_3)_2$); масс-спектр, найдено: *m/z* 382,2 $[M+H]^+$, вычислено: 382,22.

2-Амино-6-[2-(пирролидин-1-ил)этиламино]-9-(β-D-рибофуранозил)пурин (12). Получен, как описано для соединения **9**, из 214 мг (0,5 ммоль) нуклеозида **6**, 0,094 мл (0,071 г; 0,55 ммоль) DIPEA и 0,38 мл (0,343 г; 3,0 ммоль) N-(2-аминоэтил)пирролидина в 2,5 мл изопропилового спирта при 70 °С. Обработку реакционной смеси и выделение продукта реакции проводили аналогично описанному выше для соединения **9**. Получали 160 мг (84 %) соединения **12**; R_f 0,33; т. пл. 106–108 °С; УФ-спектр (CH_3OH), λ, нм (ε): 283 (13000), 260 (9400); спектр ЯМР ^{1}H (δ): 7,91 с (1H, H-8), 7,06 уш. с (1H, NH), 5,80 уш. с (2H, NH_2), 5,72 д (1H, $J_{1',2'}$ 6,5, H-1'), 5,45 уш. т. (1H, 5'-OH), 5,37 д (1H, $J_{2'\text{-}OH,2'}$ 5,5, 2'-OH), 5,11 (1H, $J_{3'\text{-}OH,3'}$ 4,0, 3'-OH), 4,50 м (1H, H-2'), 4,09 м (1H, H-3'), 3,90 м (1H, H-4'), 3,65 дт (1H, $J_{5',4'}$ 4,0, $J_{5',5''}$ 12,0, H-5'), 3,55–3,50 м (3H, H-5'' ($J_{5'',4'}$ 3,5, $J_{5'\text{-}OH,5''}$ 6,5, $J_{5'',5'}$ 12,0), $N^6C\underline{H}_2CH_2$) 2,60 т (2H, $N^6CH_2C\underline{H}_2$) 2,50 м (4H, C$\underline{H}_2$$C_2H_4C\underline{H}_2$), 1,67 м (4H, $CH_2C_2\underline{H}_4CH_2$); масс-спектр, найдено: *m/z* 380,2 $[M+H]^+$, вычислено: 380,21.

2-Хлор-6-[2-(диэтиламино)этиламино]-9-(β-D-рибофуранозил)пурин (10). К суспензии 200 мг (0,45 ммоль) нуклеозида **7** в 2,2 мл изопропилового спирта добавляли 0,086 мл (0,064 г, 0,49 ммоль) DIPEA и 0,38 мл (0,31 г; 2,69 ммоль) N,N-диэтилэтилендиамина и перемешивали смесь при 70 °С в течение 22 ч. Обработку реакционной смеси и выделение продукта реакции проводили аналогично описанному выше для соединения **9** (элюирование колонки проводили смесями метанол–вода с содержанием метанола 30 % (150 мл), 50 % (150 мл) и 80 % (200 мл)). Получали 139 мг (77 %) нуклеозида **10**; R_f 0,67; УФ-спектр (CH_3OH), λ, нм (ε): 272 (19000), спектр ЯМР ^{1}H (δ): 8,41 с (1H, H-8), 8,12 уш. с (1H, NH), 5.82 д (1H, $J_{1',2'}$ 6,0, H-1'), 5,49 д (1H, $J_{2'\text{-}OH,2'}$ 6,0, 2'-OH), 5,22 д (1H, $J_{3'\text{-}OH,3'}$ 5,0, 3'-OH), 5,07 т (1H, $J_{5'\text{-}OH,\,5'}$ 5,5, $J_{5'\text{-}OH,5''}$ 5,5, 5'-OH), 4,51 м (1H, H-2'), 4,12 м (1H, H-3'), 3,94 м (1H, H-4'), 3,65 дт (1H, $J_{5',4'}$ 4,0, $J_{5',5''}$ 12,0, H-5'), 3,55 м (1H, $J_{5'',4'}$ 4,0, $J_{5'',5'}$ 12,0, H-5''), 3,48 м (2H, $N^6C\underline{H}_2CH_2$), 2,60 т (2H, $N^6CH_2C\underline{H}_2$, J 7,0), 2,51 м (4H, $N(C\underline{H}_2CH_3)_2$), 0,96 т (6H, $N(CH_2C\underline{H}_3)_2$); масс-спектр, найдено: *m/z* 401,2 $[M+H]^+$, вычислено: 411,17.

2-Хлор-6-[2-(пирролидин-1-ил)этиламино]-9-(β-D-рибофуранозил)пурин (13). Получен из 200 мг (0,45 ммоль) нуклеозида **7**, 0,086 мл (0,064 г; 0,49 ммоль) DIPEA и 0,34 мл (0,31 г;

2,68 ммоль) N-(2-аминоэтил)пирролидина в 1,1 мл изопропанола аналогично описанному для соединения **10**. Обработку реакционной смеси и выделение продукта реакции проводили аналогично описанному выше для соединения **9** (элюирование колонки проводили смесями метанол–вода с содержанием метанола 30 % (200 мл), 50 % (400 мл), 70 % (400 мл) и 80 % (100 мл)). После упаривания фракций, содержащих основной продукт реакции, получали 118 мг (66 %) нуклеозида **13** в виде белого кристаллического порошка; R_f 0,56; УФ-спектр (CH_3OH), λ, нм (ε): 271 (19 400); спектр ЯМР ^{1}H (δ): 8,41 с (1H, H-8), 8,23 уш. с (1H, NH), 5,84 д (1H, $J_{1',2'}$ 6,0, H-1'), 5,52 д (1H, $J_{2'\text{-OH},2'}$ 5,5, 2'-OH), 5,24 д (1H, $J_{3'\text{-OH},3'}$ 4,0, 3'-OH), 5,09 т (1H, $J_{5'\text{-OH},5'}$ 5,5, $J_{5'\text{-OH},5''}$ 5,5, 5'-OH), 4,50 м (1H, H-2'), 4,16 м (1H, H-3'), 3,96 м (1H, H-4'), 3,68 дт (1H, $J_{5',4'}$ 4,0, $J_{5',5''}$ 12,0, H-5'), 3,58–3,56 м (3H, H-5'', N^6-$C\underline{H}_2CH_2$), 2,64 т (2H, $N^6CH_2C\underline{H}_2$, J 6,5), 2,52 м (4H, $C\underline{H}_2C_2H_4C\underline{H}_2$), 1,68 м (4H, $CH_2C_2\underline{H}_4CH_2$); масс-спектр, найдено: *m/z* 399,1 $[M+H]^+$, вычислено: 399,15.

Заключение. В данной работе получены не описанные ранее в литературе производные пуриновых нуклеозидов, содержащие в 6-положении гетерооснования остатки N,N-диэтилэтилендиамина либо N-(2-аминоэтил)пирролидина, в том числе аналоги, модифицированные по 2-положению пуринового гетероцикла. Разработанный способ синтеза указанных производных, основанный на аминировании 6-Cl-производных три-О-ацетилированных пуриновых нуклеозидов и параллельном дезацилировании ОН-групп углеводного фрагмента под действием N-этилдиизопропиламина или N-(2-аминоэтил)пирролидина, прост и удобен в исполнении и позволяет получать целевые соединения с хорошими выходами.

Список использованных источников

1. *Drenichev, M.S.* Cytokinin nucleosides – natural compounds with a unique spectrum biological activities / M.S. Drenichev, V.E. Oslovsky, S.N. Mikhailov // Curr. Top. Med. Chem. – 2016. – Vol. 16, № 23. – P. 2562-2576. https://doi.org/10.2174/1568026616666160414123717

2. *Rosemeyer, H.* The chemodiversity of purine as a constituent of natural products / H. Rosemeyer // Chem. Biodivers. – 2004. – Vol. 1, № 3. – P. 361–401. https://doi.org/10.1002/cbdv.200490033

3. *Романов, Г.А.* Как цитокинины действуют на клетку / Г.А. Романов // Физиология растений. – 2009. – Т. 56, № 2. – С. 295–319.

4. Preparation, biological activity and endogenous occurrence of N6-benzyladenosines / K. Doležal [et al.] // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – Vol. 15, № 11. – P. 3737–3747. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.03.038

5. The discovery and synthesis of highly potent, A2a receptor agonists / S.E. Keeling [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2000. – Vol. 10, № 4. – P. 403–406. https://doi.org/10.1016/s0960-894x(00)00017-2

6. N6-Cycloalkyl-2-substituted adenosine derivatives as selective, high affinity adenosine A1 receptor agonists / E. Elzein [et al.] // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2007. – Vol. 17, № 1. – P. 161–166. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.09.065

7. 5-C-Ethyltetrazolyl-N6-substituted adenosine and 2-chloroadenosine derivatives as highly potent dual acting A1 adenosine receptor agonists and A3 adenosine receptor antagonists / R. Petrelli [et al.] // J. Med. Chem. – 2015. – Vol. 58, № 5. – P. 2560–2566. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00074

8. Chemical modification of the plant isoprenoid cytokinin N6-isopentenyladenosine yields a selective inhibitor of human enterovirus EV 71 replication / V.I. Tararov [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2015. – Vol. 90. – P. 406–413. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.048

9. Anticancer activity of natural cytokinins: a structure-activity relationship study / J. Voller [et al.] // Phytochemistry. – 2010. – Vol. 71, № 11–12. – P. 1350–1359. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.04.018

10. Anti-malarial activity of *N*6-modified purine analogues / K. Too [et al.] // Bioorg. Med. Chem. – 2007. – Vol. 15, № 16. – P. 5551–5562. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.05.038

11. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling studies of N6-benzyladenosine analogues as potential anti-toxoplasma agents / Y.A. Kim [et al.] // Biochem. Pharmacol. – 2007. – Vol. 73, № 10. – P. 1558–1572. https://doi.org/10.1016/j.bcp.2007.01.026

12. Adenosine analogues as inhibitors of *Trypanosoma brucei* phosphoglycerate kinase: elucidation of a novel binding mode for a 2-amino-N6-substituted adenosine / J.C. Bressi [et al.] // J. Med. Chem. – 2000. – Vol. 43, № 22. – P. 4135–4150. https://doi.org/10.1021/jm000287a

13. *Fleysher, M.H.* N6-Substituted adenosines: synthesis, biological activity, and some structure-activity relationships / M.H. Fleysher // J. Med. Chem. – 1972. – Vol. 15, № 2. – P. 187–191. https://doi.org/10.1021/jm00272a015

14. 6-N-Alkyladenosines: synthesis and evaluation of in vitro anticancer activity / R. Ottria [et al.] // Bioorg. Med. Chem. – 2010. – Vol. 18, № 23. – P. 8396–8402. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2010.09.030

15. Synthesis of novel 6-(4-substituted piperazine-1-yl)-9-(β-D-ribofuranosyl) purine derivatives, which lead to senescence-induced cell death in liver cancer cells / M. Tuncbilek [et al.] // J. Med. Chem. – 2012. – Vol. 55, № 7. – P. 3058–3065. https://doi.org/10.1021/jm3001532

16. *Bredereck, H. Über methylierte Nucleoside und Purine und ihre pharmakologischen Wirkungen, I.* Mitteil.: Methylierung von Nucleosiden durch Diazomethan / H. Bredereck, A. Martini // Chem. Ber. – 1947. – Vol. 80, № 5. – P. 401–405. https://doi.org/10.1002/cber.19470800505

17. *Ikehara, M.* Studies of nucleosides and nucleotides. XXVI. Further studies on the chlorination of inosine derivatives with dimethylformamide – thionyl chloride complex / M. Ikehara, H. Uno // Chem. Pharm. Bull. – 1965. – Vol. 13, №2. – P. 221–223. https://doi.org/10.1248/cpb.13.221

18. *Robins, M.J.* Nucleic acid related compounds. 33. Conversions of adenosine and guanosine to 2,6-dichloro, 2-amino-6-chloro, and derived purine nucleosides / M.J. Robins, B. Uznanski // Can. J. Chem. – 1981. – Vol. 59, №. 17. – P. 2601–2607. https://doi.org/10.1139/v81-374

19. Alternative and improved synthesis of highly potent and selective A3 adenosine receptor agonists, Cl-IB-MECA and Thio-Cl-IB-MECA / X. Hou [et al.] // Arch. Pharm. Res. – 2007. – Vol. 30, №10. – P. 1205–1209. https://doi.org/10.1007/bf02980260

20. *Dekker, C.A.* Separation of nucleoside mixtures on Dowex-1 (OH^-) / C.A. Dekker // J. Amer. Chem. Soc. – 1965. – Vol. 87, №17. – P. 4027–4029. https://doi.org/10.1021/ja01095a073

21. *Schaffer, H.J.* Synthesis of potential anticancer agents. XIV. Ribosides of 2,6-disubstituted purines / H.J. Schaffer, H.J. Thomas // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80, №14. – P. 3738–3742. https://doi.org/10.1021/ja01547a068

22. *Fiorini, M.T.* Solution-phase synthesis of 2,6,9-trisubstituted purines / M.T. Fiorini, C. Abell // Tetrahedron Lett. – 1998. – Vol. 39, №13. – P. 1827–1830. https://doi.org/10.1016/s0040-4039(98)00098-7

23. Synthesis and biological activity of new potential agonists for the human adenosine A2A receptor / M.P. Bosch [et al.] // J. Med. Chem. – 2004. – Vol. 47, №. 16. – P. 4041–4053. https://doi.org/10.1021/jm031143+

24. *Mason, S.F.* Purine studies. Part II. The ultra-violet absorption spectra of some mono- and poly-substituted purines / S.F. Mason // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 2071–2081. https://doi.org/10.1039/jr9540002071

25. Synthesis of sugar-modified 2,6-diaminopurine and guanine nucleosides from guanosine via transformation of 2-aminoadenosine and enzymatic deamination with adenosine deaminase / M.J. Robins [et al.] // Can. J. Chem. – 1997. – Vol. 75, №6. – P. 762–767. https://doi.org/10.1139/v97-092

References

1. Drenichev M. S., Oslovsky V. E., Mikhailov S. N. Cytokinin nucleosides – natural compounds with a unique spectrum biological activities. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2016, vol. 16, no. 23, pp. 2562–2576. https://doi.org/10.2174/1568026616666160414123717

2. Rosemeyer H. The chemodiversity of purine as a constituent of natural products. *Chemistry and Biodiversity*, 2004, vol. 1, no. 3, pp. 361–401. https://doi.org/10.1002/cbdv.200490033

3. Romanov G. A. How do cytokinins affect the cell? *Russian Journal of Plant Physiology*, 2009, vol. 56, no. 2, pp. 268–290. https://doi.org/10.1134/s1021443709020174

4. Doležal K., Popa I., Hauserová E., Spíchal L., Chakrabarty K., Novák O., Kryštof V., Voller J., Holub J., Strnad M. Preparation, biological activity and endogenous occurrence of N6-benzyladenosines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 15, no. 11, pp. 3737–3747. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.03.038

5. Keeling S. E., Albinson F. D., Ayres B. E., Butchers P. R., Chambers C. L., Cherry P. C., Ellis F., Ewan G. B., Gregson M., Knight J., Mills K., Ravenscroft P., Reynolds L. H., Sanjar S., Sheehan M. J. The discovery and synthesis of highly potent, A2a receptor agonists. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2000, vol. 10, no. 4, pp. 403–406. https://doi.org/10.1016/s0960-894x(00)00017-2

6. Elzein E., Kalla R., Li X., Perry T., Marquart T., Micklatcher M., Li Y., Wu Y., Zeng D., Zablocki J., N6-Cycloalkyl-2-substituted adenosine derivatives as selective, high affinity adenosine A1 receptor agonists, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2007, vol. 17, no. 1, pp. 161–166. https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2006.09.065

7. Petrelli R., Torquati I., Kachler S., Luongo L., Maione S., Franchetti P., Grifantini M., Novellino E., Laveccia A., Klotz K.-N., Cappellacci L. 5-C-Ethyltetrazolyl- N6-substituted adenosine and 2-chloroadenosine derivatives as highly potent dual acting A1 adenosine receptor agonists and A3 adenosine receptor antagonists. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 58, no. 5, pp. 2560–2566. https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b00074

8. Tararov V. I., Tijsma A., Kolyachkina S. V., Oslovsky V. E., Neyts J., Drenichev M. S., Leyssen P., Mikhailov S. N. Chemical modification of the plant isoprenoid cytokinin N6-isopentenyladenosine yields a selective inhibitor of human enterovirus EV 71 replication. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015, vol. 90, pp. 406–413. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.048

9. Voller J., Zatloukal M., Lenobel R., Doležal K., Bereš T., Kryštof V., Spichal L., Niemann P., Džubak P., Hajduch M., Strnad M. Anticancer activity of natural cytokinins: a structure-activity relationship study. *Phytochemistry*, 2010, vol. 71, no. 11–12, pp. 1350–1359. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.04.018

10. Too K., Brown D. M., Bongard E., Yardley V., Vivas L., Loakes D. Anti-malarial activity of N6-modified purine analogues. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 15, no. 16, pp. 5551–5562. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2007.05.038

11. Kim Y. A., Sharon A., Chu C. K., Rais R. H., Al Safarialani O. N., Naguib F. N. M., el Kouni M. H. Synthesis, biological evaluation and molecular modeling studies of N6-benzyladenosine analogues as potential anti-toxoplasma agents. *Biochemical Pharmacol*ogy, 2007, vol. 73, no. 10, pp. 1558–1572. https://doi.org/10.1016/j.bcp.2007.01.026

12. Bressi J. C., Choe J., Hough M. T., Buckner F. S., Van Voorhis W. C., Verlinde C. L. M. J., Hol W. G. J., Gelb M. H. Adenosine analogues as inhibitors of *Trypanosoma brucei* phosphoglycerate kinase: elucidation of a novel binding mode for a 2-amino-N6-substituted adenosine. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2000, vol. 43, no. 22, pp. 4135–4150. https://doi.org/10.1021/jm000287a

13. Fleysher M. H. N6-Substituted adenosines: synthesis, biological activity, and some structure-activity relationships. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1972, vol. 15, no. 2, pp. 187–191. https://doi.org/10.1021/jm00272a015

14. Ottria R., Casati S., Baldoli E., Maier J. A. M., Ciuffreda P. 6-N-Alkyladenosines: synthesis and evaluation of in vitro anticancer activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry,* 2010, vol. 18, no. 23, pp. 8396–8402. https://doi.org/10.1016/j.bmc.2010.09.030

15. Tuncbilek M., Guven E. B., Onder T., Atalay R. C. Synthesis of novel 6-(4-substituted piperazine-1-yl)-9-(β-D-ribofuranosyl) purine derivatives, which lead to senescence-induced cell death in liver cancer cells. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2012, vol. 55, no. 7, pp. 3058–3065. https://doi.org/10.1021/jm3001532

16. Bredereck H., Martini A. Über methylierte Nucleoside und Purine und ihre pharmakologischen Wirkungen, I. Mitteil.: Methylierung von Nucleosiden durch Diazomethan. *Chemische Berichte*, 1947, vol. 80, no. 5, pp. 401–405. https://doi.org/10.1002/cber.19470800505

17. Ikehara M., Uno H. Studies of nucleosides and nucleotides. XXVI. Further studies on the chlorination of inosine derivatives with dimethylformamide – thionyl chloride complex. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1965, vol. 13, no. 2, pp. 221–223. https://doi.org/10.1248/cpb.13.221

18. Robins M. J., Uznanski B. Nucleic acid related compounds. 33. Conversions of adenosine and guanosine to 2,6-dichloro, 2-amino-6-chloro, and derived purine nucleosides. *Canadian Journal of Chemistry*, 1981, vol. 59, no. 17, pp. 2601–2607. https://doi.org/10.1139/v81-374

19. Hou X., Lee H. W., Tosh D. K., Zhao L. X., Jeong L. S. Alternative and improved synthesis of highly potent and selective A3 adenosine receptor agonists, Cl-IB-MECA and Thio-Cl-IB-MECA. *Archives of Pharmacal Research*, 2007, vol. 30, no. 10, pp. 1205–1209. https://doi.org/10.1007/bf02980260

20. Dekker C. A. Separation of nucleoside mixtures on Dowex-1 (OH^-). *Journal of the American Chemical Society*, 1965, vol. 87, no. 17, pp. 4027–4029. https://doi.org/10.1021/ja01095a073

21. Schaffer H. J., Thomas H. J. Synthesis of potential anticancer agents. XIV. Ribosides of 2, 6-disubstituted purines. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, vol. 80, no. 14, pp. 3738–3742. https://doi.org/10.1021/ja01547a068

22. Fiorini M. T., Abell C. Solution-phase synthesis of 2,6,9-trisubstituted purines. *Tetrahedron Letters*, 1998, vol. 39, no. 13, pp. 1827–1830. https://doi.org/10.1016/s0040-4039(98)00098-7

23. Bosch M. P., Campos F., Niubó I., Rosell G., Díaz J. L., Brea J., Loza M. I., Guerrero A. Synthesis and biological activity of new potential agonists for the human adenosine A2A receptor. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2004, vol. 47, no. 16, pp. 4041–4053. https://doi.org/10.1021/jm031143+

24. Mason S. F. Purine studies. Part II. The ultra-violet absorption spectra of some mono- and poly-substituted purine. *Journal of the Chemical Society*, 1954, pp. 2071–2081. https://doi.org/10.1039/jr9540002071

25. Robins M. J., Zou R., Hansske F., Wnuk S. F. Synthesis of sugar-modified 2,6-diaminopurine and guanine nucleosides from guanosine via transformation of 2-aminoadenosine and enzymatic deamination with adenosine deaminase. *Canadian Journal of Chemistry,* 1997, vol. 75, no. 6, pp. 762–767. https://doi.org/10.1139/v97-092

Информация об авторах

Кулак Тамара Ивановна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@iboch.bas-net.by

Янковская Дарья Владимировна – инженер-химик, НПЦ «ХимФармСинтез», Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dasha-jankovskaja@yandex.by

Коноплич Алена Викторовна – химик-фармацевт, НПЦ «ХимФармСинтез», Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alena.konoplich96@gmail.com

Буравская Татьяна Николаевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, НПЦ «ХимФармСинтез», Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: butani@tut.by

Калиниченко Елена Николаевна – член-корр., д-р хим наук, зам. директора, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kalinichenko@iboch.bas-net.by

Information about the authors

Tamara I. Kulak – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@iboch.bas-net.by

Darya V. Yankovskaya – Engineer-Chemist, Research and Experimental Production "ChemPharmSynthesis", Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: dasha-jankovskaja@yandex.by

Alena V. Konoplich – Chemist-Pharmacist, Research and Experimental Production "ChemPharmSynthesis", Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: alena.konoplich96@gmail.com

Tatyana N. Buravskaya – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Research and Experimental Production "ChemPharmSynthesis", Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: butani@tut.by

Elena N. Kalinichenko – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Deputy Director, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Acad. V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: kalinichenko@iboch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 577.466 + 615.014
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-314-318

Поступила в редакцию 14.11.2017
Received 14.11.2017

Д. В. Лопатик[1], Ю. Д. Коваленко[2], З. И. Куваева[1], Е. А. Манчик[1]

[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Белорусский институт системного анализа, Минск, Беларусь

КАЛЬЦИЕВЫЕ СОЛИ АМИНОКИСЛОТ В ЛЕЧЕНИИ ОСТЕОПОРОЗА У ЖИВОТНЫХ

Аннотация. Описаны результаты исследования лекарственного средства на основе солей аминокислот (кальция диглицинат и кальция ди-L-пролинат) на модели гипоэстрогенного остеопороза животных. Установлено, что исследуемое средство проявляет лучшее терапевтическое действие на регенерацию костной ткани по сравнению с препаратом на основе кальция карбоната. Лекарственное средство, содержащее кальциевые соли глицина и L-пролина, может быть использовано для профилактики и лечения остеопороза.

Ключевые слова: α-аминокислоты, лекарственное средство, кальция диглицинат, кальция ди-L-пролинат, витамин D_3, костная ткань, гипоэстрогенный остеопороз

Для цитирования. Кальциевые соли аминокислот в лечении остеопороза у животных / Д. В. Лопатик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54. – С. 314–318. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-314-318

D. V. Lopatik[1], U. D. Kovalenko[2], Z. I. Kuvaeva[1], E. A. Manchik[1]

[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus,
[2] Belarusian Institute of System Analysis, Minsk, Belarus

CALCIUM SALTS OF AMINO ACIDS FOR THE TREATMENT OF OSTEOPOROSIS IN ANIMALS

Abstract. Results of the study of the drug from calcium salts of amino acids (calcium diglycinate, calcium di-L-prolinate) on the model of osteoporosis in animals are described. The test substance was found to have better therapeutic effect in the regeneration of bone tissue in comparison with the drug containing calcium carbonate. The drug containing calcium salts of glycine and L-proline can be used for prevention and treatment of osteoporosis.

Keywords: α-amino acids, drug, calcium diglycinate, calcium di-L-prolinate, vitamin D_3, bone tissue, hypoestrogenic osteoporosis

For citation. Lopatik D. V., Kovalenko U. D., Kuvaeva Z. I., Manchik E. A. Calcium salts of amino acids for the treatment of osteoporosis in animals. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol.54, no. 3, pp. 314–318 (in Rusian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-314-318

Введение. Кальций играет очень важную и многогранную роль в жизнедеятельности животных и человека. Он необходим для образования и сохранения костной ткани. До 99 % содержащегося в организме кальция сосредоточено в костях и зубах. Межклеточное костное вещество содержит соединения кальция вместе с белками (главным образом коллагеном), обеспечивающими твердость и эластичность костей. Особое значение приобретает кальций для организма при возникновении остеопороза – системного заболевания скелета, характеризующегося снижением плотности и нарушением минерального состава костной ткани, приводящих к увеличению хрупкости костей и повышению риска переломов. Остеопороз проявляется болями в пораженных костях, коллапсом позвоночника, переломами позвонков и длинных трубчатых костей, чаще всего дистального отдела костей предплечья и шейки бедренной кости [1]. По данным ВОЗ, это заболевание занимает четвертое место в мире по распространенности среди неинфекционных заболеваний.

После 40 лет у женщин и 50 лет у мужчин костная масса начинает медленно снижаться (1–2 % в год) в результате возрастных нарушений образования костной ткани. При наступлении менопаузы у женщин скорость снижения костной массы значительно увеличивается (от 2–3 до 15 % в год) вследствие недостатка эстрогенов (женских половых гормонов). В конечном итоге, за

несколько лет костная масса снижается до порогового уровня, после чего резко возрастает риск спонтанных переломов. В связи со значительном старением населения во всем мире проблема профилактики и лечения остеопороза является чрезвычайно актуальной.

Для профилактики и лечения остеопороза организм нуждается в достаточном поступлении в него кальция и витамина D_3. В качества терапевтических средств назначаются препараты, содержащие в своем составе кальция карбонат и кальция цитрат – Кальцемин (США), Кальцевид (Палестина), Кальций D_3 Никомед (Норвегия), Кальций-$Д_3$-МИК и др.

Проблема получения новых соединений кальция, обладающих лучшей биоусвояемостью по сравнению с препаратами на основе кальция карбоната и более эффективно выполняющих свою роль, остается острой до настоящего времени. Одним из путей решения этой проблемы может быть получение кальциевых солей аминокислот. Об этом свидетельствует появление ряда сообщений о новых лекарственных средствах и БАДов на основе аминокислотных соединений. Запатентована многокомпонентная композиция для лечения болезней суставов и остеопороза, содержащая соли кальция с лизином и глицином [2]. В последнее время на фармацевтическом рынке появился новый эффективный канадский препарат для лечения остеопороза «Бил-кальций» (Byl-calcium), представляющий собой хелатное соединение кальция и L-аспарагиновой кислоты.

Известно, что аминокислоты могут образовывать с ионами металлов как соли, так и хелатные соединения [3]. Эта особенность обусловлена тем, что аминокислоты относятся к бидентным лигандам, образующим хелатные комплексы с рядом металлов. Благодаря наличию циклических фрагментов, хелатные соединения значительно более устойчивы по сравнению с обычными солями. Они обладают уникальными физическими, химическими и биологическими свойствами, что приводит к повышению их биоусвояемости растениями и животными.

Ранее мы уже сообщали о получении кальциевых солей аминокислот – кальция диглицината и кальция ди-L-пролината. При изучении их структуры было установлено, что полученные кальциевые соли частично образуют хелатные формы как в твердом виде, так и в водном растворе [4]. Эти соли были использованы нами для получения лекарственного средства для лечения и профилактики остеопороза.

Выбор указанных аминокислот для представленного исследования был обусловлен тем, что основная белковая составляющая костной ткани – коллаген – представляет собой полипептид из остатков 18 основных аминокислот, при этом доминирующими являются две аминокислоты: глицин и L-пролин. Логично предположить, что эти две аминокислоты могут служить не только носителями элементарного кальция, а также оказывать благотворное влияние на восстановление пораженных частей костных тканей.

Цель исследования – изучение нового лекарственного средства, содержащего в качестве активных веществ кальция диглицинат и кальция ди-L-пролинат, при использовании его для профилактики и лечения остеопороза.

Материалы и методы исследования. В состав разработанного средства для профилактики и комплексной терапии остеопороза входят холекальциферол витамин D_3 (ТУ 64-7-223-83 витамин $Д_3$), кальция диглицинат (ФСП РБ 0980-11, кальция глицинат, субстанция 1,0, 2,0 кг в двухслойных мешках), кальция ди-L-пролинат (ФСП РБ 0981-11, кальция пролинат, субстанция 1,0, 2,0 кг в двухслойных мешках) и вспомогательные вещества при следующем соотношении компонентов, мас.%: холекальциферол (100 000 МЕ/г) – 0,15; кальция диглицинат, кальция ди-L-пролинат или их смесь в соотношении (0,5–1,5):(0,5–1,5) – 74,00; вспомогательные вещества – 25,85.

В качестве вспомогательных веществ используются приемлемые фармацевтические вещества: кальция цитрат (ТУ BY 100 185 198.107-2009 трикальций дицитрат 4-водный), кальция стеарат (ТУ 6-09-4233-76 кальций стеариновокислый), крахмал (ГОСТ Р 53 876-2010 крахмал картофельный).

Карбоксианионы глицина и L-пролина, находящиеся в указанном средстве, являются самостоятельно действующими фармакологическими агентами, а не только носителями элементарного кальция. Содержание карбоксианиона глицина и элементарного кальция в 100 г кальция диглицината безводного составляет 80,6 и 19,4 г соответственно, а в 100 г кальция ди-L-пролината – карбоксианиона L-пролина 86,8 г и элементарного кальция 13,2 г.

Исследование антирезорбтивного действия разработанного средства проводили с использованием модели гипоэстрогенного остеопороза, являющегося наиболее адекватной экспериментальной моделью постменопаузального остеопороза [5, 6]. На доклиническом этапе оценка специфического действия исследуемого средства проводилась на шести группах животных, каждая численностью по 24 особи белых половозрелых беспородных крыс-самок массой 200–240 г стадной разводки вивария ЦНИЛ БелМАПО. У крыс опытных групп и группы сравнения (референтной) путем хирургического удаления обоих яичников моделировался гипоэстрогенный остеопороз.

Результаты и их обсуждение. По данным лабораторных и инструментальных исследований через три месяца после операции у всех животных, подвергнутых овариоэктомии, было подтверждено наличие остеопороза: уменьшилась толщина кортикальной пластинки бедренной кости задней лапы и площадь костных балок губчатой части кости, снизились минеральная плотность костной ткани и содержание элементарного кальция в сухом остатке кости.

Через три месяца после овариоэктомии на животных проводили изучение влияния композиций, составляющих основу средства для профилактики и комплексной терапии остеопороза, остеопении и их осложнений. Изучению подверглись животные трех опытных групп, а также референтная группа животных, которой вводили препарат сравнения Кальций-$Д_3$ Никомед Форте.

Критериями оценки эффективности исследуемых лекарственных средств служили: минеральная плотность костной ткани по данным денситометрии; данные гистоморфометрии костных микропрепаратов; данные биохимических исследований минерального состава костной ткани, гормонального состава крови, специфических регуляторов минерального обмена.

Пример 1 (1-я опытная группа животных). После овариоэктомии животным этой группы ежедневно в течение двух месяцев внутрижелудочно вводили холекальциферол – суточная доза холекальциферола составляла 2,3 МЕ на 100 г массы тела, поступление элементарного кальция в суточной дозе 2,0 мг на 100 г массы тела обеспечивалось внутрижелудочным введением кальциевой соли α-аминокислоты – кальция диглицината. После перерыва продолжительностью в один месяц двухмесячный курс введения препарата повторяли еще один раз.

Пример 2 (2-я опытная группа животных). Аналогично описанному в примере 1, только в качестве кальциевой соли α-аминокислоты подопытным животным вводили кальция ди-L-пролинат.

Пример 3 (3-я опытная группа животных). Аналогично описанному в примере 1, только в качестве кальциевой соли α-аминокислоты подопытным животным вводили смесь кальция диглицината и кальция ди-L-пролинат в соотношении 1:1.

Пример 4 (референтная группа животных) для сравнения. Животным этой группы ежедневно в течение двух месяцев внутрижелудочно вводили препарат сравнения Кальций-$Д_3$ Никомед Форте в дозе, обеспечивающей суточное поступление, 2,3 МЕ холекальциферола и 2,8 мг элементарного кальция на 100 г массы тела подопытного животного. После перерыва продолжительностью в один месяц двухмесячный курс введения препарата повторяли еще один раз. Режим и способ введения испытуемых средств у всех четырех группах был одинаковый.

У животных 1–3 опытных групп обеспечивалось одинаковое в сравнении с животными референтной группы поступление холекальциферола, но меньшее на ¼ поступление элементарного кальция, однако дополнительно им скармливались доминирующие аминокислоты коллагена глицин и L-пролин.

Сравнительная оценка специфического действия композиций на основе холекальциферола, кальция диглицината, кальция ди-L-пролината или смеси обеих солей проводилась на основе анализа данных, напрямую характеризующих качество костной ткани: морфометрия микропрепаратов бедренной кости задней лапы (толщина кортикальной пластинки и площадь костных балок губчатой части кости) с использованием результатов атомно-эмиссионной спектрометрии содержания кальция в костных препаратах и ДРА-денситометрия костей головы. Результаты исследований приведены в таблице.

Все полученные данные лабораторных и инструментальных исследований были обработаны статистически с использованием методов вариационной статистики, адекватных объемам выборки. Из приведенных результатов видно, что по завершении приема испытуемых лекарственных средств у животных всех трех опытных групп, получавших кальциевые соли глицина и L-пролина, показатели всех тестов свидетельствовали о выраженном улучшении качества костной тка-

Результаты лабораторных и инструментальных тестов специфического действия сравниваемых лекарственных средств

Results of laboratory and instrumental tests of the specific action of the compared medicinal agents

Наименование теста, единицы измерения	Группы наблюдения, наименование испытуемого лекарственного средства и значения показателей ($X \pm Sx$)					
	группа интактных животных	плацебо	кальция диглицинат + $Д_3$ Пример 1	кальция ди-L-пролинат +$Д_3$ Пример 2	кальция глицинат и кальция ди-L-пролинат (1:1) + $Д_3$ Пример 3	кальций-$Д_3$ Никомед Пример 4
Толщина костной кортикальной пластинки, мм	0,52 ± 0,016	0,40 ± 0,004 + /	0,49 ± 0,008 + /+ /+ (1)	0,44 ± 0,007 + /+ /–	0,48 ± 0,007 + /+/+	0,42 ± 0,004 + /+ /
Площадь костных балок в губчатой кости, %	26,1 ± 1,0	13,8 ± 0,5 + /	16,0 ± 0,6 + /+ /–	17,6 ± 0,4 + /+ /+ (1)	16,0 ± 0,5 + /+ /–	14,7 ± 0,5 + / –/
Минеральная плотность костной ткани, г/см^2	0,55 ± 0,007	0,50 ± 0,006 + /	0,54 ± 0,007 + /+ /+ (1)	0,54 ± 0,008 + /+ /+	0,53 ± 0,007 + /+ /–	0,52 ± 0,007 + / –/
Содержание Са в сухом остатке кости, г/кг	284 ± 6,4	192 ± 7,0 + /	229 ± 11,0 + /+ /–	282 ± 8,0 + /+ /+ (1)	242 ± 11,0 + /+ /–	240 ± 10,2 + / +/

Примечания: +/ наличие или –/ отсутствие достоверных различий ($P < 0,05$) с показателями группы интактных животных; /+/ наличие или /–/ отсутствие достоверных различий с показателями группы животных с гипоэстрогенным остеопорозом, получавших «плацебо»; / /+ наличие или / /– отсутствие достоверных различий с показателями группы животных с гипоэстрогенным остеопорозом, получавших препарат сравнения Кальций-$Д_3$ Никомед Форте; (I) – наилучший показатель по тесту у животных, получавших препарат на основе кальция диглицината, кальция ди-L-пролината или смеси этих солей.

ни в сравнении с группой животных, получавших плацебо. У животных референтной группы, получавших препарат сравнения Кальций-$Д_3$ Никомед Форте, прирост площади костных балок и минеральной плотности кости оказался недостаточным для признания его статистически достоверным. При сравнении данных лабораторного и инструментального мониторинга животных референтной группы с данными мониторинга трех опытных групп оказалось, что по каждому из тестов, свидетельствующих об улучшении качества костной ткани, наилучшие показатели были в группах, получавших препарат на основе кальция диглицината и кальция ди-L-пролината.

Разработанное новое лекарственное средство, содержащее в качестве активного вещества кальциевые соли глицина и L-пролина, предназначено для профилактики и лечения остеопороза [7]. Указанное лекарственное средство запатентовано в Республике Беларусь [8].

Вывод. Доклинические исследования специфического действия фармацевтических композиций на основе кальция диглицината, кальция ди-L-пролината или их смеси показали, что наличие в составе лекарственного средства анионов глицина и L-пролина в сочетании с витамином D_3 обеспечивает более выраженное терапевтическое действие даже при меньшем содержании элементарного кальция в составе лекарственного средства по отношению к препарату сравнения Кальций-$Д_3$ Никомед Форте.

Список использованных источников

1. Остеопороз: эпидемиология, клиника, диагностика, профилактика и лечение / Н. А. Корж [и др.]. – Харьков: Золотые страницы, 2002. – 648 с.

2. Composition for the treatment and/or the prevention and/or inflammatory joint diseases: pat. EP 1286667 A2 : WO2001091734A2 / H. Buchholz, J. Meduski, M. Frohne; publ. date: 05.03.2003.

3. *Greenstein, J.P.* Chemistry of the Amino Acids / J.P. Greenstein, M. Winitz. – New York: Wiley, 1961. – Vol. 3. – P. 569–573, 647.

4. Кальциевые соли глицина и L-пролина / З.И. Куваева [и др.]. // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – №3. – С. 94–98.

5. *Поворознюк, В.В.* Менопауза и костно-мышечная система / В.В. Поворознюк, Н.В. Григорьева. – Киев: Экспресс, 2004. – 512 с.

6. *Поворознюк, В.В.* Экспериментальный остеопороз / В.В. Порознюк [и др.]. – Киев, 2012. – 228 с.

7. Разработка состава и технологии таблеток аминокальцид для профилактики и лечения остеопорза / С.Э. Ржеусский [и др.]. // Вестн. Витеб. гос. мед. ун-та. – 2010. – Т. 9, №3. – С. 183–190.

8. Средство для профилактики или комплексной терапии остеопороза: пат. 15346 Респ. Беларусь / Ю.Д. Коваленко, В. В Кугач, Д.В. Лопатик, Т.А. Николаева, С.Э. Ржеусский, Э. В Руденко; дата публ. 28.02.2012.

References

1. Korzh N. A., Povoroznyuk V. V., Dedukh N. V., Zupanets I. A. *Osteoporosis: epidemiology, clinic, diagnosis, prevention and treatment.* Kharkov, Zolotye stranitsy Publ., 2002. 648 p. (in Russian).

2. Buchholz H., Meduski J., Frohne. *Composition for the treatment and/or the prevention and/or inflammatory joint diseases.* Patent no. EP 1286667 A2 : WO2001091734A2, 2003.

3. Greenstein J. P., Winitz M. *Chemistry of the Amino Acids.* Vol. 3. New York, Wiley, 1961, pp. 569–573, 647.

4. Kuvaeva Z. I., Lopatik D. V., Nikolaeva T. A., Pushkarchuk A. L. Calcium salts of glycine and L-proline. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series,* 2011, vol. 3, pp. 94–98 (in Russian).

5. Povoroznyuk V. V., Grigoryeva N. V. *Menopause and Musculoskeletal System.* Kiev, Express Publ., 2004. 512 p. (in Russian).

6. Povoroznyuk V. V., Dedukh N. V., Grigoriev N. V., Kopcanova I. V. *Experimental osteoporosis.* Kiev, 2012. 228 p. (in Russian).

7. Rzheussky S. E., Kugach V. V., Tarasyuk I. V., Sivakov A. A. Development of composition and technology of tablets aminocell for the prevention and treatment of osteoporsis. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta = Vestnik of Vitebsk State Medical University*, 2010, vol. 9, no. 3, pp. 183–190 (in Russian).

8. Kovalenko Yu. D., Kugach V. V., Lopatin D. V., Nikolaeva T. A., Rzewski S. E., Rudenko E. V. *Agent for the prevention or treatment of osteoporosis.* Patent Republic of Belarus no. 15346, 2012 (in Russian).

Информация об авторах

Лопатик Дина Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Коваленко Юрий Дмитриевич – канд. мед. наук, зав. сектором, Белорусский институт системного анализа (пр. Победителей, 7, 220004, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kovalenko@belisa.org.by

Куваева Зоя Ивановна – доктор, хим. наук, профессор, зав. отделом, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

Манчик Екатерина Александровна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aminoacid@ifoch,bas-net.by

Information about the authors

Dina V. Lopatik – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

Uryi D Kovalenko – Ph. D. (Medicine), Head of the Department, Belarusian Institute of System Analysis (7, Pobeditelei Ave., 220004, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kovalenko@belisa.org.by

Zoya I. Kuvaeva – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: extract@ifoch.bas-net.by

Ekaterina A. Manchik – Junior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aminoacid@ifoch.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 636.085.34:57.083.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-319-328

Поступила в редакцию 20.02.2018
Received 20.02.2018

И. И. Вашкевич[1], О. С. Куприенко[1], И. В. Горбачева[1], А. А. Ястребова[1], Т. В. Терентьева[1], Г. С. Корнилович[2], Л. Н. Сухенко[2], А. И. Шибеко[2], О. В. Свиридов[1]

[1]Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов, Минск, Беларусь

ИММУНОФЕРМЕНТНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛА

Аннотация. Разработан и испытан набор реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» для определения дезоксиниваленола (ДОН) в кормах для животных, пищевой продукции и продовольственном сырье методом прямого конкурентного иммуноферментного анализа в микропланшетном формате. Базовые компоненты набора представляют собой поликлональные антитела к ДОН, полученные в результате иммунизации кроликов конъюгатом ДОН с бычьим сывороточным альбумином, и конъюгат пероксидазы из корней хрена с микотоксином. Установлены технико-аналитические параметры набора и метрологические характеристики методики выполнения измерений. Набор позволяет с надлежащей точностью определять ДОН в диапазоне концентраций от 0,2 до 6,0 мг/кг, предел количественного определения исследуемого микотоксина в зерне и продуктах его переработки не превышает 0,2 мг/кг.

Ключевые слова: микотоксины, дезоксиниваленол, иммуноферментный анализ

Для цитирования. Иммуноферментная система для определения дезоксиниваленола / И. И. Вашкевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 319–328. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-319-328

I. I. Vashkevich[1], O. S. Kuprienko[1], I. V. Gorbachova[1], A. A. Yastrebova[1], T. V. Terentieva[1], G. S. Kornilovich[2], L. N. Sukhenko[2], A. I. Shibeko[2], O. V. Sviridov[1]

[1]Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Central Research Laboratory of Grain Products, Minsk, Belarus

ENZYME IMMUNOASSAY KIT FOR THE DETERMINATION OF DEOXYNIVALENOL

Abstract. A reagent kit EIA-DEOXYNIVALENOL for the determination of mycotoxin deoxynivalenol (DON) in feeds and foods by a direct competitive enzyme immunoassay using microtitration plate has been developed and tested. The basic components of the kit are polyclonal antibodies to DON, obtained as a result of immunization of rabbits with a conjugate of DON with bovine serum albumin and a conjugate of horseradish peroxidase with DON. The evaluated parameters of the kit and metrological characteristics of the technique of measurements correspond to the modern level of immunoassay development and provide the determination of DON content of agricultural products in a range of 0.2 to 6.0 mg/kg with proper accuracy and precision. The limit of quantitative determination of DON in grain and cereal foods does not exceed 0.2 mg/kg.

Keywords: mycotoxins, deoxynivalenol, enzyme immunoassay

For citation. Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Yastrebova A. A., Terentieva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. Enzyme immunoassay kit for the determination of deoxynivalenol. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no.3, pp. 319–328 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-319-328

Введение. Микотоксин дезоксиниваленол (ДОН) является метаболитом *Fusarium culmorum* и *Fusarium graminearum*. Чаще всего этот микотоксин обнаруживают в пшенице, кукурузе, ячмене и продуктах их переработки. Химически ДОН принадлежит к трихотеценам. Попадание токсинов этой группы в организм человека и животного может приводить к возникновению

микотоксикоза, являться причиной нарушения эмбрионального развития (тератогенное действие), запускать процесс некроза внутри клетки (цитотоксическое действие), подавлять активность иммунной системы (иммунодепрессивное действие), воздействовать на кроветворные органы и центральную нервную систему, вызывать лейкопению и геморраггию [1].

Присутствие ДОН в зерне и продуктах его переработки не только представляет непосредственную угрозу здоровью людей, но и наносит большой экономический ущерб сельскому хозяйству. Данный микотоксин малотоксичен для птиц благодаря особенностям их метаболизма. Наибольшую опасность токсин представляет для свиней. Поступление ДОН в организм этих животных в очень низких концентрациях вызывает отказ от корма, а в сравнительно высоких – рвоту. Вследствие этого наблюдается существенное снижение прироста живой массы [2, 3]. Быстрое разрушение ДОН в желудочно-кишечном тракте и печени животных приводит к тому, что этот токсин не накапливается в органах и тканях.

В Беларуси установлены предельные допустимые уровни содержания ДОН в кормах, продовольственном сырье и продуктах питания. Они указаны в гигиеническом нормативе «Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов» (постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21.06.2013 г. № 52), в ветеринарно-санитарных правилах обеспечения безопасности кормов, кормовых добавок и сырья для производства комбикормов (постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь от 10.02.2011 г. № 10), в технических регламентах таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» и ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна». ДОН считается одним из наименее токсичным среди трихотеценов. В зависимости от вида корма и того, для какого животного он будет использоваться, допустимый уровень микотоксина варьируется от 0,25 до 2,0 мг/кг. Количество ДОН в продовольственном сырье и продуктах питания (за исключением пищевых продуктов, предназначенных для питания беременных и кормящих женщин, детей раннего, дошкольного и школьного возраста, где содержание ДОН не допускается и должно составлять менее 0,05 мг/кг) не может превышать 0,7–1,0 мг/кг.

Относительно недорогим и в то же время чрезвычайно чувствительным и селективным методом определения ДОН является иммуноферментный анализ (ИФА). В его основе лежит специфическое взаимодействие антитела с антигеном, чем определяются высокие аналитические характеристики этого метода. Для определения ДОН предложены прямой [4, 5] и непрямой [5–8] конкурентный ИФА. Как правило, прямой ИФА по сравнению с непрямым является более удобным и менее продолжительным.

Целью настоящей работы, выполняемой в рамках Государственной научно-технической программы «Промышленные био- и нанотехнологии–2020», является создание набора реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» для определения ДОН в кормах для животных, пищевой продукции и продовольственном сырье методом прямого ИФА.

Настоящая статья является продолжением цикла работ, посвященных разработке наборов ИФА для определения микотоксинов в кормах и продуктах питания [9–12].

Материалы и методы. Чистый ДОН, имеющий статус стандарта, поступил от фирмы «Romer Labs» (Австрия), диизопропилкарбодиимид, N-гидроксисукцинимид, бычий сывороточный альбумин (БСА), детергенты и бактериостатики приобретены у фирмы «Sigma-Aldrich» (США). Разборные микропланшеты из полистирола, состоящие из двенадцати 8-луночных полосок (стрипов), производства «Greiner bio-one» (Германия). Очищенная пероксидаза из корней хрена (ПХ) получена от фирмы «ДИА-М» (РФ). Растворы хромогена 3,3′,5,5′-тетраметилбензидина (ТМБ) и субстрата (H_2O_2), а также стоп-реагент (раствор H_2SO_4) изготовлены в Институте биоорганической химии НАН Беларуси. Измельченные образцы различных зерновых культур, в которых содержание ДОН установлено с помощью набора реагентов «RIDASCREEN® FAST DON» («R-Biopharm AG», Германия) и референсный материал предоставлены ГУ «ЦНИЛхлебопродукт» (Беларусь). Продукты переработки зерна закуплены в торговой сети г. Минска.

Для детекции колориметрического сигнала в ИФА использовали прибор АИФ М/340 («Витязь», Беларусь). Спектры MALDI-TOF снимали в масс-спектрометре Microflex LRF («Bruker», Германия). Спектры ультрафиолетового поглощения растворов ДОН и его производных записывали в кювете с длиной оптического пути 1 см в приборе Cary 5000 («Agilent», США).

Конъюгаты БСА и ПХ с ДОН синтезировали с использованием 3-гемисукцината ДОН, полученного по ранее описанным методикам с некоторыми изменениями [5, 13]. 5,0 мг (17,0 мкмоль) ДОН и 10 мг (84,0 мкмоль) фенилборной кислоты растворяли в 0,2 мл сухого пиридина, перемешивали в течение 18 ч при температуре 20–25 °С. Затем добавляли 34 мг (340 мкмоль) ангидрида янтарной кислоты и 4 мг (34 мкмоль) 4-диметиламинопиридина. Перемешивали в течение 2 ч при 40 °С. Пиридин упаривали, остаток растворяли в 0,2 мл ацетона, добавляли 0,1 мл воды, 4 мкл трифторуксусной кислоты и 4 мг пентаэритрита. Перемешивали в течение 1,5 ч при 40 °С. Растворители упаривали, остаток растворяли в хлороформе и проводили хроматографию на колонке, заполненной силикагелем, элюируя смесью хлороформ–метанол. К 1,5 мг (5,1 мкмоль) выделенного 3-гемисукцината ДОН в 0,05 мл диметилформамида добавляли 0,9 мг (7,7 мкмоль) N-гидроксисукцинимида и 1,2 мкл (7,7 мкмоль) диизопропилкарбодиимида в 0,1 мл диметилформамида. Перемешивали при 4–10 °С в течение 1 ч, затем при температуре 20–25 °С в течение 2 ч. Осадок диизопропилмочевины отделяли после центрифугирования. Раствор добавляли к 0,5 мл 15 г/л раствора БСА или к 1,0 мл 4 г/л раствора ПХ в 0,1 М $NaHCO_3$. Перемешивали в течение 3 ч при 20–25 °С, затем конъюгат ДОН–БСА обессоливали на колонке с Sephadex G-25, конъюгат ДОН–ПХ очищали методом гель-хроматографии на колонке с Superose 12 (1 × 30 см). Содержание остатков микотоксина в конъюгатах определяли с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF.

Поликлональные антитела (ПАт) к ДОН получали в результате иммунизации кроликов конъюгатом ДОН–БСА. Перед каждой иммунизацией получали эмульсию иммуногена ДОН–БСА и полного адъюванта Фрейнда. Первые две инъекции проводили, используя 0,45 мг иммуногена, с интервалом в 2 недели. Затем проводили иммунизацию с использованием 0,25 мг конъюгата ДОН–БСА один раз в 3 недели. Начиная с 4 цикла, осуществляли периодический отбор проб крови из ушной вены животных. Иммунизацию продолжали в течение 6 месяцев. Полученные образцы сыворотки тестировали на наличие связывающей способности в отношении ДОН–ПХ. Титры антител определяли как рабочее разведение антисыворотки в тест-системе, включающей покрытую антикроличьими антителами твердую фазу, при связывании ДОН–ПХ в отсутствие немеченого ДОН в пределах от 2,0 до 2,3 оптических единиц колориметрического сигнала ПХ.

Микропланшетный иммуносорбент получали биоспецифической иммобилизацией ПАт к ДОН (в титре 1:20 000–1:50 000) на внутренней поверхности лунок полистирольного планшета, предварительно покрытой очищенными ПАт овцы к иммуноглобулинам класса G кролика. Стабилизацию иммобилизованных антител проводили специальным раствором, содержащим инертные для анализа белки, неорганические соли, сахара и антибактериальные добавки.

При приготовлении градуировочных проб точную концентрацию исходного раствора ДОН в ацетонитриле устанавливали спектрофотометрически, используя $\varepsilon_{217} = 6825\ М^{-1}\cdot см^{-1}$. Градуировочные пробы ДОН получали путем последовательного разведения исходного раствора ДОН буферным раствором с нейтральным значением pH. Для удобства расчетов результатов анализа сделан перевод истинных концентраций ДОН в градуировочных растворах (0; 10–300 нг/мл) в массовые концентрации (мг/кг) микотоксина в образцах путем умножения на коэффициент 20, учитывающий массу экстрагируемого образца, объем экстракта и степень его разбавления при пробоподготовке. Это позволяет при расчетах находить значение массовой концентрации ДОН в исследуемом образце сразу по градуировочному графику.

В состав готового набора «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» входят следующие компоненты: иммуносорбент, 96-луночный полистирольный планшет, 12 стрипов по 8 лунок, с иммобилизованным ПАт к ДОН, 1 планшет; градуировочные растворы ДОН, жидкие препараты, 5 флаконов, (0,7 ± 0,02) мл. Массовая концентрация ДОН в диапазоне 0; 0,2–6,0 мг/кг; конъюгат ДОН–ПХ, 21-кратный концентрат, жидкий препарат, 1 флакон, (1,0 ± 0,02) мл; раствор для разведения конъюгата, жидкий препарат, 1 флакон, (20,0 ± 0,5) мл; промывочный раствор, 10-кратный концентрат, жидкий препарат, 1 флакон (30,0 ± 0,5) мл; раствор хромогена ТМБ, жидкий препарат, 1 флакон, (0,7 ± 0,02) мл; субстратный буферный раствор, жидкий препарат, 1 флакон, (14,0 ± 0,5) мл; стоп-реагент, жидкий препарат, 1 флакон, (15,0 ± 0,5) мл.

Анализ с использованием набора «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» проводили следующим образом. Навеску (5,0 ± 0,1) г размолотого образца экстрагировали 100 мл дистиллированной воды, фильтровали и доводили pH раствора до значения 6–8. Полученный экстракт использовали

в течение последующих 2 ч для проведения ИФА. В лунки планшета для смешивания вносили по 150 мкл конъюгата ДОН–ПХ, а затем прибавляли в дубликатах по 50 мкл каждого градуировочного раствора и растворов параллельных проб каждого исследуемого образца. Немедленно после перемешивания отбирали восьмиканальным дозатором и вносили в лунки микропланшетного иммуносорбента по 100 мкл градуировочных растворов и растворов проб вместе с конъюгатом. Иммуносорбент заклеивали изолирующим листком или закрывали крышкой и инкубировали при температуре от 20 до 25 °С в течение 30 мин в термостате или на воздухе, исключая попадание света на планшет. По окончании времени инкубации удаляли растворы из всех лунок, проводили 3-кратное промывание планшета промывочным раствором порциями по 200 мкл на одно промывание каждой лунки. Далее в каждую лунку промытого иммуносорбента восьмиканальным дозатором вносили 100 мкл хромоген-субстратного раствора. Общее время внесения не превышало 2 мин. Закрытый планшет инкубировали в течение 15 мин в термостате или на воздухе способом, исключающим попадание света, при температуре от 20 до 25 °С. По истечении времени инкубации в каждую лунку планшета восьмиканальным дозатором вносили 100 мкл стоп-реагента и перемешивали растворы в лунках круговыми движениями планшета по поверхности лабораторного стола. В течение не более 15 мин после добавления стоп-реагента измеряли оптическую плотность в каждой лунке на микропланшетном фотометре при длине волны 450 нм.

Метрологические характеристики методики выполнения измерений массовой доли ДОН набором реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» получены на основании экспериментальных данных в ходе внутрилабораторных испытаний с использованием образцов зерна злаковых и зернобобовых культур (пшеница, кукуруза, горох) и продуктов их переработки (гречневая крупа, мука пшеничная, макароны). Для каждого образца проводилось четыре серии измерений, состоящих из двух результатов единичных измерений на каждом из уровней ($n = 8$). Каждая серия измерений получена при соблюдении условий повторяемости, т.е. в пределах короткого интервала времени, одним и тем же оператором с использованием одной и той же мерной посуды, одних и тех же партий реактивов (тест-систем) одного типа, одного и того же оборудования в лаборатории. Разные группы анализов получены при варьировании факторов «оператор», «время».

Результаты исследований и их обсуждение. Производное ДОН для синтеза иммуногена и пероксидазного конъюгата получали в несколько стадий по ранее предложенной схеме [5, 13]. ДОН, в котором на гидроксильные группы при С7 и С15 предварительно была поставлена защита, обрабатывали янтарным ангидридом. После снятия защитной группы образовывался 3-гемисукцинат ДОН, который присоединяли к БСА и ПХ по методу активированных эфиров через промежуточный N-гидроксисукцинимидный эфир. Таким образом получены конъюгаты ДОН-БСА и ДОН-ПХ (рис. 1). Содержание остатков ДОН в конъюгатах, определенное масс-спектрометрией MALDI-TOF, составило 16 и 1 молекул ДОН в одной молекуле БСА и ПХ соответственно.

В тест-системах для определения ДОН описано применение как поликлональных [6–8], так и моноклональных [4, 5] антител. Конъюгат ДОН–БСА использован для иммунизации кроликов с целью получения ПАт, специфичных в отношении ДОН. В наших экспериментах наблюдалось постепенное возрастание количества специфических антител в сыворотке крови иммунизированных животных. Начиная с пятого забора крови, существенно увеличилась аффинность ПАт, что проявилось в увеличении чувствительности ИФА. Однако в случае разрабатываемой

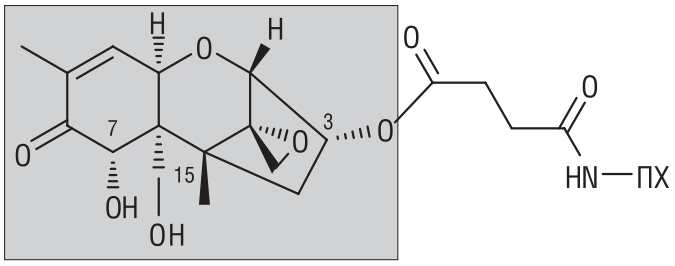


Рис. 1. Схема строения конъюгата ДОН–ПХ

Fig. 1. A scheme of DON–HRP conjugate structure

тест-системы ИФА для ДОН не было особой необходимости использовать высокоафинные антитела последних заборов, поскольку их применение привело бы к дополнительной стадии разведения исследуемых проб. Поэтому для дальнейшей работы использовали антисыворотку от четвертого забора крови у кролика № 2. Показано отсутствие кросс-реактивности (менее 0,01 %) полученных ПАт по отношению к трихоцетеновым микотоксинам (Т-2 и НТ-2) и токсинам других классов.

Иммуносорбент для определения ДОН получали путем биоспецифической иммобилизации ПАт к ДОН в подобранном разведении через аффинно-очищенные антивидовые ПАт овцы. При таком способе иммобилизации сохраняется нативная конформация специфических антител и обеспечивается их большая доступность для антигена, в качестве которого выступает ДОН в составе градуировочных растворов и подготовленных к анализу исследуемых проб, а также в конъюгате с ферментом.

Ферментный конъюгат ДОН–ПХ является обязательным компонентом иммуноаналитической системы, к стабильности которого предъявляются повышенные требования. Устойчивость буферного раствора конъюгата (21-кратный концентрат) со стабилизирующими добавками проверяли в условиях ускоренного хранения. Согласно этому методу выдерживание в течение 10 дней тестируемого раствора при температуре 37 °С примерно соответствует хранению при температуре 4 °С в течение года. В результате хранения ДОН–ПХ при повышенных температурах наблюдали некоторое уменьшение колориметрического сигнала, соответствующего связыванию конъюгата со специфическими антителами (рис. 2, *a*). В то же время характер взаимодействия конъюгата с антителами в присутствии немодифицированного ДОН остался неизменным (рис. 2, *b*). Полученные данные позволяют сделать вывод, что незначительные изменения, происходящие в ферментном конъюгате при хранении, не оказывают существенного влияния на результаты ИФА. Применение буфера для разведения конъюгата, содержащего инертные белки и детергент в качестве основных ингредиентов, позволяет поддерживать рабочий титр конъюгата на уровне 1 : 10 000 при проведении анализа.

Стабилизированные буферные растворы ДОН с точными концентрациями данного микотоксина выступают в качестве градуировочных проб и служат для построения градуировочного графика. Предписанное содержание микотоксина в них дано в терминах массовой концентрации с учетом фактора разведения при подготовке пробы из исследуемого сухого образца продукции.

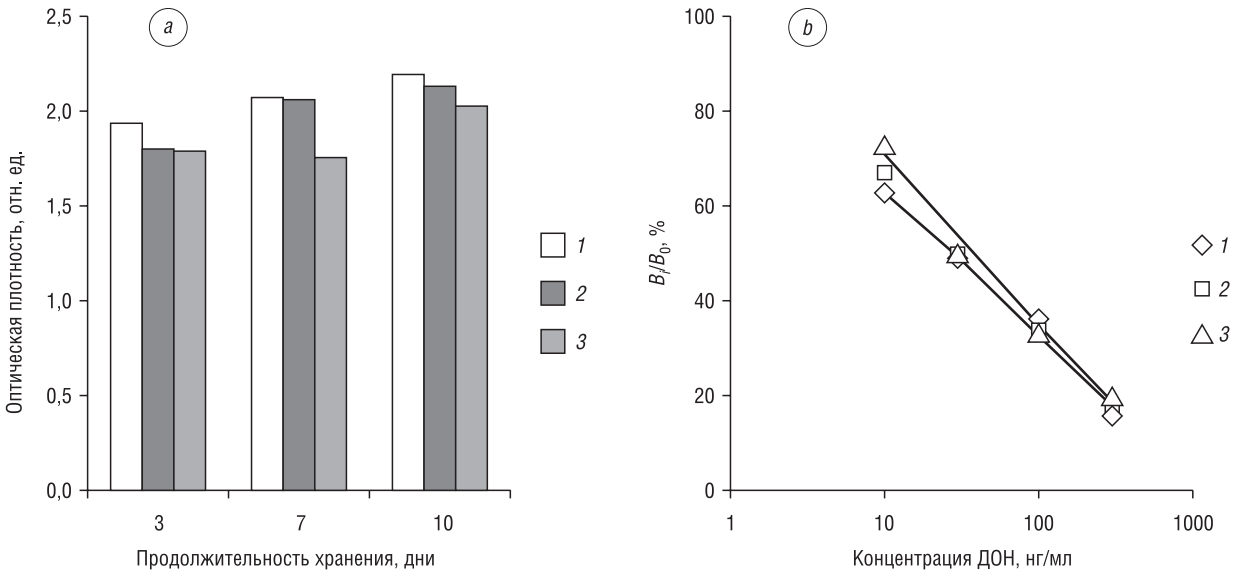


Рис. 2. Связывание конъюгата ДОН–ПХ, хранившегося в течение 3–10 дней (*a*) или 10 дней (*b*), со специфическими антителами в отсутствие (*a*) и в присутствии (*b*) немодифицированного ДОН. *1*, *2*, *3* – хранение соответственно при температурах 4, 20 и 37 °С

Fig. 2. The binding of DON-HPR conjugate stored for 3 to10 days (*a*) or 10 days (*b*) to specific antibodies in the absence (*a*) or presence (*b*) of unmodified DON. *1*, *2*, *3* – storage at temperatures of 4, 20 and 37 °C

Разработанный набор реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» основан на принципе прямого конкурентного ИФА. Микотоксин экстрагируют из размолотого образца дистиллированной водой. Для проведения анализа не требуется дополнительных стадий очистки и разведения экстракта. С целью обеспечения одинаковых условий взаимодействия с антителами конъюгата ДОН–ПХ и микотоксина в составе градуировочных и исследуемых проб используется прием предварительного смешивания этих растворов в отдельном планшете, прилагаемом к набору. Затем смесь растворов переносят в лунки планшетного иммуносорбента, где ДОН и его ферментный конъюгат конкурируют за сайты связывания специфических антител, иммобилизованных на внутренней поверхности лунок. Для удаления из лунок иммуносорбента избытка растворимых иммунореагентов используется специальный промывочный раствор. Затем вносят хромоген-субстратный раствор, который позволяет визуализировать реакцию антиген–антитело. Наблюдаемая окраска раствора в лунке становится тем интенсивнее, чем меньше концентрация ДОН в градуировочном растворе или анализируемом образце. Использование стоп-реагента позволяет остановить ферментативную реакцию и делает более удобным измерение оптической плотности растворов в лунках. Полученные значения оптической плотности в лунках, в которые вносились градуировочные растворы, используются для построения градуировочной зависимости и определения массовой концентрации ДОН в анализируемых образцах.

Обработка результатов измерений проводится с применением специально разработанного шаблона в формате Microsoft Excel. В соответствующие графы шаблона вносят полученные в условиях повторяемости результаты измерения оптической плотности градуировочных растворов и растворов исследуемых проб. Программа автоматически рассчитывает параметры связывания конъюгата ДОН–ПХ иммобилизованными антителами, строит градуировочную зависимость и находит массовую долю ДОН в образце.

Типичный градуировочный график (рис. 3) представляет собой зависимость B_i/B_0, % от натурального логарифма концентрации ДОН, где B_i – среднее значение оптической плотности для *i*-го градуировочного раствора, о.е.; B_0 – среднее значение оптической плотности для градуировочного раствора, не содержащего ДОН, о.е.

В табл. 1 приведены значения технико-аналитических параметров набора реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» по результатам независимых ИФА, которые были выполнены в ходе внутрилабораторных испытаний опытной партии набора. Полученные значения соответ-

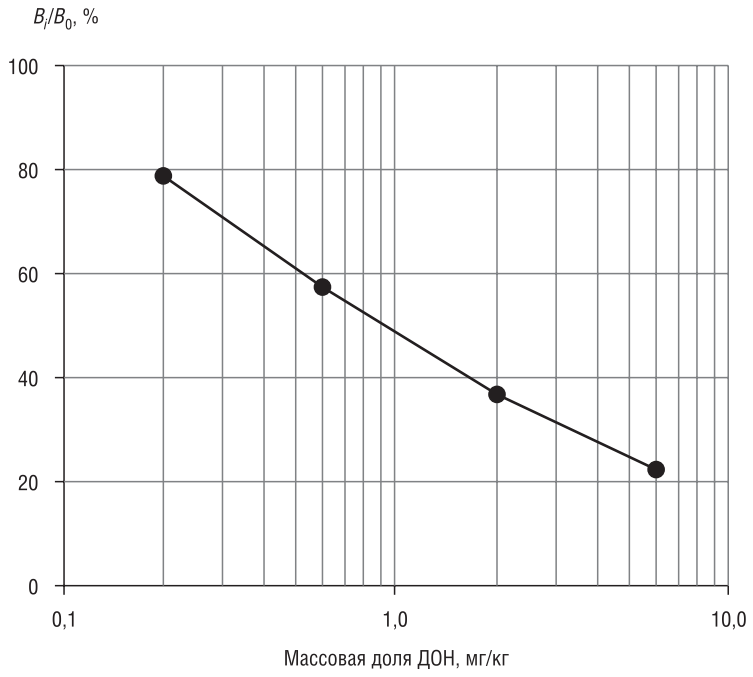


Рис. 3. Градуировочный график набора реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ»
Fig. 3. EIA-DEOXYNIVALENOL kit calibration plot

ствуют параметрам, заложенным в ТУ BY 100185129.164–2017, и общим требованиям качества иммуноанализа, что обеспечивает определение микотоксина ДОН в сельскохозяйственной продукции и продуктах питания в надлежащем диапазоне концентраций и с необходимой точностью. Измеренные значения массовой концентрации ДОН в референсных образцах пшеницы и кукурузы, естественно контаминированных микотоксинами, оказались в предписанных диапазонах.

Таблица 1. **Технико-аналитические параметры набора «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ»**

Table 1. **Technical-analytical parameters of EIA-DEOXYNIVALENOL kit**

Наименование показателя	Предписанное значение	Полученные значения[5]
Соотношение B_0, B_1, B_2, B_3, B_4 [1], о.е.	$B_0 > B_1 > B_2 > B_3 > B_4$	$B_0 > B_1 > B_2 > B_3 > B_4$
B_0, о.е.	от 1,3 до 2,7	1,58–2,2
B_4, о.е., не более	0,6	0,38–0,55
B_1/B_0, процент, не более	95	73,2–86,5
B_4/B_0, процент, не более	40	21,5–30,0
Чувствительность[2], мг/кг, не более	0,2	0,2
IC_{50} [3], мг/кг, в пределах	0,8–2,5	1,1–1,9
Коэффициент вариации (КВ)[4], процент, не более	15	8,3–13,2
Содержание ДОН (пшеница, DTS 100-03-3), мг/кг	1,5 ± 0,3	1,4–1,5
Содержание ДОН (кукуруза, МТ-С-9999I), мг/кг	1,1–1,6	1,4–1,6

[1] B_0–B_4 – средние значения оптической плотности, выраженной в оптических единицах (о.е.) в лунках, содержащих градуировочные растворы C_0–C_4 с увеличивающейся концентрацией ДОН.

[2] Чувствительность – минимальная концентрация ДОН, определяемая набором, которая рассчитана на основании значения 2 SD (удвоенного значения среднего квадратичного отклонения) от среднего арифметического значения B_0, мг/кг (в терминах массовой концентрации).

[3] IC_{50} – массовая концентрация ДОН в мг/кг, соответствующая B_{IC}/B_0 = 50 % (т.е. соответствующая половине максимальной оптической плотности в лунках).

[4] КВ – коэффициент вариации результатов определения концентрации ДОН в лунках, содержащих градуировочный раствор C_3, процент.

[5] Диапазон значений, полученных в ходе внутрилабораторных испытаний.

Образцы для проведения эксперимента по оценке метрологических показателей приготовлены путем введения добавки ДОН в виде растворов с установленной концентрацией микотоксина к исследуемым пробам продуктов на трех уровнях (табл. 2). В ходе предварительных исследований на базе ГУ «ЦНИЛхлебпродукт» установлено, что массовая доля ДОН в образцах без добавки находится ниже предела измерений МВИ.МН 2477-2006 «Методика выполнения измерения ДОН с использованием тест-системы «РИДАСКРИН ФАСТ ДОН» в зерновых, зернобобовых культурах и продуктах их переработки».

Метрологические характеристики методики выполнения измерений с помощью набора реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» определяли в соответствии с СТБ ИСО 5725-3-2002 и СТБ ИСО 5725-4-2002. Правильность измерений оценивали по степени извлечения добавленного микотоксина, которая определяется отношением обнаруженной массовой доли ДОН в пробах с добавкой к теоретически рассчитанной величине.

Для измерения предела количественного обнаружения каждый продукт исследовали в 10 параллелях, проводили идентичную пробоподготовку и по градуировочному графику определяли массовую долю ДОН. Пределы измерения для каждой исследуемой группы продуктов представляют собой рассчитанную массовую долю ДОН, эквивалентную среднему значению содержания микотоксина в холостом образце продукта плюс шесть стандартных отклонений.

Таблица 2. **Результаты оценки показателей извлечения и предела обнаружения**

Table 2. **Results of evaluation of recovery and detection limit indices**

Группа продуктов	Уровень измерений	Образец	Внесенная массовая доля добавки ДОН, мг/кг	Степень извлечения, %	Предел обнаружения, мг/кг
Зерновые культуры	1	Горох	0,31	100,8	0,19
	2	Пшеница	1,02	104,4	
	3	Кукуруза	4,55	99,5	
Продукты переработки зерновых культур	1	Макароны	0,31	104,4	0,18
	2	Мука пшеничная	1,02	95,9	
	3	Крупа гречневая	3,45	102,0	

В результате проведенных исследований показано, что степень извлечения ДОН составляет более 90 %, а предел количественного обнаружения совпадает со значением первой градуировочной пробы и равен 0,2 мг/кг.

На основании данных внутрилабораторных экспериментов установлены также показатели точности и метрологические характеристики при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ (табл. 3) методики выполнения измерений содержания ДОН в зерне и продуктах его переработки: показатель повторяемости σ_r, показатель промежуточной прецизионности $\sigma_{I(TO)}$ с изменяющимся фактором «время + оператор», предел повторяемости r, предел промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время + оператор» $r_{I(TO)}$.

Таблица 3. **Метрологические характеристики методики выполнения измерений дезоксиниваленола с использованием набора реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ»**

Table 3. **Metrological characteristics of the procedure for deoxynivalenol measurement using EIA-DEOXYNIVALENOL kit**

Диапазон измерений, мг/кг	Относительное стандартное отклонение повторяемости σ_r, %	Относительное стандартное отклонение прецизионности с изменяющимся фактором «время+оператор» $\sigma_{I(TO)}$, %	Относительное значение предела повторяемости r, %	Относительное значение предела промежуточной прецизионности с изменяющимся фактором «время+оператор» $r_{I(TO)}$, %
От 0,2 до 6,0	7,5	7,8	21	22

Заключение. Разработанный набор реагентов «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» имеет современную конструкцию, основанную на прямом конкурентном ИФА. Технический уровень и аналитические характеристики набора соответствуют требованиям, предъявляемым к современным изделиям иммуноаналитической техники. Набор может быть использован для определения ДОН в зерне и продуктах его переработки в диапазоне 0,2–6,0 мг/кг. Созданный набор не уступает лучшим импортным аналогам и может замещать их в практике контроля безопасности кормов для животных, пищевой продукции и продовольственного сырья заводскими, ветеринарными, медико-санитарными и метрологическими лабораториями. Набор «ИФА-ДЕЗОКСИНИВАЛЕНОЛ» прост в эксплуатации, позволяет быстро и с высокой достоверностью проводить исследование сельскохозяйственной продукции растительного происхождения.

Список использованных источников

1. Микотоксины, загрязняющие корма и пищевые продукты / Д. М. Мирзоев [и др.] // Кишоварз. – 2014. – №2. – С. 31–32.

2. *Ахмадышин, Р. А.* Микотоксины – контаминанты кормов / Р. А. Ахмадышин, А. В. Канарский, З. А. Канарская // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2007. – №2. – С. 88–103.

3. *Фисинин, В. И.* Свойства и токсичность дезоксиниваленола / В. И. Фисинин, П. Ф. Сурай // Животноводство России. – 2012. – №5. – С. 11–14.

4. *Maragos, C. M.* Monoclonal Antibodies for the Mycotoxins Deoxynivalenol and 3-Acetyl-Deoxynivalenol / C. M. Maragos, S. P. McCormick // Food Agric. Immunol. – 2000. – Vol. 12. – P. 181–192. https://doi.org/10.1080/09540100050140722

5. *Casale, W.L.* Enzyme-linked immunosorbent assay employing monoclonal antibody specific for deoxynivalenol (vomitoxin) and several analogs / W.L. Casale, J.J. Pestka, L.P. Hart // J. Agr. Food Chem. – 1988. – Vol. 36, № 3. – P. 663–668. https://doi.org/10.1021/jf00081a064

6. *Кононенко, Г.П.* Опыт разработки и применения иммунореагентов для анализа 12,13-эпокситрихотец-9-ен-8-онов / Г.П. Кононенко, А.А. Буркин // Иммунопатология, аллергология, инфектология. – 2009. – № 2. – С. 16.

7. An enzyme-linked immunosorbent assay for deoxynivalenol in wheat, utilizing novel hapten derivatization procedures / E.N.C. Mills [et al.] // Food Agric. Immunol. – 1990. – Vol. 2, № 3. – P. 109–118. https://doi.org/10.1080/09540109009354710

8. Deoxynivalenol in commercial beer – screening for the toxin with an indirect competitive ELISA / L. Niessen [et al.] // Mycotoxin Res. – 1993. – Vol. 9, № 2. – P. 99–109. https://doi.org/10.1007/bf03192241

9. Новый набор реагентов для иммуноферментного определения афлатоксина В1 в кормах и пищевых продуктах / И.И. Вашкевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 2.– С. 69–75.

10. Новый набор реагентов для иммуноферментного определения зеараленона в кормах и пищевых продуктах / И.И. Вашкевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4 . – С. 72–79.

11. Реагенты для иммуноферментного определения токсина Т-2 в кормах и пищевых продуктах / И.И. Вашкевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 63–71.

12. Иммуноферментный анализ фумонизинов группы В в кормах и пищевых продуктах / Л.В. Дубовская [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 180–189.

13. Synthesis of stable isotope labeled 3-acetyldeoxynivalenol / M. Bretz [et al.] // Mol. Nutr. Food Res. – 2005. – Vol. 49. – P. 1151–1153. https://doi.org/10.1002/mnfr.200500153

References

1. Mirzoev D. M., Razokov S. I., Sattorov S. S., Sulaymon H. N., Kononenko G. P., Burkin A. N. Mikotoksiny, zagryaznyayuschie korma i pischevye produkty. *Kishovarz* [Kishovarz], 2014, no. 2, pp. 31–32 (in Russian).

2. Ahmadyishin R. A., Kanarskii A. V., Kanarskaya Z. A. Mycotoxins are food contaminants. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald of Kazan Technological University*, 2007, no. 2, pp. 88–103 (in Russian).

3. Fisinin V. I., Surai P. F. Properties and toxicity of deoxynivalenol. *Zhivotnovodstvo Rossii* [Cattle breeding in Russia], 2012, no. 5, pp. 11–14 (in Russian).

4. Maragos C. M., McCormick S. P. Monoclonal Antibodies for the Mycotoxins Deoxynivalenol and 3-Acetyl-Deoxynivalenol. *Food and Agricultural. Immunology*, 2000, vol. 12, no 3 pp. 181–192. https://doi.org/10.1080/09540100050140722

5. Casale W. L., Pestka J. J., Hart L. P. Enzyme-linked immunosorbent assay employing monoclonal antibody specific for deoxynivalenol (vomitoxin) and several analogs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 1988, vol. 36, no. 3, pp. 663–668. https://doi.org/10.1021/jf00081a064

6. Kononenko G. P., Burkin A. A. Experience in the development and use of immunoreagents for the analysis of 12, 13-epoxy-thihotets-9-en-8-ones. *Immunopatologiya, allergologiya, infektologiya = Immunopathology, allergology, infectology*, 2009, no. 2, p. 16 (in Russian).

7. Mills E. N. C., Alcock S. M., Lee H. A., Morgan M. R. A. An enzyme-linked immunosorbent assay for deoxynivalenol in wheat, utilizing novel hapten derivatization procedures. *Food Agricultural. Immunology*, 1990, vol. 2, no. 3, pp. 109–118. https://doi.org/10.1080/09540109009354710

8. Niessen L., Böhm-Schrami M., Vogel H., Donhauser S. Deoxynivalenol in commercial beer – screening for the toxin with an indirect competitive ELISA. *Mycotoxin Research*, 1993, vol. 9, no. 2, pp. 99–109. https://doi.org/10.1007/bf03192241

9. Vashkevich I. I., Terentieva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. A new set of reagents for the immunosorbent assay of aflatoxin B1 in feed and food products. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2016, no. 2, pp. 69–75 (in Russian).

10. Vashkevich I. I., Terentieva T. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. A new set of reagents for the enzyme immunoassay of zearalenone in food and food. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Serie*s. 2016, no. 4, pp. 72–79 (in Russian).

11. Vashkevich I. I., Yastrebova A. A., Kuprienko O. S., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O.V. Reagents for the enzyme immunoassay for the detection of T-2 toxin in feed and food *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 3, pp. 63–71 (in Russian).

12. Dubovskaya L. V., Vashkevich I. I., Kuprienko O. S., Gorbachova I. V., Kornilovich G. S., Sukhenko L. N., Shibeko A. I., Sviridov O. V. Immunoenzymatic analysis of group B fumonisins in feed and food products. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 180–189 (in Russian).

13. Bretz M., Beyer M., Cramer B., Humpf H. U. Synthesis of stable isotope labeled 3-acetyldeoxynivalenol. *Molecuiar. Nutrion. Food Research*, 2005, vol. 49, pp. 1151–1153. https://doi.org/10.1002/mnfr.200500153

Информация об авторах

Вашкевич Ирина Игнатьевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vashkevich@iboch.by

Куприенко Ольга Сергеевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga_garbuz@iboch.by

Горбачева Ирина Владимировна – мл. науч. сотрудник, Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Ястребова Анна Андреевна – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии , Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yastrebova@iboch.by

Терентьева Татьяна Викторовна – науч. сотрудник, Институт биоорганической химии , Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Корнилович Галина Сергеевна – зам. директора по науке, Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов (222220, Минская обл., Смолевичский р-н, пос. Октябрьский, Республика Беларусь). E-mail: cnilhp@ya.ru

Сухенко Лилия Николаевна – начальник отдела, Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов (222220, Минская обл., Смолевичский р-н, пос. Октябрьский, Республика Беларусь). E-mail: cnilhp@ya.ru

Шибеко Анна Ивановна – вед. инженер-химик, Центральная научно-исследовательская лаборатория хлебопродуктов (222220, Минская обл., Смолевичский р-н, пос. Октябрьский). E-mail: cnilhp@ya.ru

Свиридов Олег Васильевич – д-р хим. наук, зав. лаб., Институт биоорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Акад. В. Ф. Купревича, 5/2, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridov@iboch.by

Information about the authors

Irina I. Vashkevich – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vashkevich@iboch.by

Olga S. Kuprienko – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga_garbuz@iboch.by

Irina V. Gorbachova – Junior Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Anna A. Yastrebova – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yastrebova@iboch.by

Tatiana V. Terentieva – Researcher, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Rhepublic of Belarus).

Galina S. Kornilovich – Deputy Director for Science, Central Research Laboratory of Grain Products (Minsk reg., Smolevichi distr., 222220, Oktyabrsky vil., Republic of Belarus). E-mail: cnilhp@ya.ru

Liliya N. Sukhenko – Head of Department, Central Research Laboratory of Grain Products (Minsk reg., Smolevichi distr., 222220, Oktyabrsky vil., Republic of Belarus). E-mail: cnilhp@ya.ru

Anna I. Shibeko – Leading Engineer-Chemist, Central Research Laboratory of Grain Products (Minsk reg., Smolevichi distr., 222220, Oktyabrsky vil., Republic of Belarus). E-mail: cnilhp@ya.ru

Oleg V. Sviridov – D. Sc. (Chemistry), Head of Laboratory, Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridov@iboch.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 541.64
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337

Поступила в редакцию 30.01.2018
Received 30.01.2018

Д. Н. Давлюд, П. Д. Воробьёв, Ю. В. Матрунчик, Е. В. Воробьёва, Н. П. Крутько

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

РАСТВОРЕНИЕ АНИОННЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

Аннотация. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии, оптической микроскопии, гель-теста и капиллярной вискозиметрии изучен процесс растворения анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах (хлориды калия и натрия) с концентрацией 3,4 моль/л. Установлено, что при увеличении содержания ионогенных групп и при переходе от растворов хлорида натрия к растворам хлорида калия скорость растворения (со)полимера увеличивается. На стадии набухания полимеров концентрация катионов низкомолекулярных электролитов выше в фазе набухшего полимера, чем в растворе, разница в содержании противоиона снижается с увеличением времени растворения. Сравнительный анализ константы Хаггинса и гидродинамических радиусов (со)полимеров акриламида показал, что возрастание взаимодействия в системе полимер–растворитель сопровождается увеличением размеров макромолекулярных клубков. Сегмент Куна макромолекул полимеров выше в солевом растворе хлорида натрия, чем хлорида калия и увеличивается с уменьшением содержания ионогенных групп.

Ключевые слова: полиакриламид, (со)полимер, раствор, набухание, гель, солевой раствор, вязкость, макромолекула, сегмент Куна, константа Хаггинса

Для цитирования. Растворение анионных (со)полимеров акриламида в водно-солевых средах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 329–337. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337

D. N. Davlyud, P. D. Vorobiev, Yu. V. Matrunchik, E. V. Vorobieva, N. P. Krutko

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ACRYLAMIDE (CO)POLYMERS DISSOLUTION IN WATER-SALINE SOLUTIONS

Abstract. Dissolution of acrylamide anionic (co)polymers in saline solutions (potassium and sodium chlorides) with concentration of 3.4 mol/l was studied by atomic absorption spectroscopy, optical microscopy, gel-test and capillary viscosimetry. It has been established that with increasing in the content of ionogenic groups and the transition from sodium chloride to potassium chloride solutions the dissolution rate of (co)polymer increases. The concentration of cations of low molecular weight electrolytes is higher in the swollen polymer phase than in the solution in the swelling stage of polymers, the difference in the counter ion content decreases with increasing dissolution time. Comparative analysis of the Huggins constant and the hydrodynamic radii of acrylamide (co)polymers has showed that increase in the interaction in polymer-solvent system is accompanied by the increase in size of macromolecular coils. The Kuhn segment of polymer macromolecules is higher in sodium chloride solutions than in potassium chloride solutions and increases with the decrease in ionogenic group content.

Keywords: polyacrylamide, (co)polymer, solution, swelling, gel, saline solution, viscosity, macromolecule, Kuhn segment, Huggins constant

For citation. Davlyud D. N., Vorobiev P. D., Matrunchik Yu. V., Vorobieva E. V., Krutko N. P. Acrylamide (co)polymers dissolution in water-saline solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no.3, pp. 329–337 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337

Введение. Исследования растворения полимеров и поведения макромолекул в растворах важны не только для определения их молекулярных характеристик, но имеют самостоятельное значение, так как многие полимеры находят применение в растворенном виде. Растворы полиакриламида и (со)полимеров акриламида используют в процессах флокуляции дисперсий различной природы, в том числе солевых [1, 2]. Вопросы растворения и особенности конформационного поведения полимерных флокулянтов в солевых растворах и дисперсных системах с высокой концентрацией солей мало изучены и представляют значительный научный и практический интерес.

Начальной стадией растворения любого полимера является набухание – процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы, объема полимера и изменением конформации его макромолекул. Набухание обусловлено большой разницей в размерах и, следовательно, в скоростях диффузии молекул полимера и низкомолекулярного растворителя, а также сильным межмолекулярным взаимодействием в макромолекулах полимера.

В системе «полимер–растворитель» осмотические силы приводят к диффузии растворителя внутрь полимерного клубка, а упругие силы препятствуют диффузии сегментов макромолекул в объем раствора, не занятый полимером [3–5]. Осмотические силы существенно зависят от свободной энергии взаимодействия полимер–растворитель: чем она больше, тем больше растворителя проникает внутрь полимерного клубка. Другими словами, улучшение качества растворителя способствует набуханию и приводит к увеличению размеров макромолекулярного клубка.

В настоящее время существует две наиболее известные теории – Гильдебранда–Скетчарда и Флори–Хаггинса, позволяющие оценить растворяющую способность растворителя и степень взаимодействия между растворителем и растворенным веществом [6]. Теория Флори–Хаггинса применяется в основном при исследовании полимерных систем для оценки термодинамического сродства полимера и растворителя с помощью одноименной константы, которую определяют экспериментально для каждой пары растворитель–полимер.

Теория Гильдебранда–Скетчарда [6, 7] учитывает химическое строение растворителя и растворенного вещества и позволяет прогнозировать растворимость полимера в данном растворителе. При растворении полимера должны быть разорваны связи между однородными молекулами и образованы новые связи между макромолекулами полимера и молекулами растворителя. Согласно данной теории, растворение происходит при любых соотношениях компонентов, если молярная энтальпия смешения ΔH близка к нулю:

$$\Delta H_{см} = V_{см}(\delta_р - \delta_п)^2 v_р v_п, \quad (1)$$

где $\Delta H_{см}$ – теплота смешения; $v_р$ и $v_п$ – объемные доли растворителя и полимера в растворе; $\delta_р$ и $\delta_п$ – параметры растворимости растворителя и полимера.

Из уравнения (1) следует, что чем ближе значения параметров растворимости, тем лучше происходит смешение компонентов. Квадрат разности параметров растворимости называется параметром совместимости, указывающим на сродство смешиваемых компонентов.

Образование термодинамически устойчивой гомогенной системы происходит в тех случаях, когда растворение сопровождается уменьшением свободной энергии системы $\Delta G_{см}$. Особенностью систем, содержащих полимер, является большой вклад энтропийного фактора. Учитывая второй закон термодинамики и принимая во внимание (1), наилучшим растворителем для данного полимера будет растворитель с наиболее близким параметром растворимости, т.е. $\delta_р \approx \delta_п$, тогда $\Delta H_{см} \rightarrow 0$ [6, 7]. Несмотря на большое количество литературных данных, посвященных исследованию водных растворов полимеров с добавлением низкомолекулярных электролитов, сведений о набухании и растворении полимеров в солевых растворах практически нет. Результаты исследований в данном направлении позволят расширить представления о механизме растворения полимеров и их поведении в солевых средах.

Цель настоящей работы – исследование процесса растворения анионных акриламидных (со)полимеров в растворах хлоридов калия и натрия.

Экспериментальная часть. В работе использовали анионные сополимеры акриламида с акриловой кислотой молекулярной массой $1{,}4 \cdot 10^7$ D, содержащие 20 и 40 мол.% ионогенного

компонента соответственно, обозначенные как CA_{20} и CA_{40}. Растворы полимеров (концентрация 0,5 мас.%) готовили с использованием водного раствора хлоридов калия (KCl) и натрия (NaCl) с концентрацией соли 3,4 моль/л. Навеску полимера помещали в солевой раствор при перемешивании, затем через определенные промежутки времени отделяли раствор от геля и определяли массу гелевой фракции (m_g).

Отделенный от геля раствор полимера анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA 300 (AnalytikJena) на содержание катионов калия и натрия.

Вязкость растворов полимеров измеряли в стеклянном вискозиметре Оствальда–Пинкевича (d = 1,5 мм) при $T = 25 \pm 0{,}2$ °C, с точностью до 0,2 с. По экспериментальным данным рассчитывали относительную, удельную, приведенную вязкость, определяли характеристическую вязкость [η], по формуле (2) – константу Хаггинса (K_X), по формуле (3) – гидродинамический радиус макромолекул полимеров (R_h), принимая допущение, что макромолекулы в растворе движутся независимо друг от друга [8–10]:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_X [\eta]^2 C, \tag{2}$$

где K_X – константа Хаггинса; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; C – концентрация полимера (г/дм^3); [η] – характеристическая вязкость.

$$R_h = \left(\frac{3[\eta]M}{10\pi N_A} \right)^{\frac{1}{3}}, \tag{3}$$

где R_h – гидродинамический радиус, м; π – математическая константа, выражающая отношение длины окружности к длине ее диаметра; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро, моль$^{-1}$; [η] – характеристическая вязкость.

Сегмент Куна рассчитывали по формуле:

$$L_c = \frac{0{,}33\mu}{b\Phi \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right)} \cdot \frac{[\eta]}{V_k^{1/3}}, \tag{4}$$

где μ – молярная масса мономерного звена (со)полимера акриламида; $b = 1{,}54 \cdot 10^{-10}$ – длина связи C—C в основной цепи макромолекулы, м; φ = 109° – валентный угол между ковалентными связями основной цепи; [η] – характеристическая вязкость; V_k – объем макромолекулярного клубка [11].

В работе для наблюдения за изменением размера и формы частиц полимера в процессе набухания использовали микроскоп МБС-10 с видеокамерой и компьютером со специальным программным обеспечением. Частицу полимера помещали на предметное стекло, добавляли растворитель (0,625 мл) и фиксировали на микроскопе ее состояние через определенные интервалы времени. Параметры растворимости растворителя ($\delta_р$) и полимеров ($\delta_п$) для водно-солевых растворов хлоридов калия и натрия с концентрацией 3,4 моль/л рассчитывали, используя данные [6].

Результаты исследований и их обсуждение. Взаимодействие полимера с растворителем начинается с набухания. Набухание – осмотический процесс, при котором происходит диффузия молекул растворителя в частицы полимера. Макромолекулы полимеров ввиду больших размеров малоподвижны. Молекулы растворителя проникают внутрь частиц, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, затем длинные полимерные цепи. Когда связи между макромолекулами становятся меньше осмотических сил, макромолекулы диффундируют в растворитель и набухание переходит в растворение. Результаты, полученные нами методом оптической микроскопии, показали, что последовательность стадий изменения состояния и формы частиц порошкообразного полимера после контакта с растворителем мало зависит от типа полимера (неионогенный полиакриламид или полиэлектролит с различным содержанием ионогенных групп CA_{20}, CA_{40}) и состава растворителя (вода, раствор хлорида калия или натрия с концентрацией 3,4 моль/л) [12].

На рис. 1 (фотографии для системы CA_{20}– раствор хлорида калия) условно процесс набухания разделен на четыре стадии. Первая стадия (рис. 1, *a*): система гетерогенная, двухфазная, состоящая из фаз низкомолекулярной жидкости (Ф1) и чистого полимера (Ф2). На второй стадии (рис. 1, *b*) в результате диффузии растворителя в полимер происходит сольватация макромолекул. Система остается гетерофазной. Одна фаза – раствор низкомолекулярного компонента в высокомолекулярном компоненте (набухший полимер или студень) (Ф1 в Ф2); другая фаза – чистая низкомолекулярная жидкость (Ф1). На третьей стадии набухания (рис. 1, *c*) система также расслоена на две фазы: одна фаза – набухший полимер (Ф1 в Ф2); другая фаза – раствор полимера в низкомолекулярной жидкости (Ф2 в Ф1). Четвертая стадия (рис. 1, *d*) отвечает полному растворению полимера, т.е. превращению гетерогенной двухфазной системы в гомогенную (Ф1–Ф2).

Результаты исследований показали, что интервал времени, необходимый для перехода системы полимер–растворитель от первой до четвертой стадии, зависит от природы растворителя и химического строения полимера и составляет для систем CA_{40}–KCl – 15,2 мин; CA_{40}–NaCl – 18,2; CA_{20}–KCl –17,5; CA_{20}–NaCl – 21,0 мин. Таким образом, скорость растворения полиэлектролитов увеличивается при переходе от NaCl к KCl и с увеличением содержания ионогенных групп полимера.

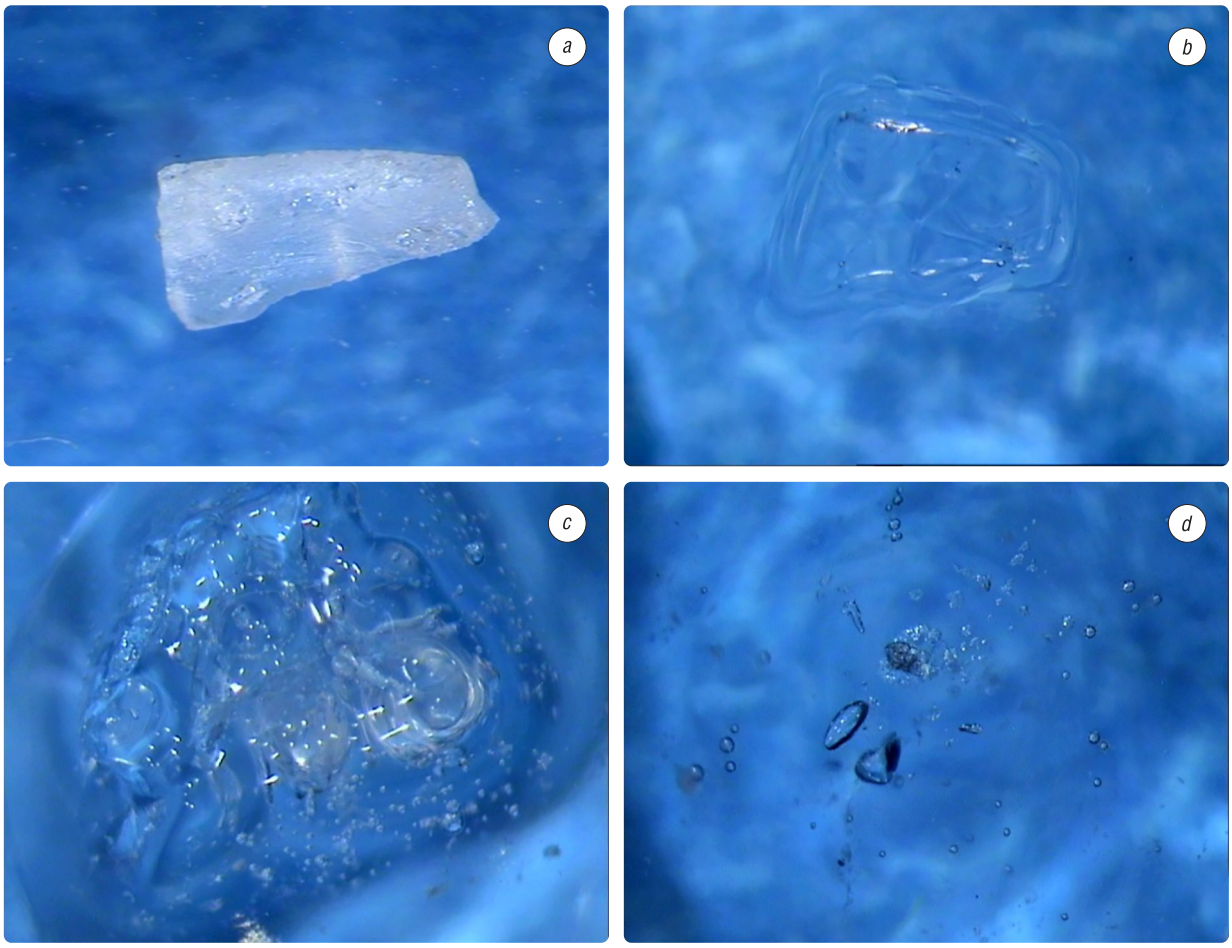


Рис. 1. Набухание CA_{20} в растворе хлорида калия (3,4 моль/л)
Fig. 1. Swelling of CA_{20} in potassium chloride solution (3,4 mol/l)

Набухание полимера в воде обусловлено сольватацией макромолекул полимера молекулами растворителя на первом этапе и распределением жидкости в полимере – на втором. Самопроизвольное распределение жидкости можно объяснить осмосом, когда роль мембраны выполняет набухший полимер. В набухших полимерах (студнях) растворитель–вода существует в двух основных формах: связанная – гидратационная вода; свободная вода. Количество связанной воды в набухшем полимере зависит от его гидрофильности.

Как видно из рис. 2 и 3, после растворения в течение 30 мин масса гелевой фракции в растворах хлорида натрия (3,4 моль/л) составляет 4–5 %, в растворах хлорида калия (3,4 моль/л) 3–4 % от общей массы раствора, при увеличении времени растворения до 90 мин содержание гелевой фракции сокращается вдвое. Вследствие более высокой энергии гидратации полиэлектролиты растворяются быстрее, чем сравнимые по молекулярной массе неионогенные полимеры. Ионизированные фрагменты макромолекул полиэлектролита отталкиваются друг от друга, что способствует разворачиванию макромолекулярного клубка, поэтому в начале растворения в растворе хлорида натрия m_g CA_{40} в 1,2 раза меньше, чем CA_{20} (рис. 2, 3). При увеличении времени растворения до 4 ч масса гелевой фракции CA_{40} уменьшается до 0,6 г и становится в 3 раза меньше по сравнению с m_g CA_{20} в аналогичном растворителе.

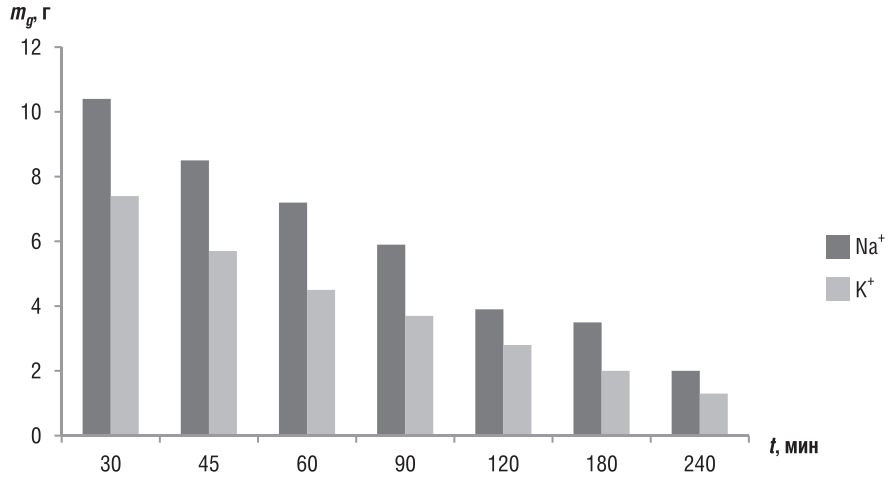


Рис. 2. Количество гелевой фракции CA_{20} в зависимости от времени растворения полимера

Fig. 2. CA_{20} gel fraction amount versus time of polymer dissolution

Растворение полимеров в солевых растворах имеет ряд особенностей, связанных со структурой, отличающейся от структуры чистой воды. Положительно гидратированные ионы притягивают свободные молекулы воды, уменьшая их активность, чем укрепляют и структурируют водную сетку. Время жизни молекулы воды в гидратной оболочке отрицательно гидратированных ионов меньше, чем в объеме раствора, такие ионы разрушают водную сетку, снижая структурированность воды. Катионы натрия и калия имеют различные значения ионного радиуса 0,098 и 0,148 нм соответственно, плотность заряда выше в случае Na^+. Ион калия имеет больший ионный радиус и меньшую плотность заряда, что ослабляет притяжение диполей воды к катиону.

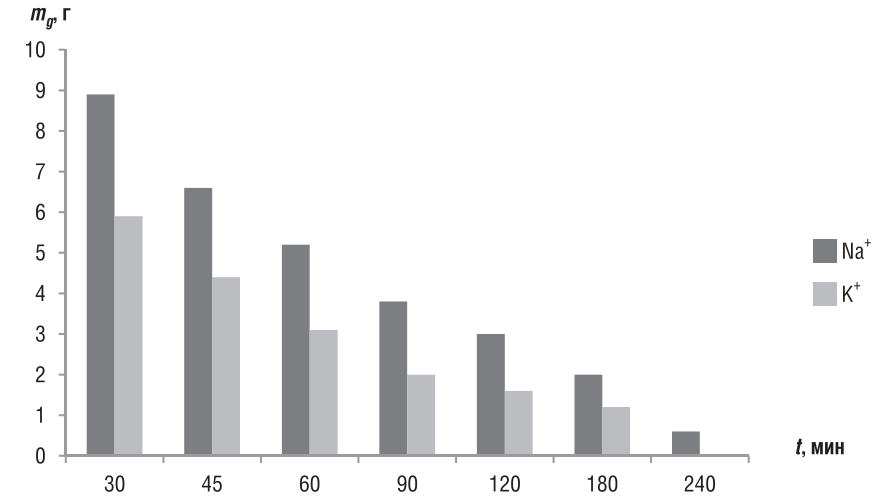


Рис. 3. Количество гелевой фракции CA_{40} в зависимости от времени растворения полимера

Fig. 3. CA_{40} gel fraction amount versus time of polymer dissolution

Обращает внимание значительная разница содержания гелевых фракций в растворах хлоридов калия и натрия. После растворения в течение 30 мин масса гелевой фракции в растворе хлорида калия в 1,4 и 1,5 раза ниже, чем в растворе хлорида натрия для CA_{20} и CA_{40} соответственно. После растворения в течение 240 мин в растворе полимера CA_{40} в KCl гелевая фракция отсутствует. Набухание полимеров зависит от двух основных факторов: вязкости растворителя и свойств ионов низкомолекулярного электролита [13]. Известно [14], что отрицательная гидратация калия приводит к увеличению подвижности молекул воды в растворах по сравнению с чистой водой, что, вероятно, увеличивает скорость диффузии молекул воды в аморфную полимерную гранулу и объясняет более низкое содержание гелевой фракции в растворах хлорида калия (рис. 2, 3).

Кроме того, вязкость раствора хлорида калия в 1,2 раза ниже вязкости раствора хлорида натрия с той же концентрацией, что способствует распределению растворителя KCl в полимере [13]. Этим можно объяснить увеличение скорости растворения полиэлектролитов, подтверждаемое уменьшением массы гелевой фракции, при переходе от NaCl к KCl и с увеличением содержания ионогенных групп в макромолекулах полимеров.

При распределении противоионов (Na^+ и K^+) относительно полиэлектролитного клубка можно выделить три зоны: зона равномерного распределения противоионов в объеме раствора, диффузный слой – зона повышенной концентрации противоионов вокруг клубка и непосредственно клубок с конденсированными противоионами. После растворения в течение 30 мин в гелевой фракции содержится около 20 % нерастворенного (со)полимера, поэтому на начальной стадии процесса растворения концентрация катионов солей в объеме раствора ниже, чем в гелевой фракции. По мере растворения полимера распределения макромолекул в толще раствора значения концентрации катионов в гелевой фракции и в растворе выравниваются. В системе с NaCl это происходит в течение 180 и 120 мин, в системе с KCl – 120 и 90 мин для CA_{20} и CA_{40} соответственно (табл. 1).

Таблица 1. **Распределение катионов солей при растворении анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах хлоридов натрия и калия (3,4 моль/л)**

Table 1. **The distribution of salts cations during acrylamide anionic (co)polymers dissolution in salt solutions of sodium and potassium chlorides (3.4 mol/l)**

Время растворения, мин	Растворение в NaCl		Растворение в KCl	
	в гелевой фракции	в растворе	в гелевой фракции	в растворе
	Na^+, г/л	Na^+, г/л	K^+, г/л	K^+, г/л
CA_{20}				
30	124,7	74,5	164,8	131,2
45	120,3	76,1	156,1	131,8
60	114,8	76,6	147,9	132,1
90	108,3	77,3	141,9	132,3
120	90,6	77,7	133,1	133,1
180	78,4	78,4	133,1	133,1
240	78,4	78,4	133,1	133,1
CA_{40}				
30	119,1	76,1	159,7	131,7
45	107,2	77,1	154,7	131,9
60	105,9	77,3	135,1	132,6
90	103,5	77,5	133,1	133,1
120	78,4	77,9	133,1	133,1
180	78,4	78,4	133,1	133,1
240	78,4	78,4	133,1	133,1

Более высокая концентрация катионов в гелевой фракции на первых этапах растворения акриламидных (со)полимеров в солевых растворах свидетельствует о специфическом взаимодействии катионов и макроиона, которое способствует растворению полимера. Известно [15], что увеличение концентрации низкомолекулярного электролита приводит к возрастанию степени набухания сшитого акриламидного (со)полимера.

Результаты наших экспериментов показали, что при растворении полимера, переходе макромолекул в раствор разница между содержанием ионов Na^+ и K^+ в растворе и в гелевой фазе уменьшается, таким образом, возрастает участие гидратационной воды в растворении полимера. При увеличении времени растворения и по мере приближения системы к истинному раствору характер гидратации катиона соли влияет на конфрормационное состояние макромолекул полимеров.

С целью изучения конформационных превращений полимерной макромолекулы были проведены вискозиметрические исследования. В эксперименте использовали растворы полимеров, время приготовления которых составляло более 24 ч (гелевая фракция отсутствовала). Значения сегмента Куна и константы

Хаггинса рассчитаны для концентрации полимера в растворе 0,7 г/л, при которой раствор полимера является разбавленным и молекулы движутся трансляционно.

Приведенные в табл. 2 вискозиметрические свойства водно-солевых растворов (концентрация соли 3,4 моль/л) анионных (со)полимеров акриламида – константа Хаггинса (K_X), гидродинамический радиус (R_h) – характеризуют поведение изолированных макромолекул в растворе и интенсивность взаимодействия в системе полимер–растворитель. Чем ниже значения константы Хаггинса, тем лучше растворитель. В хорошем растворителе макромолекулярный клубок набухает, характеристическая вязкость и R_h увеличиваются [10].

Таблица 2. **Вискозиметрические характеристики водно-солевых растворов (концентрация соли 3,4 моль/л) анионных (со)полимеров акриламида**

Table 2. **Viscosimetric characteristics of water-salt solutions (salt concentration 3.4 mol/l) of acrylamide anionic (co)polymers**

Растворитель	l, нм	K_X	R_h, нм
CA_{20}			
KCl	3,20	0,49	121,51
NaCl	4,63	0,21	141,94
CA_{40}			
KCl	2,97	0,93	115,23
NaCl	3,18	0,84	120,01

Из табл. 2 видно, что в растворах хлорида натрия K_X сополимеров ниже, чем в растворах KCl, что свидетельствует о более активном взаимодействии растворителя NaCl с макромолекулами. Более интенсивное взаимодействие полимера с растворителем приводит к разворачиванию полимерного клубка, что отражает увеличение показателей гидродинамического радиуса акриламидных (со)полимеров в растворах хлорида натрия по сравнению с растворами KCl. Можно предположить, что на первой стадии растворения «структуроразрушающие» (в отношении воды) свойства катиона калия способствуют более быстрому растворению полимера, а «структурообразующие» свойства натрия затормаживают процесс растворения полимера. На второй стадии растворения при изменении конформационного состояния полимерной молекулы присутствие в растворе положительно гидратированных катионов натрия приводит к образованию более развернутых конформаций макромолекул.

Сегмент Куна характеризует подвижность звеньев полимерной цепи, полимеры с данным показателем менее 10 нм являются гибкоцепными [6]. Как следует из табл. 2, макромолекулы сополимеров в растворах хлоридов натрия и калия можно отнести к гибкоцепным полимерам. Уменьшение K_X полимера CA_{20} при переходе от KCl к NaCl в 2 раза характеризует повышение интенсивности взаимодействия полимера с растворителем, сопровождается увеличением сегмента Куна в 1,5 раза. Увеличение жесткости макромолекулы происходит за счет «укрепления» гидратной оболочки макромолекулы гидратированными катионами соли. В случае CA_{40} разница показателей для растворителей KCl и NaCl меньше, что свидетельствует о вкладе участия катионов солей во взаимодействии с ионогенными группами полимера.

Согласно рассчитанным параметрам растворимости исследуемых полимеров ($\delta_п(CA_{20})$ = 15,51 (кал/см^3)^{0,5}, $\delta_п(CA_{40})$ = 15,03 (кал/см^3)^{0,5}) и растворителей ($\delta_р$(NaCl) = 25,16 (кал/см^3)^{0,5}, $\delta_р$(KCl) = 24,15 (кал/см^3)^{0,5}), с увеличением содержания анионных групп в (со)полимерах разница между $\delta_п$ и $\delta_р$ возрастает, следовательно, растворимость в солевых растворах должна снижаться. В растворах хлорида калия растворимость полимеров должна быть выше, чем в растворах хлорида натрия.

По результатам эксперимента в растворах хлорида калия (со)полимеры растворяются лучше, чем в растворах хлорида натрия (см. рис. 1, 2 и табл. 1). Однако увеличение содержания анионных групп приводит к повышению растворимости, что противоречит теоретически рассчитанным данным. Результаты вискозиметрических исследований показали, что взаимодействие полимера с растворителем выше в растворах хлорида натрия, чем в растворах хлорида калия (константы Хаггинса, табл. 2). Более интенсивное взаимодействие в системе полимер–растворитель способствует образованию более рыхлых и развернутых клубков.

Как обсуждалось выше, в качестве параметра растворимости используется показатель плотности энергии когезии, характеризующий количество энергии, необходимое для преодоления межмолекулярного взаимодействия в единице объема вещества [2]. Межмолекулярное взаимодействие осуществляется за счет различных связей в основном трех типов: дисперсионных, полярных, обусловленных наличием диполей, и водородных, которые способны образовывать группы, являющиеся акцепторами протона, например, гидроксильные, карбоксильные, амидные и др.

Для того чтобы предсказать растворимость в таких случаях, необходимо учитывать каждый вид взаимодействия. Отличие расчетных данных и экспериментальных результатов можно объяснить вкладом взаимодействия ионогенных гидрофильных групп полиэлектролитов, которое существенно влияет на скорость растворения.

Заключение. По результатам гель-теста, оптической микроскопии, атомно-абсорбционной спектроскопии установлено, что анионные (со)полимеры акриламида растворяются в солевых растворах хлоридов натрия и калия (3,4 моль/л) в течение 4 ч. Скорость растворения (со)полимеров повышается с увеличением ионогенных групп и при переходе от растворов хлорида натрия к растворам хлорида калия. Показано, что на стадии набухания концентрация катионов низкомолекулярных электролитов выше в фазе набухшего полимера, чем в растворе, разница в содержании натрия выше, чем калия. Сегмент Куна макромолекул полимеров выше в солевом растворе хлорида натрия, чем хлорида калия и увеличивается с уменьшением содержания ионогенных групп.

Список использованных источников

1. *Куренков, В. Ф.* Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 7. – С. 57–63.

2. *Owen, A. T.* The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions / A. T. Owen, P. D. Fawell, J. D. Swift // International Journal of Mineral Processing. – 2007. – Vol. 84. – P. 3–14. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.05.003

3. *Narasimhan, B.* Mathematical models describing polymer dissolution: consequences for drug delivery / B. Narasimhan // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2001. – Vol. 48 (2/3). – P. 195–210. https://doi.org/10.1016/s0169–409x(01)00117-x

4. *Narasimhan, B.* Dissolution of amorphous and semicrystalline polymers: mechanisms and novel applications / B. Narasimhan, Sk. Mallapragada // Recent Res. Dev. Macromol. Res. – 1998. – Vol. 3 (Part 2). – P. 311–335.

5. *Тагер, А. А.* Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.

6. *Геллер, Б. Э.* Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.

7. *Неверов, А. С.* Принципы подбора смесевых растворителей полимеров / А. С. Неверов, Л. В. Самусева, Ж. Н. Громыко, Д. А. Власенко // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 10–17.

8. *Armstrong, J. K.* The Hydrodynamic Radii of Macromolecules and Their Effects on Red Blood Cell Aggregation / J. K. Armstrong, R. B. Wenby, H. J. Meiselman, T. C. Fisher // Biophysical Journal. – 2004. – Vol. 87. № 6 – P. 4259–4270. https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047746

9. Особенности поведения (со)полимеров акриламида в солевых растворах / Д. Н. Давлюд [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 4. – С. 69–76.

10. *Шуляк, И. В.* Реологические свойства водных растворов полиэтиленгликолей различной молекулярной массы / И. В. Шуляк, Е. И. Грушова А. М. Сменченко // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 3. – С. 485–488.

11. *Манжай, В. Н.* Новые возможности турбореометрического метода исследования разбавленных растворов полимеров / В. Н. Манжай, Н. Л. Климова // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. – 2006. – Т. 309, № 6. – С. 85–87.

12. *Ribar, T.* FTIR imaging of polymer dissolution. 2. Solvent / nonsolvent mixtures / T. Ribar, J. L. Koening R. Bhargava // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34. № 23 – P. 8340–8346. https://doi.org/10.1021/ma011152x

13. *Кавалерская, Н. Е.* Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов / Н. Е. Кавалерская, Н. Б. Ферапонтов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 3. – С. 433–440.

14. *Бутырская, Е. В.* Сравнительный анализ гидратных оболочек катионов лития и калия / Е. В. Бутырская, В. А. Шапошник, А. М. Бутырский // Вестник ВГУ. Серия : Химия. Биология. Фармация. – 2004. – № 2. – С. 25–27.

15. *Hooper, H. H.* Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels / H. H. Hooper, John P. Baker, Harvey W. Blanch, John M. Prausnitz // Macromolecules. – 1990. – Vol. 23. № 4. – P. 1096–1104. https://doi.org/10.1021/ma00206a031

References

1. Kurenkov V. F. Polyacrylamide flocculants. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal], 1997, no 7, pp. 57–63 (in Russian).

2. Owen A. T., Fawell P. D., Swift J. D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions. *International Journal of Mineral Processing,* 2007, Vol. 84, pp. 3–14. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.05.003

3. Narasimhan B. Mathematical models describing polymer dissolution: consequences for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2001, Vol. 48 (2–3), pp. 195–210. https://doi.org/10.1016/s0169-409x(01)00117-x

4. Narasimhan B., Mallapragada Sk. Dissolution of amorphous and semicrystalline polymers: mechanisms and novel applications. *Recent Research Development Macromolecular Research*, 1998, vol. 3 (Part 2), pp. 311–335.

5. Tager A. A. *Physicochemistry of polymers.* Moscow, Nauchnyi mir Publ., 2007. 573 p. (in Russian).

6. Geller B. Je.,Geller A. A., Chirtulov V. G. *Practical guidance on the physicochemistry of fiber-forming polymers*. Moscow, Chemistry Publ., 1996, 432 p. (in Russian).

7. Neverov A. S., Samuseva L. V., Gromyko Zh. N., Vlasenko D. A. Principles of selection of mixed solvents of polymers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, vol. 3, pp. 10–17 (in Russian).

8. Armstrong J. K., Wenby R. B., Meiselman H. J., Fisher T. C. The Hydrodynamic Radii of Macromolecules and Their Effects on Red blood Cell Aggregation. *Biophysical Journal*, 2004, vol. 87, no 6, pp. 4259–4270. https://doi.org/10.1529/biophysj.104.047746

9. Davlyud D. N., Vorob'eva E. V., Laevskaya E. V., Krut'ko N. P. , Vorob'ev P. D., Cherednichenko D. V. Rheological properties and concentration cross-overs of polyacrylamide and anionic (co)polymers of acrilamide in aqueous-salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus,* 2017, vol. 61, no. 4, pp. 69–76 (in Russian).

10. Shulyak I. V., Grushova E. I. Semenchenko A. M. Rheological properties of aqueous solutions of polyethylene glycols with various molecular weights. *Russian Journal of Physical Chemistry A ,* 2011, vol. 85, no 3, pp. 419–422. https://doi.org/10.1134/s0036024411030265

11. Manzhai V. N., Klimova N. L. New opossibilities of turbo-rheometric investigation method of polymer diluted solutions. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering,* vol. 309, no. 6, pp. 85–87 (in Russian).

12. Ribar T., Koening J. L., Bhargava R. FTIR Imaging of Polymer Dissolution. 2. Solvent / Nonsolvent Mixtures. *Macromolecules*, 2001, Vol. 34, no 23 pp. 8340–8346. https://doi.org/10.1021/ma011152x

13. Kavalerskaya N. E., Ferapontov N. B. The behavior of cross-linked polyacrylamide in solutions of low-molecular electrolytes. *Sorbcionnye i Khromatograficheskie Processy = Sorption and Chromatographic Processes*, 2009, vol. 9, no 3, pp. 433–440 (in Russian).

14. Butyrskaya E. V., Shaposhnik A. M. Comparative analysis of hydration shells of lithium and potassium cations. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya. Biologiya. Farmatsiya = Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2004, no 2, pp. 25–27 (in Russian).

15. Hooper H. H., Baker J. P. , Blanch H. W., Prausnitz J. M. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels. *Macromolecules*, 1990, vol. 23, no 4, pp. 1096–1104. https://doi.org/10.1021/ma00206a031

Информация об авторах

Давлюд Дарья Николаевна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: davlud.d@tut.by

Воробьёва Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. полимерсодержащих дисперсных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, профессор, ген. директор гос. науч.-производ. объединения «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Воробьев Павел Дмитриевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, РеспубликаБеларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Матрунчик Юлия Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yuliya.M @tut.by

Information about the authors

Daria N. Davlyud – Junior researcher, Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: davlud.d@tut.by

Elena V. Vorobieva – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Nikolay P. Krutko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General, State Research and Production Association "Chemical Products and Technologies (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Pavel D. Vorobiev – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Yuliya V. Matrunchik – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Polymer-Containing Disperse Systems, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya.M @tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ГЕАХІМІЯ

GEOCHEMISTRY

УДК: 504.53.054; 504.056:574; 502.58:574
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-338-348

Поступила в редакцию 06.02.2018
Received 06.02.2018

Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, М. В. Попеня, Е. В. Войникова

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ПОЧВЫ НА СОДЕРЖАНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА И УРАНА В ПОДВИЖНЫХ ФОРМАХ

Аннотация. Установлено содержание Cd, Pb, U в подвижной форме ($Me_{подв}$) в образцах почвы заданной влажности после их выдерживания при температуре –18, +15 и +30 °С. Отмечено повышение содержания $Me_{подв}$ после замораживания переувлажненной почвы. По мере увеличения почвенной влажности содержание $Pb_{подв}$ возрастало при влажности почвы в диапазоне 5,5–140 % от ее полной влагоемкости (ПВ) и всех температурных режимах, $Cd_{подв}$ – 5,5–60 % от ПВ при +30 °С, $U_{подв}$ – 5,5–60 % от ПВ при +15 и +30 °С.

Ключевые слова: тяжелые металлы, кадмий, свинец, уран, подвижные формы металлов в почве, фактор влажности

Для цитирования. Влияние влажности почвы на содержание кадмия, свинца и урана в подвижных формах / Г. С. Соколик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 338–348. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-338-348

G. A. Sokolik, S. V. Ovsiannikova, M. V. Popenia, K. V. Voinikava

Belarusian State University, Minsk, Belarus

THE INFLUENCE OF SOIL HUMIDITY ON THE CONTENT OF CADMIUM, LEAD AND URANIUM MOBILE SPECIES

Abstract. The content of Cd, Pb, U in the mobile form (Me_{mob}) in soil samples of the given moisture content after their keeping at the –18, +15 и +30 °С was established. An increase in the content of Me_{mob} after freezing of waterlogged soil was noted. The Pb_{mob} content increased with raising the soil humidity in the range of 5.5–140 % of the total moisture capacity (TMC) at all temperature regimes, Cd_{mob} – 5.5–60 % of the TMC at +30 °С, but U_{mob} – 5.5–60 % of TMC at +15 and +30 °С.

Keywords: heavy metals, cadmium, lead, uranium, mobile forms of metals in soil, hydric factor

For citation. Sokolik G. A., Ovsiannikova S. V., Popenia M. V., Voinikava K. V. The influence of the soil humidity on the content of cadmium, lead and uranium mobile species. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 338–348 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-338-348

Введение. Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) — один из важнейших факторов, определяющих экологическое состояние наземных экосистем. Поступление ТМ в окружающую среду может осуществляться под влиянием природных и антропогенных факторов. Большая часть ТМ поступает в окружающую среду в результате деятельности человека.

Свинец (Pb) и кадмий (Cd) относят к числу высокотоксичных и опасных ТМ, которые попадают в окружающую среду в результате деятельности предприятий по добыче и переработке цветных металлов, при работе тепловых электростанций, использовании удобрений и пестицидов. Они также поступают в экосистемы с галогенидами и оксидами металлов, содержащимися в выхлопных газах автомобилей, в составе отходов, образующихся при изготовлении и перера-

ботке аккумуляторных батарей, из сточных вод бытовых отходов. Общее количество Pb и Cd, поступающих в экосистемы из антропогенных источников, значительно выше их поступления из природных источников [1–7].

Основная доля Pb и Cd, попадая в почвы, аккумулируется в верхнем гумусовом горизонте – наиболее плодородном почвенном слое. Пребывая в корнеобитаемой части почвы, ТМ надолго сохраняют способность усваиваться растениями и включаться в процессы миграции по трофическим цепям [1–4]. Загрязнение почв ТМ отражается на состоянии биологических систем, приводит к снижению их устойчивости и сокращению биопродуктивности. Загрязненные ТМ почвы становятся вторичным источником загрязнения сопредельных сред (приземного слоя атмосферы, растительности, природных вод). В конечном счете загрязнение окружающей среды ТМ влияет на здоровье населения и наносит экономический ущерб [1, 5–7].

Подвижность и биологическая доступность ТМ в наземных экосистемах во многом зависит от форм нахождения и свойств присутствующих в почвах соединений ТМ. В одной и той же почве ТМ могут находиться в различных физико-химических формах, отличающихся по подвижности, способности поступать в природные воды и усваиваться растениями. Состояние и поведение ТМ существенно зависит от химической природы металла и свойств почвы, в которую они попадают (гранулометрический состав, содержание и структура минеральных и органических компонентов, кислотность среды, окислительно-восстановительный потенциал и др.) [8, 9].

Многолетние изменения метеорологических условий [3, 10] влияют на свойства почвы, что не может не сказываться на состоянии и подвижности ТМ [11]. К наиболее значимым метеорологическим параметрам следует отнести температуру окружающей среды и количество атмосферных осадков, определяющих влажность почвенного покрова [2]. Изменения температуры и условий увлажнения существенно влияют на состояние гумуса, микробиологическую активность почвы, от которой зависит кислотность, окислительно-восстановительный потенциал и другие характеристики почвы. Изменение подвижности ТМ в почве происходит в результате трансформации их химических и физико-химических форм нахождения при изменении свойств почвы [1, 4, 6].

Резкие изменения метеорологических условий относятся к числу дестабилизирующих факторов, определяющих условия произрастания и продуктивность растительных культур [4, 8, 10–12]. Информация о влиянии температуры и влажности на формы нахождения ТМ и протекание сорбционно-десорбционных процессов в почве ограничена. При этом от содержания ТМ в области корневого питания в мобильных и усвояемых растениями формах зависит интенсивность их накопления растениями и экологическое качество растительной продукции [3, 13].

Исследования по влиянию влажности почв на формы нахождения и биологическую доступность ТМ (в том числе и радиоактивных естественного и антропогенного происхождения) в Республике Беларусь практически не проводились, хотя результаты подобных исследований, несомненно, представляют интерес в научном и практическом отношении.

Цель настоящей работы – изучить влияние влажности почвы на содержание Cd, Pb и U в формах, определяющих их биологическую доступность растениям.

Объекты и методы исследования. Объектами изучения являлись образцы дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы, содержащие Cd, Pb и U естественного и антропогенного происхождения, и биологически доступные формы этих ТМ в почве. Почвы подобного типа широко распространены на территории Беларуси. Образцы (0–20)-см слоя почвы были отобраны летом в 2016 г. в районе населенного пункта Анусино Минского района Минской области. Почва была тщательно перемешана, просеяна через сито с диаметром отверстий 2 мм и высушена до воздушно-сухого состояния при температуре (18 ± 2) °С.

Методология исследования заключалась в выдерживании почвенных образцов с определенными уровнями увлажнения при заданных температурах и последующем определении содержания Cd, Pb и U в подвижных формах ($Me_{подв}$), условно принятых за биологически доступные. Выполнено 12 серий экспериментов с образцами различной влажности в диапазоне 5,5–140 % от полной почвенной влагоемкости (ПВ). Образцы почв без искусственного обогащения ТМ выдерживали в течение 3 недель при температуре –18, +15 и +30 °С. Влажность почвенных образцов контролировали по их массе, в случае необходимости их дополнительно увлажняли.

После выдерживания почвенных образцов в заданных условиях методом химического фракционирования с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 4,8) из них выделяли Cd, Pb и U в подвижных формах. Образцы почвы обрабатывали экстрагирующим раствором в течение 24 ч при температуре (20 ± 2) °C и соотношении компонентов почва : раствор – 1 : 10. Полученные экстракты пропускали через фильтр «синяя лента». Эксперименты проводили с двумя параллельными пробами почвы.

Содержание в пробах Cd и Pb устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на установке ZEEnit 700 с применением пламени смеси газов ацетилен–воздух для перевода исследуемого вещества в атомно-дисперсное состояние. Содержание U определяли посредством радиохимического анализа с идентификацией радионуклидов альфа-спектрометром SOLOIST U0 450 фирмы EG&G ORTEC, оснащенным детекторами 576 A–600 RV [14, 15]. Из-за незначительного вклада ^{235}U в активность присутствующих в почве изотопов урана (^{234}U, ^{235}U, ^{238}U) общее содержание U в пробах оценивали по суммарной активности ^{234}U и ^{238}U. При определении содержания в почве ТМ анализировали не менее 4 параллельных проб.

Оценивали концентрацию в почве каждого из ТМ в подвижной форме ($C_{\text{Me подв}}$, мг/кг и Бк/кг абсолютно сухого вещества для U) и долю соответствующего ТМ от его общего содержания в почве ($a_{\text{Me подв}}$, %).

Характеристики почвенных образцов. Массовая доля гранулометрической фракции с размером частиц менее 0,01 мм во взятой для исследования дерново-подзолистой почве – 37 % (среднесуглинистая почва). По реакции среды (pH_{H_2O} – 7,9) она является щелочной. Установленные характеристики почвы приведены в таблице.

По действующим в Республике Беларусь гигиеническим нормативам [16] предельно допустимая концентрация (ПДК) Pb для почв сельскохозяйственного назначения составляет 32 мг/кг, а $Pb_{подв}$ – 6 мг/кг абсолютно сухого вещества [17]. При этом ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) Cd в почвах не должна превышать 0,5 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 1 мг/кг для суглинистых и глинистых почв с pH менее 5 и 2 мг/кг для суглинистых и глинистых почв с pH 5,6–7,0. ПДК $Cd_{подв}$ для всех почв сельскохозяйственного назначения составляет 0,5 мг/кг [18]. Содержание природного урана в почвах не нормируется.

Как видно из таблицы, общее содержание Pb и Cd в почве ниже установленных в Республике Беларусь гигиенических нормативов.

Характеристики почвы
Soil characteristics

Показатель	Численное значение
pH_{KCl}	7,03 ± 0,05
pH_{H_2O}	7,92 ± 0,07
ПВ, %	50,6 ± 2,4
$ОК_{П}$, %	4,48 ± 0,09
[$Ca_{подв}$], мг/кг	500 ± 73
[$K_{подв}$], мг/кг	75,0 ± 4,9
[Cd], мг/кг	0,384 ± 0,026
[Pb], мг/кг	9,51 ± 0,78
[U], Бк/кг	35,2 ± 2,0

Примечание. $ОК_{П}$ – общее содержание в почве органических компонентов, % от массы абсолютно сухого почвенного образца. ПВ – полная почвенная влагоемкость, % от массы абсолютно сухого образца почвы. pH_{KCl} и pH_{H_2O} – pH почвенной суспензии в растворе 1 моль/дм^3 KCl и дистиллированной воде. [Me] и [$Me_{подв}$] – общее содержание в почве соответствующего металла и его содержание в подвижной форме в расчете на абсолютно сухой почвенный образец.

Содержание $Cd_{подв}$ в почвенных образцах. О характере изменения содержания $Cd_{подв}$ в зависимости от влажности почвы при разных температурных условиях можно судить по экспериментальным данным, приведенным на рис. 1. После замораживания почвенных образцов разной влажности концентрация $C_{\text{Cd подв}}$ варьировала в интервале 0,114–0,140 мг/кг, что соответствовало 30–37 % от общего содержания Cd в почве. С повышением влажности содержание в почве $Cd_{подв}$ возрастало. В целом при увеличении влажности почвы от 5,5 до 140 % относительно ПВ содержание $Cd_{подв}$ выросло на 23 % (рис. 1, *a*).

При изменении влажности почвы в диапазоне от 5,5 до 140 % относительно ПВ при температуре +15 °C концентрация $C_{\text{Cd подв}}$ составляла 0,096–0,133 мг/кг, что соответствовало 25–35 % от общего содержания Cd в почве. С увеличением влажности при +15 °C содержание $Cd_{подв}$ в почве снижалось и в диапазоне 5,5–140 % от ПВ сократилось на 28 % (рис. 1, *b*).

При изменении влажности почвы при температуре +30 °С концентрация $C_{\text{Cd подв}}$ варьировала в пределах 0,083–0,109 мг/кг, что соответствовало 22–28 % от общего содержания элемента в почве. Повышение влажности от 5,5 до 60 % относительно ПВ привело к увеличению содержания $Cd_{подв}$ в почве на 31 %, а последующий рост влажности до 140 % от ПВ – к снижению на 22 % (рис. 1, *c*).

После замораживания почвы с уровнем влажности 60 % и более содержание $Cd_{подв}$ было выше, чем в почве, не подвергавшейся замораживанию, и это превышение возрастало по мере роста почвенной влажности. Следовательно, заморозки на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве в период вегетации растений могут приводить к увеличению содержания $Cd_{подв}$, наиболее существенному в условиях переувлажнения.

Влияние замораживания верхнего гумусового слоя почвы на содержание $Cd_{подв}$ могло быть обусловлено изменением структуры почвенных компонентов, ответственных за сорбцию Cd. Обычно имеет место конкурирующая адсорбция Cd на различных компонентах твердой фазы почвы. В процессе замораживания и последующего оттаивания почвы может измениться структура глинистых минералов, гидроксидов Al, Fe, Mn, гумусовых и других почвенных компонентов, которые вносят тот или иной вклад в закрепление Cd. По мнению многих исследователей, основную роль в закреплении Cd обычно играют минеральные компоненты почвы. Растворимые органические соединения образуют неустойчивые комплексы с Cd и могут оказывать заметное влияние на его сорбцию лишь при pH 8 и выше. В аэробных условиях при pH более 6,5 ведущую роль в сорбции Cd играют гидроксиды марганца [1, 5, 6, 19].

В целом изменение в результате замораживания структуры компонентов, определяющих закрепление Cd в твердой фазе почвенного комплекса, могло служить причиной снижения общей сорбционной способности почвы по отношению к Cd. Как результат, содержание в почве $Cd_{подв}$, способного поступать из твердой фазы в почвенный раствор на границе с корневой системой растений, возрастало, увеличивая вероятность его корневого поглощения. Эффект становился более заметным при повышении влажности и температуры почвенной среды после размораживания почвы.

Содержание $Pb_{подв}$ в почвенных образцах. О содержании $Pb_{подв}$ при изменении влажности почвы в различных температурных условиях можно судить по результатам исследования, представленным на рис. 2. Концентрация $C_{\text{Pb подв}}$ в почвенных образцах различной влажности после замораживания при температуре –18 °С составляла 2,59–4,60 мг/кг или 27–47 % от общего содержания Pb в почве;

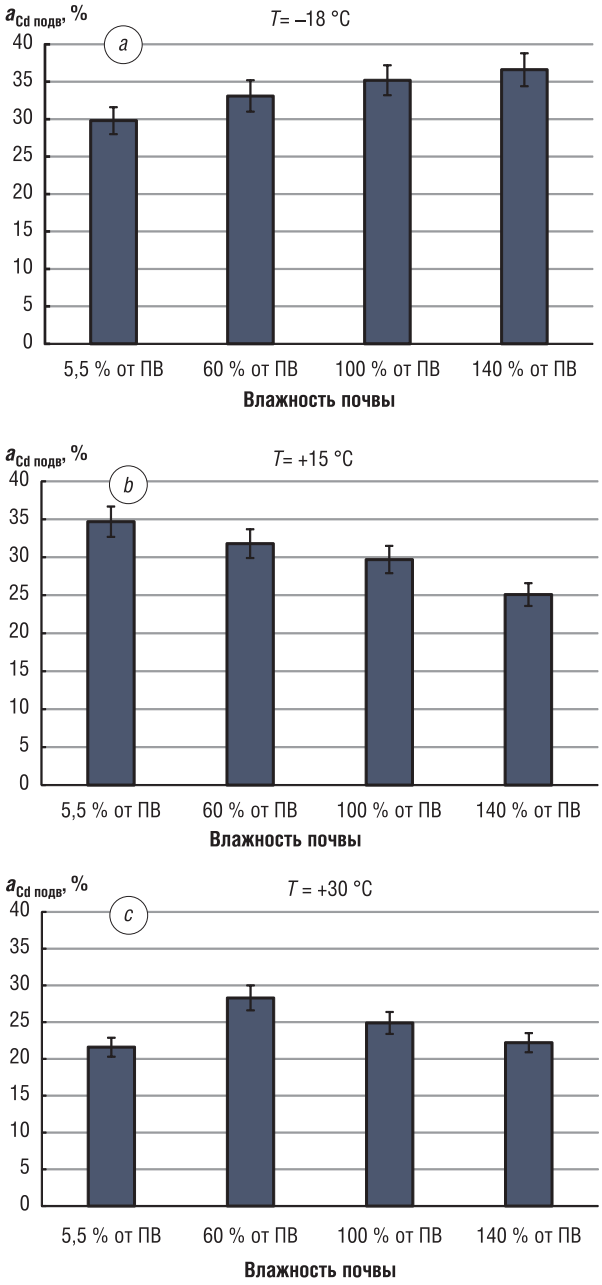


Рис. 1. Изменение доли кадмия в подвижной форме от его общего содержания в почве ($a_{\text{Cd подв}}$, %) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Fig. 1. Change in the proportion of cadmium in mobile form from its total content in the soil ($a_{\text{Cd подв}}$, %), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °C

после выдерживания при +15 °С – 3,15–3,93 мг/кг или 33–41 %, а при +30 °С – 2,71–4,36 мг/кг или 28–40 %. После замораживания почвы и ее выдерживания при +30 °С содержание $Pb_{подв}$ возрастало по мере увеличения влажности почвы (рис. 2, *a*, *c*). При повышении влажности от 5,5 до 60 % относительно ПВ при температуре +15 °С содержание $Pb_{подв}$ в почве незначительно (на 6 %) сократилось, однако при последующем увеличении влажности до 140 % увеличилось на 25 % (рис. 2, *b*). Причиной увеличения содержания $Pb_{подв}$ в почвенных образцах одинаковой влажности, подвергавшихся замораживанию, могло быть изменение состояния гидроксидов железа, а возможно, и марганца, которые вносят заметный вклад в закрепление Pb в почвах [2, 8].

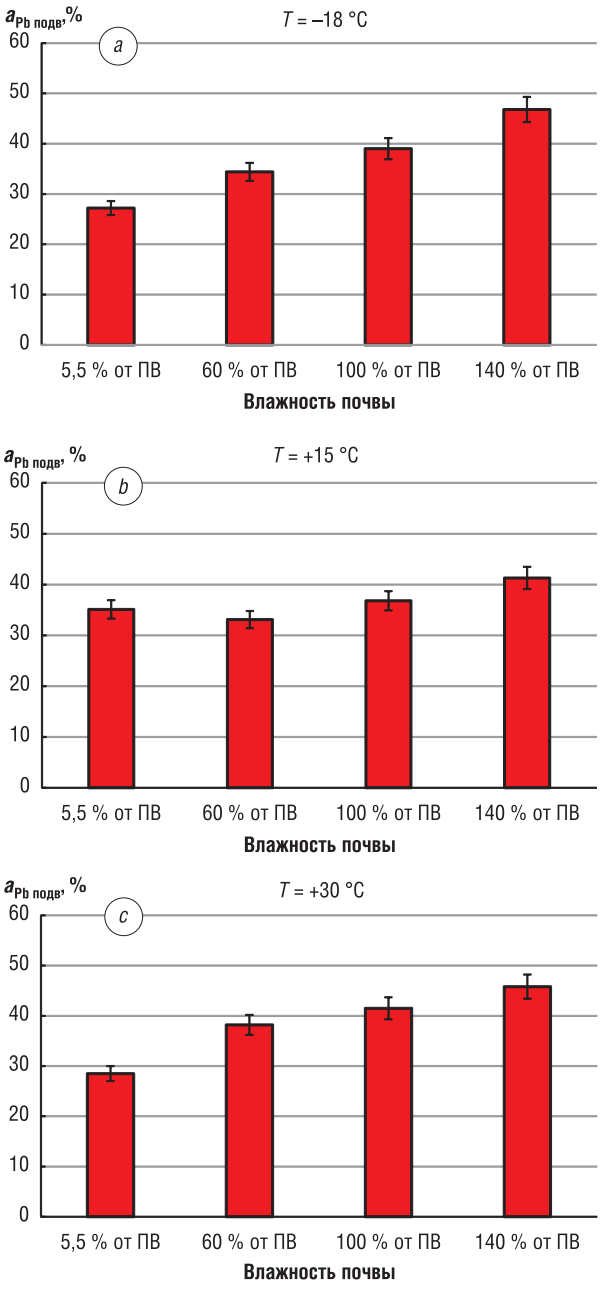


Рис. 2. Изменение доли свинца в подвижной форме от его общего содержания в почве ($a_{Pb\ подв}$, %) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Fig. 2. Change in the proportion of lead in mobile form from its total content in the soil ($a_{Pb\ подв}$, %), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Экспериментальные данные по изменению концентрации $C_{Fe\ подв}$ в образцах почвы после их выдерживания при различной температуре приведены на рис. 3. Сопоставление данных, представленных на рис. 2 и 3, позволяет заключить, что изменение содержания $Fe_{подв}$ и $Pb_{подв}$ в зависимости от влажности почвы имеет сходный характер при всех изученных температурных режимах. Отсюда можно сделать заключение, что гидроксиды железа играют существенную роль в закреплении Pb в почве.

Увеличение содержания $Fe_{подв}$ после замораживания почвы свидетельствует о снижении сорбционной способности гидроксидов железа по отношению к Pb. В результате содержание $Pb_{подв}$ в образцах почвы с уровнем влажности 60 % от ПВ и более после замораживания было выше, чем в образцах идентичной влажности при температуре +15 °С. Не исключено, что замораживание приводит и к изменению структуры органического вещества почвы, которое оказывает значительное влияние на состояние и подвижность Pb. Роль органического вещества почвы неоднозначна. С одной стороны, нерастворимые в природных водах гуминовые кислоты прочно связывают часть Pb, закрепляя его в твердой фазе почвенного комплекса. С другой стороны, растворимые органические фракции образуют мобильные комплексы с катионами Pb^{2+} и $PbOH^{+}$. Катионы свинца могут быть связаны с гумусовыми кислотами через карбоксильные или гидроксильные группы. Полагают, что недиссоциированные слабокислые ОН-группы сахаров и фенолов также могут участвовать в образовании органических комплексов Pb. В результате замораживания почвы может увеличиваться доля органических компонентов, образующих растворимые комплексы со свинцом [20].

Следовательно, заморозки на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве после ее оттаивания в период вегетации растений могут приводить к увеличению запаса не только

$Cd_{подв}$, но и $Pb_{подв}$ (особенно в условиях переувлажнения), тем самым способствуя накоплению Pb в растительной биомассе.

Содержание $U_{подв}$ в почвенных образцах. Изменения содержания $U_{подв}$ в зависимости от влажности почвенных образцов, установленные для различных температурных условий, показаны на рис. 4. Содержание $U_{подв}$ в почвенных образцах различной влажности после их замораживания составляло 1,98–2,79 Бк/кг (0,080–0,112 мг/кг), что соответствовало 5,6–7,9 % от общего содержания U в почве; после выдерживания при температуре +15 °С – 1,76–2,64 Бк/кг (0,071–0,106 мг/кг) или 5,0–7,5 %, а при +30 °С – 1,14–1,78 Бк/кг (0,046–0,072 мг/кг) или 3,2–5,1 %.

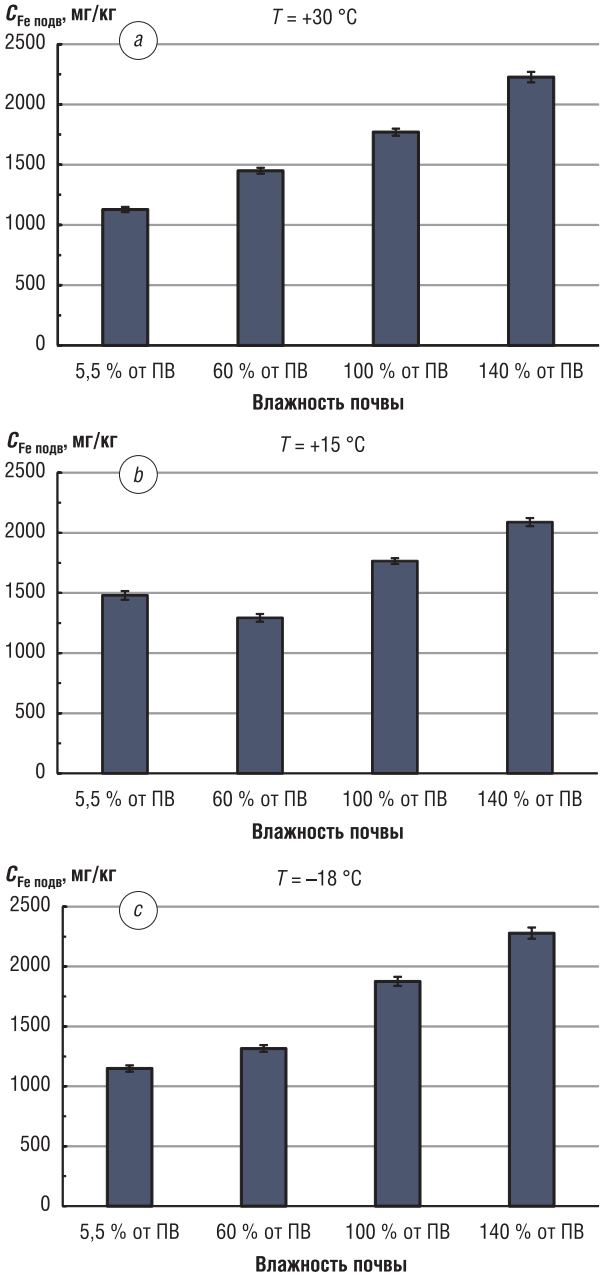


Рис. 3. Изменение концентрации железа в подвижной форме в почве ($C_{Fe\ подв}$, мг/кг) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Fig. 3. Change in the concentration of iron in mobile form from its total content in the soil ($a_{Fe\ подв}$, mg/kg), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

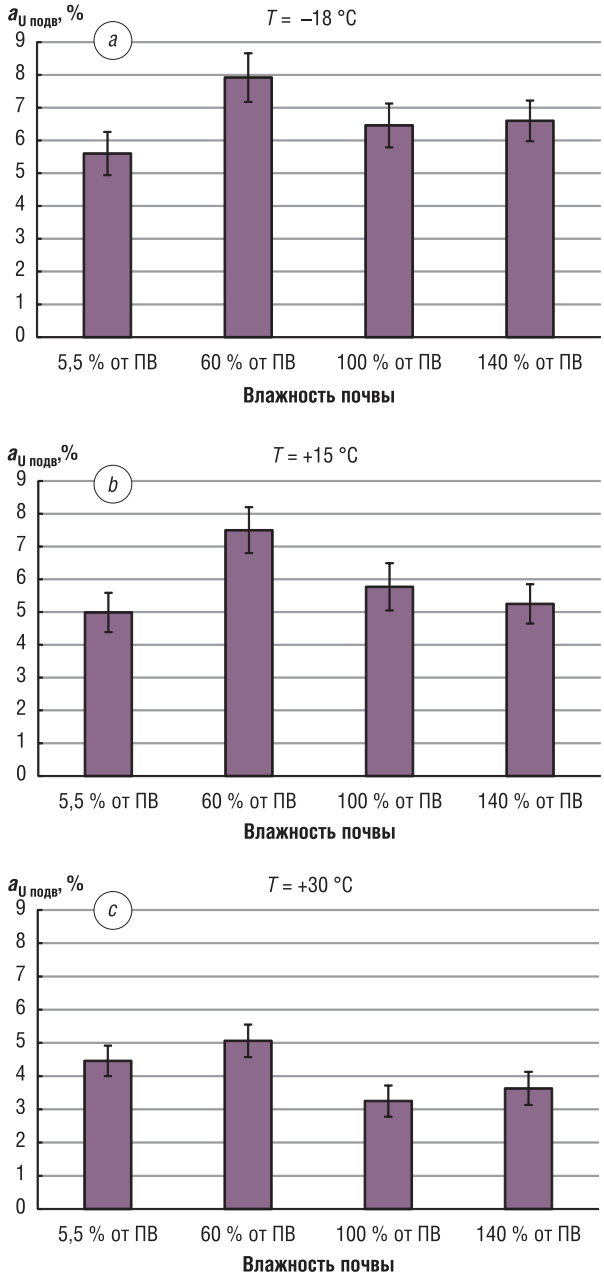


Рис. 4. Изменение доли урана в подвижной форме от его общего содержания в почве ($a_{U\ подв}$, %) в зависимости от влажности почвенных образцов после выдерживания при температуре: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Fig. 4. Change in the proportion uranium in mobile form from its total content in the soil ($a_{U\ подв}$, %), depending on humidity of soil samples after aging at a temperature of: *a* – –18; *b* – +15; *c* – +30 °С

Как видно из данных, представленных на рис. 4, содержание в почве $U_{подв}$ при всех изученных температурных режимах увеличивалось при повышении влажности почвы от 5,5 до 60 % относительно ПВ. Последующее увеличение влажности почвы от 60 до 100 % приводило к снижению содержания $U_{подв}$, и достигнутые уровни сохранялись при последующем повышении влажности до 140 % от ПВ.

Содержание $U_{подв}$ в почвенных образцах, подвергавшихся замораживанию, было заметно выше, чем в образцах, которые выдерживались при температуре +15 °С. Отличия наблюдались для образцов почвы всех уровней влажности и были более заметными для образцов с содержанием влаги 100 и 140 % от ПВ.

Полученные данные указывают на то, что в период вегетации растений заморозки на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве после ее оттаивания могут приводить к увеличению содержания $U_{подв}$ (особенно в условиях переувлажнения), тем самым способствуя накоплению U в растительной продукции.

Влияние условий увлажнения на содержание в почвах Cd, Pb и U в подвижных формах. Из полученных экспериментальных данных следует, что изменение влажности почвы заметно влияет на содержание в почве Cd, Pb и U в подвижных (условно биологически доступных) формах. Влияние влажности почвы на характер и степень изменения содержания $Me_{подв}$ существенно зависит от химической природы элемента, характеристик и температуры почвы. В свою очередь подвижность и биологическая доступность каждого конкретного ТМ в значительной мере зависят от растворимости соединений химического элемента, которому принадлежит ТМ.

В природных условиях Cd встречается в основном в состоянии окисления +2. В почвенный раствор он поступает в виде катионов Cd^{2+}. Вместе с тем Cd может образовывать комплексные ионы: $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$ и др., а также органические хелаты [20].

Химические формы, растворимость соединений Cd и его подвижность в почве зависят от pH. Важна также природа сорбирующих компонентов и состав почвенных органических лигандов. По мнению ряда исследователей, ведущим процессом в закреплении Cd в почве является конкурирующая адсорбция на глинистых составляющих. В кислых почвах органическое вещество, оксиды и гидроксиды Fe и Al могут заметно влиять на закрепление Cd. В почвах с нейтральной и щелочной реакцией среды, обладающих высокой емкостью поглощения, Cd закрепляется наиболее прочно. При этом в щелочных почвах возможно осаждение соединений Cd на компонентах твердой фазы почвенного комплекса [2, 4, 8].

Литературные данные свидетельствуют, что повышение влажности почвы при температуре выше (10–15) °С приводит к увеличению pH [1]. Подобное изменение pH в различной степени влияет на растворимость органических и минеральных компонентов почвы, в том числе и тех, которые образуют комплексные соединения с Cd, что может отразиться на сорбции элемента почвой. Предельное значение pH почвенной среды, при котором состояние и подвижность Cd контролируют адсорбционные процессы, составляет 7,5. При pH более 7,5 возможно осаждение Cd в виде карбоната $CdCO_3$, а при наличии в почве фосфат-ионов – и в виде фосфата $Cd_3(PO_4)_2$ [1].

Наблюдавшееся при положительных температурах сокращение содержания $Cd_{подв}$ по мере повышения влажности почвенных образцов могло быть результатом увеличения pH почвы и осаждения Cd в виде карбоната и фосфата. В исследованных образцах почвы показатель pH_{H_2O} составлял не менее 7,9, что превышало предельный уровень (7,5), при котором возможно осаждение карбоната или фосфата кадмия из почвенного раствора. Увеличение влажности почвенных образцов от 5,5 до 140 % относительно ПВ при температуре +15 °С (рис. 1, *b*) и от 60 до 140 % при +30 °С (рис. 1, *c*) повышало pH почвенной среды, увеличивая поглощение углекислого газа из атмосферного воздуха и повышая концентрацию карбонат-ионов в почвенном растворе. Это способствовало осаждению $CdCO_3$ из почвенного раствора и сокращению содержания $Cd_{подв}$ в почве.

В природных условиях Pb, как и Cd, встречается в основном в состоянии окисления +2. По сравнению с Cd, поведение Pb в большей степени контролирует процесс комплексообразования с органическими компонентами почвенного комплекса. Изменения влажности и температуры влияют на микробиологическую активность почвы, от которой зависят pH и окислительно-восстановительный потенциал, растворимость органических и минеральных компонентов поч-

венного комплекса. Подобные изменения в почве влияют на процессы комплексообразования ТМ и могут служить причиной изменения их подвижности [2].

Повышение влажности почвы при заданной температуре может увеличивать pH почвенной среды [1, 2]. С ростом pH повышается доля гумусовых компонентов, способных переходить из твердой фазы в почвенный раствор, а значит, увеличивается количество Pb в составе комплексных соединений с этими компонентами. Увеличением доли Pb в составе водорастворимых органических комплексов можно объяснить наблюдавшийся рост содержания $Pb_{подв}$ с повышением влажности почвы в диапазоне от 60 до 140 % относительно ПВ при температуре +15 °С и в диапазоне от 5,5 до 140 % при +30 °С (рис. 2, *b*, *c*).

Одной из причин увеличения содержания $Pb_{подв}$ при повышении влажности почвы может служить изменение состояния окисления железа от +3 до +2 вследствие уменьшения содержания кислорода в почвенном растворе при заполнении водой почвенного порового пространства. Соединения Fe (II) отличаются более высокой растворимостью в природных водах по сравнению с соединениями Fe (III), что и приводит к снижению сорбционной способности гидроксидов железа по отношению к Pb при повышении влажности почвы [2, 19].

Закрепление Pb в почве может осуществляться не только посредством сорбции на компонентах твердой фазы почвы (оксидах-гидроксидах железа и марганца, глинистых минералах и органическом веществе) по механизму обменного или необменного поглощения, но и путем осаждения его малорастворимых солей из почвенного раствора. Одним из наименее растворимых соединений свинца является его карбонат $PbCO_3$. В природе он встречается в виде минерала церуссита, который может присутствовать в почве со щелочной реакцией среды. Его растворимость в отличие от карбоната кадмия заметно возрастает при растворении в воде углекислого газа [20]. Увеличение содержания $Pb_{подв}$ при повышении влажности анализируемых образцов почвы отчасти могло быть связано и с этим эффектом. С увеличением показателя pH почвенной среды в результате повышения влажности почвы при заданной температуре росла растворимость углекислого газа в почвенном растворе, что способствовало растворению $PbCO_3$.

При всех изученных температурных режимах увеличение влажности почвы выше 60 % от ПВ приводило к снижению содержания $U_{подв}$ (рис. 4). Скорее всего, это было обусловлено изменением окислительно-восстановительных условий в результате снижения содержания кислорода в результате заполнения водой почвенного порового пространства, что способствовало восстановлению U(VI) до U(IV). Поскольку соединения U(IV) отличаются более низкой растворимостью в воде по сравнению с соединениями U(VI), это могло служить причиной снижения содержания $U_{подв}$ при увеличении влажности почвы [21].

В отличие от U изменения окислительно-восстановительных условий, вызванные снижением содержания в почве кислорода, не меняло степени окисления Cd и Pb. Подобные изменения окислительно-восстановительных условий могут оказывать заметное влияние на сорбцию Cd и Pb лишь посредством изменения состояния соединений железа и марганца, когда их вклад в сорбцию этих ТМ в почве является существенным [22].

Установлено, что в условиях переувлажнения (100 и 140 % от ПВ) после замораживания или выдерживания почвенных образцов при температуре +30 °С концентрация в почве $Pb_{подв}$ достигала (4–5) мг/кг, приближаясь к регламентированному уровню 6 мг/кг. При этом доля $Pb_{подв}$ находилась в пределах 39–46 % от общего содержания Pb в почве. При соответствующих условиях доля $Cd_{подв}$ составляла от 22 до 35 %, уступая доле $Pb_{подв}$. При одинаковой влажности и идентичных температурных условиях доли ТМ в подвижной (условно биологически доступной) форме от общего содержания соответствующего элемента в почве изменяются в ряду: $Pb \geqslant Cd > U$.

Заключение. В результате проведенных исследований изучено влияние влажности почвы на содержание Cd, Pb и U в формах, в которых эти ТМ способны поступать в почвенный раствор на границе с корневой системой растений. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

1) изменение влажности почвы влияет на содержание $Cd_{подв}$, $Pb_{подв}$ и $U_{подв}$. Влияние влажности на характер и степень изменения запаса в почве каждого из этих ТМ в подвижной форме существенно зависят от химической природы элемента, особенностей и температуры почвы;

2) замораживание почвы в вегетационный период способствует изменению ее сорбционных свойств, увеличивая содержание ТМ в подвижных (условно биологически доступных) формах:

$Cd_{подв}$ и $Pb_{подв}$ – при влажности почвы в диапазоне от 5,5 до 140 %, а $U_{подв}$ – от 5,5 до 60 % относительно ПВ, способствуя накоплению Cd, Pb и U растительностью наземных экосистем;

3) с увеличением влажности почвы в диапазоне от 5,5 до 140 % при температуре +15 °С и выше содержание $Pb_{подв}$ возрастает, способствуя накоплению Pb в растительной продукции;

4) содержание $Cd_{подв}$ и $U_{подв}$ возрастает с увеличением влажности почвы от 5,5 до 60 % относительно ПВ для $Cd_{подв}$ – при достижении температуры +30 °С, $U_{подв}$ – при температуре +15 °С и выше. При увеличении влажности почвы более 60 % от ПВ при соответствующих температурах содержание $Cd_{подв}$ и $U_{подв}$ сокращается.

Таким образом, получена новая информация о трансформации форм нахождения Cd, Pb, U при изменении влажности почвы для решения фундаментальных вопросов, касающихся их миграционной способности в наземных экосистемах. Для конкретного вида почвы выявлены условия увлажнения, при которых в наибольшей степени изменяются формы нахождения Cd, Pb и U, определяющие их биологическую доступность растениям.

Список использованных источников

1. *Черных, Н.А.* Трансформация соединений свинца и кадмия в разных типах почв / Н.А. Черных, Джагат Прасанна // Вестн. РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2000. – №4. – С. 82–88.

2. Информационная оценка состояния тяжелых металлов в почвах / В.Н. Гукалов [и др.] // Вестн. Алтай. Гос. аграр. ун-та. – 2015. – №5 (127). – С. 58–64.

3. Тяжелые металлы в системе элемент–почва–зерновые культуры // О.Я. Соколова [и др.] // Вестн. ОГУ. – 2006. – №4. – С. 106–110.

4. Изменение подвижности тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах в зависимости от степени гумусированности и применения высоких доз органических удобрений / В.А. Седых [и др.] // Изв. ТСХА. – 2011. – Вып. 3. – С. 17–25.

5. *Черных, Н.А.* Экологический мониторинг токсикантов в биосфере / Н.А. Черных, С.Н. Сидоренко. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с. – (Серия «Библиотека эколога»).

6. Тяжелые металлы в компонентах экосистем / А.В. Васильцова [и др.] // Вузовская наука – региону: материалы IV Всерос. науч.-техн. конф. – Вологда, 2006. – Т. 1. – С. 395–397.

7. *Сидоров, Н.Ф.* Проблемы тяжелых металлов в сельском хозяйстве (биологические аспекты): учебное пособие / Н.Ф. Сидоров. – Иваново, 1995. – 48 с.

8. *Головатый, С.Е.* Содержание миграционно-активных форм свинца в дерново-подзолистых и торфяных почвах / С.Е. Головатый, Н.К. Лукашенко, З.С. Ковалевич // Экологический вестник. – 2010. – №3 (13). – С. 15–22.

9. *Минкина, Т.М.* Состав соединений тяжелых металлов в почвах / Т.М. Минкина, Г.М. Мотузова, О.Г. Назаренко. – Ростов-на-Дону: Эверест, 2009. – 208 с.

10. *Логинов, В.Ф.* Изменения климата и их влияние на различные отрасли экономики: аналитический доклад НАН Беларуси / В.Ф. Логинов. – Минск: Ин-т природопользования, 2013. – 46 с.

11. *Мансуров, В.В.* Влияние погоды на урожай / В.В. Мансуров, А.А. Мелешин // Картофель и овощи. – 2000. – №5. – С. 21–24.

12. Стратегия устойчивого развития Беларуси. Экологические аспекты / Е.А. Антипова [и др.]. – Минск: ФУАинформ, 2014. – 336 с.

13. *Овчаренко, М.М.* Подвижность тяжелых металлов в почве и доступность их растениям / М.М. Овчаренко // Аграрная наука. – 1996. – №3. – С. 39–40.

14. Методики определения урана в почвах и аэрозольных фильтрах: МВИ. МН1497-2001. – Минск: БелГИМ, 2001.

15. Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook [Electronic Resource] / International Atomic Energy Agency, Vienna, 1989. – Technical reports series, N 295. –Mode acces: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf.

16. Нормативы предельно допустимых концентраций подвижных форм никеля, меди и валового содержания свинца в землях (включая почвы), расположенных в границах населенных пунктов, для различных видов территориальных зон по преимущественному функциональному использованию территорий населенных пунктов [Электронный ресурс]: постановление Министерства здравоохранения РБ, 19.11.2009, №25 // Беларусь. – Режим доступа: http://belarus.news-city.info/docs/2009by/crfxfnm-tcgkfnyj16783.htm

17. Об утверждении Гигиенических нормативов 2.1.7.12-1-2004 «Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве» [Электронный ресурс]: постановление Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 25.02.2004, №28 // Законодательство Республики Беларусь. – Режим доступа: http://pravo.newsby.org/belarus/postanov19/pst795.htm

18. Об утверждении Гигиенических нормативов «Предельно допустимые концентрации подвижных форм цинка, хрома, кадмия в почвах (землях) различных функциональных зон населенных пунктов, промышленности, транспорта, связи, энергетики, обороны и иного назначения [Электронный ресурс]: постановление Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 06.11.2008, №187 // Беларусь. – Режим доступа: http://belarus.news-city.info/docs/2008by/crfxfnm-tcgkfnyj21355.htm

19. *Ильин, В.Б.* Тяжелые металлы в системе «почва–растение» / В.Б. Ильин. Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

20. *Greenwood, N.N.* Chemistry of the Elements / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Second Edition. – Oxford: Butterworth, 1997. – 1359 p.

21. Химия актиноидов : в 3 т. / ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. – М.: Мир, 1991. – Т. 3. – 525 с.

22. Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз [и др.]: пер с англ. – М.: Мир, 1999. – 271 с.

References

1. Chernykh N. A., Prasanna J. Transformation of lead and cadmium compounds in different types of soils. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhby narodov. Seriya: Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 2000, no 4, pp. 82–88 (in Russian).

2. Gukalov V. N., Savich V. I., Belopuhov S. L., Shapkina O. A., Verkhoturov V. V. Information assessment of the heavy metals state in soils. *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 2015, no 5 (127), pp. 58–64 (in Russian).

3. Sokolova O. Ya., Stryapkov A. V., Antimonov S. V., Solovykh S. Yu. Heavy metals in the "element-soil-cereal cultures" system. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta = Vestnik of the Orenburg State University*, 2006, no 4, pp. 106–110 (in Russian).

4. Sedykh V. A., Kashanskiy A. D., Himina E. G., Karaush P. Yu. The change in the mobility of heavy metals in sod-podzolic soils, depending on the degree of humus content and the application of high doses of organic fertilizers *Izvestiya Timiryazevskoi sel'skokhozyaistvennoi akademii* [News of the Timiryazev Agricultural Academy], 2011, vol. 3, pp. 17–25 (in Russian).

5. Chernykh N. A, Sidorenko S. N. *Ecological monitoring of toxins in biosphere*. Moscow, Publishing house of Peoples 'Friendship University of Russia., 2003. 430 p. (in Russian).

6. Vasiltsova A. V., Shvedova L. V., Kupriyanovskaya A. P., Nevskiy A. V. The heavy metals in components of ecosystems. *Vuzovskaya nauka – regionu: materialy IV Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [University science to the region: materials of the IV All-Russian Scientific and Technical Conference]. Vologda, 2006, vol. 1, pp. 395–397 (in Russian).

7. Sidorov N. F. *Problems of heavy metals in agriculture (biological aspects)*. Ivanovo, 1995. 48 p. (in Russian).

8. Golovatyy S. E., Lukashenko N. K., Kovalevich Z. S. The content of migratory active forms of lead in sod-podzol and peat soils. *Ekologicheskii vestnik = Ecological Herald*, 2010, no 3 (13), pp. 15–22 (in Russian).

9. Minkina T. M., Motuzova G. M., Nazarenko O. G. *Composition of heavy metal compounds in soils.* Rostov-on-Don, Everest Publ., 2009. 208 p. (in Russian).

10. Loginov V. F., Mikutsky V. S. *Climate change and its impact on various sectors of the economy: analytical report of the NAS of Belarus*. Minsk, National Academy of Sciences of Belarus Institute of nature management, 2013. 46 p. (in Russian).

11. Mansurov, V. V., Meleshin A. A. The effect of weather on crops. *Kartofel' i ovoshchi = Potato and vegetables*, 2000, no 5, pp. 21–24 (in Russian).

12. Antipov E. A., Khamchukov D. J., Lemesh V. A., Porechina N. I., Czyż D. A., Shushkevich A. M., Dudko G. V., Kuzmin S. I., Loginov V. F., Kakareka S. V., Zubritsky V. S., Struk M. I., Karabanov A. K., Yatsuhno V. M., Pamelov A. S., Neverov A. V., Lopukh P. S.,. Gledko Yu. A, Maksimenkov M. V., Marcinkevich G I., Borovik L. S., Tsybulko N. N., Brilevsky M. N., Kharitonova L. M., Belous M. V., Rachevsky A. N. *Sustainable Development Strategy of Belarus. Ecological aspects.* Minsk, FUAinform Publ., 2014. 336 p. (in Russian).

13. Ovcharenko M. M. Mobility of the heavy metals in soil and their availability for plants. *Agrarnaya nauka = Agrarian science*, 1996, no 3, pp. 39–40 (in Russian).

14. Measurement procedure MH 1497 2001. *Methods for determination of uranium in soils and aerosol filters.* Minsk, Belarusian state Institute of Metrology, 2001 (in Russian).

15. International Atomic Energy Agency. *Measurement of radionuclides in food and the environment: a guidebook.* Technical reports series no 295. Vienna, 1989. Available at: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs295_web.pdf

16. *Norms of maximum permissible concentrations of nickel and copper mobile forms and total content of lead in grounds (including soils) located within settlement's boundaries, for different types of the territory zones according to prevalence functional use of the settlement's territories.* Appendix to Resolution of Ministry of public health of the Republic of Belarus, 19 november2009, No 125. Available: http://belarus.news-city.info/docs/2009by/crfxfnm-tcgkfnyj16783.htm

17. Health standards 2.1.7.12-1-2004. *List of maximum permissible concentrations (MPC) and approximately permissible concentrations (APC) of chemical substances in soil.* Resolution of the Main state sanitary doctor of the Republic of Belarus No 28 from 25.02.2004. Available at: http://pravo.newsby.org/belarus/postanov19/pst795.htm

18. *Maximum permissible concentrations (MPC) of mobile forms of chromium, zinc and cadmium in soils (grounds) of different functional zones of settlements, industry, transport, communication, energetics, defense and another purpose.* Resolution of Ministry of public health of the Republic of Belarus No 187 from 06.11.2008. Available at: http://belarus.news-city.info/docs/2008by/crfxfnm-tcgkfnyj21355.htm

19. Ilyin V. B. *Heavy metals in the "soil – plant" system*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1991. 151 p. (in Russian).

20. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. Second Edition. Oxford, Butterworth, 1997. 1359 p.

21. Katz J. J., Seaborg G. T., Morss L. R. *The chemistry of the actinide elements*. Springer, Dordrecht, 1987. 1781 p. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3155-8

22. Andrews J., Brimblecomb P., Jickells T., Liss P. *An introduction to environmental chemistry.* Melbourne, Blackwell Science, 1966. 209 p.

Информация об авторах

Соколик Галина Андреевна – канд. хим. наук, зав. лаб. радиохимии, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sokolikga@mail.ru

Овсянникова Светлана Васильевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Попеня Марина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: marine_p19 @mail.ru

Войникова Екатерина Викторовна – науч. сотрудник, Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grehem @mail.ru

Information about the authors

Galina A. Sokolik – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sokolikga@mail.ru

Svetlana V. Ovsiannikova – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svetlanaosv@mail.ru

Marina V. Popenia – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marine_p19 @mail.ru

Katsiaryna V. Voinikava – Researcher, Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grehem @mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 552.08(375)
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-349-358

Поступила в редакцию 27.03.2018
Received 27.03.2018

В. Г. Левашкевич[1], В. П. Самодуров[2], С. Е. Шпак[3]

[1]Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[3]Открытое акционерное общество «Газпром трансгаз Беларусь», Минск, Беларусь

СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ СПАНОВСКОЙ СВИТЫ ПРИБУГСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОДЛЯССКО-БРЕСТСКОЙ ВПАДИНЫ

Аннотация. Приведены результаты лабораторных исследований вещественного состава и физико-химических свойств пород спановской свиты Прибугской структуры в пределах одноименного подземного хранилища газа (ПХГ). Породы представлены кварцевым мелкозернистым песчаником с различной степенью сортировки и окатанности зерен, типом цементации, глинистости. Установлен характер изменения состава пород и их физических свойств по разрезу свиты. Исследованные свойства характеризуют фильтрационно-емкостные параметры пород-коллекторов, которые используются при интерпретации данных комплексных геофизических исследований скважин, построении геологических и гидродинамических моделей ПХГ, выработке рекомендаций по повышению эффективности использования порового пространства пород при эксплуатации газовых залежей. В пределах свиты выявлены интервалы пород с низкой пористостью и проницаемостью.

Ключевые слова: порода горная, порода-коллектор, скважина, подземное хранилище газа, состав вещественный, свойства физические

Для цитирования. Левашкевич, В. Г. Состав и физико-химические свойства пород-коллекторов спановской свиты Прибугской структуры Подлясско-Брестской впадины / В. Г. Левашкевич, В. П. Самодуров, С. Е. Шпак // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 349–358. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-349-358

V. G. Levashkevich[1], V. P. Samodurov[2], S. E. Shpak[3]

[1]Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[3]Open Joint Stock Company «Gazprom Transgaz Belarus», Minsk, Belarus

THE COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF RESERVOIR-ROCKS OF SPAN SERIES OF THE PRIBUG STRUCTURE OF THE PODLESSE-BREST DEPRESSION

Abstract. The results of laboratory studies of the composition and physical properties of span series rocks of the Pribug structure within the eponymous underground gas storage (UGS), have been presented. The rocks are represented by a fine-grained quartz sandstone with various sorting and grain roundness, type of cementation and clay content. The character of section suites changes for the material composition of the rocks and their physical properties have been set. The examined properties specify reservoir rocks characteristics which are widely used for integrated geophysics well data interpretation, geological and hydrogeological UGS modeling, making recommendations for increasing efficiency of pore volume usage during gas storage operation. Rock intervals with poor porosity and permeability are detected inside the examined rock series.

Keywords: rock, collector, well, underground gas storage, composition material, physical properties

For citation. Levashkevich V. G., Samodurov V. P., Shpak S. E. The composition and physicochemical properties of reservoir-rocks of span series of the Pribug structure of the Podlesse-Brest depression. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no.3, pp. 349–358 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-349-358

Введение. В настоящее время в пределах Прибугской структуры Подлясско-Брестской впадины эксплуатируется Прибугское ПХГ. В качестве основного пласта-коллектора используются отложения страдечской свиты кембрийской системы, которые в пределах структуры образуют коленчатый изгиб (флексуру) с разрывным нарушением на опущенном крыле [1–3] (рис. 1).

© Левашкевич В. Г., Самодуров В. П., Шпак С. Е., 2018

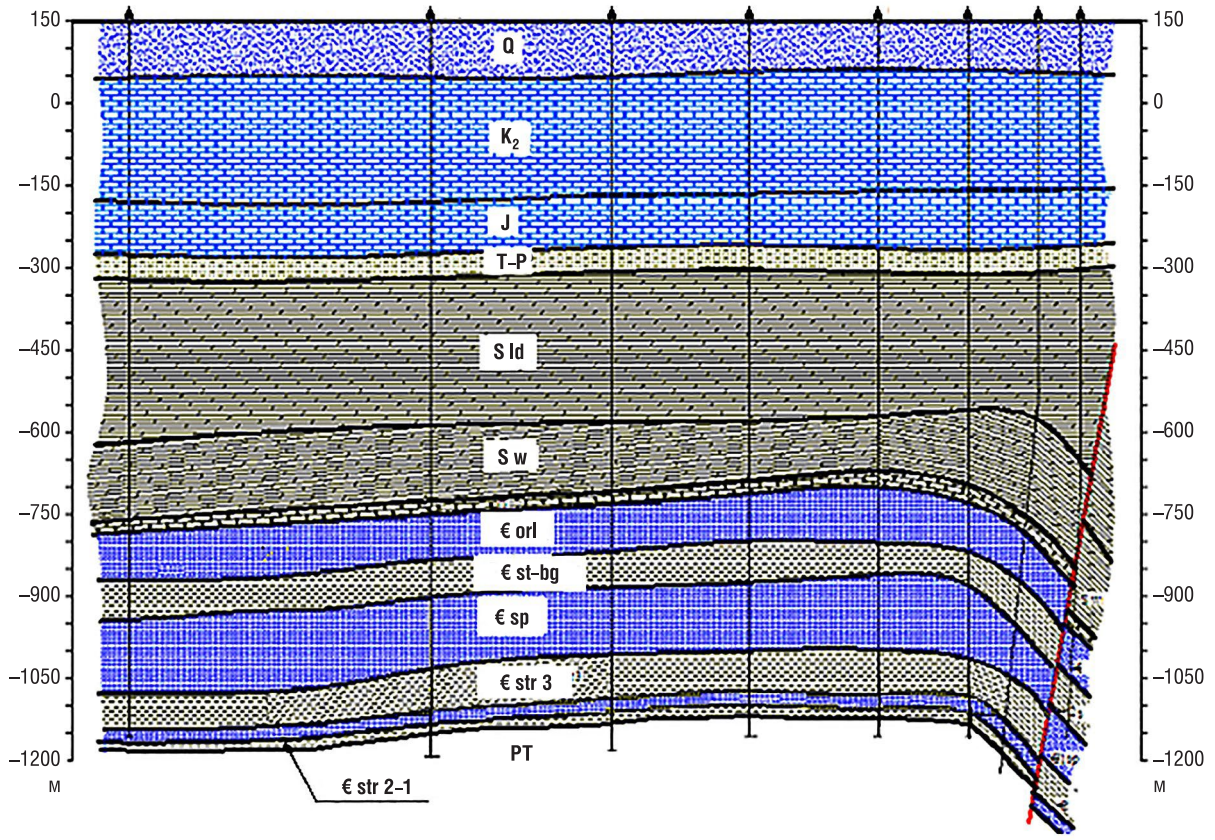


Рис. 1. Схематичный геологический разрез вдоль малой оси Прибугской структуры

Fig. 1. Schematic geological section along the minor axis of the Pribug structure

Результаты исследования вещественного состава и физико-химических свойств пород основного пласта-коллектора (€ str 2–1) и покрышки хранилища (€ str 3–2) приведены в работе [4]. Спановские (€ sp) отложения кембрийской системы также перспективны для создания в их пределах искусственной газовой залежи [5].

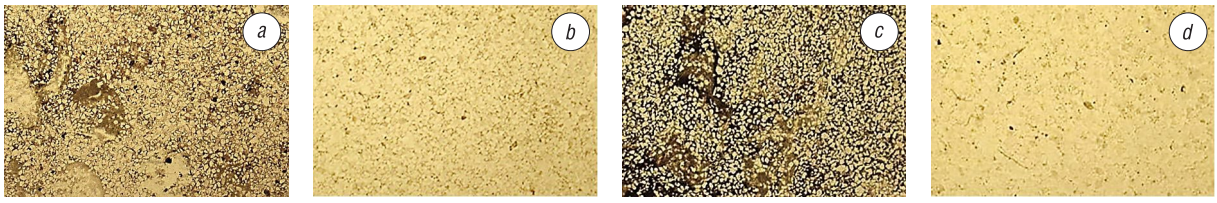
В пределах структуры спановские отложения залегают на породах страдечской свиты и представлены песчаными образованиями [6]. Они детально изучены комплексом геофизических исследований, включая специальные термометрические исследования скважин [7]. В настоящее время в пределах спановских отложений ведутся работы по созданию искусственной газовой залежи, приуроченной к кровле отложений, что требует новых знаний о петрофизических параметрах горных пород, выявлении их связей с другими (химическими, минералогическими, гранулометрическими и др.) параметрами пород с целью более эффективного использования порового пространства отложений в процессе эксплуатации газовой залежи. Кроме того, в центральной части этих отложений имеется техногенная газовая залежь, которая требует проведения мероприятий по ее регулированию.

Цель работы – выявление особенностей изменения количественных параметров горных пород в основном по мощности отложений на примере данных лабораторных комплексных исследований керна, отобранного из глубоких скважин фонда хранилища. Исследования направлены на оценку фильтрационно-емкостных свойств пород, что связано с наличием в теле отложений маломощных слабопроницаемых пропластков, которые могут выступать в качестве локальной покрышки и существенно влиять на продвижение газа к кровле отложений. Дано петрографическое описание наиболее представительных образцов пород из скв. 74 с использованием результатов лабораторных исследований их минерального, гранулометрического и химического составов. Изучено 28 образцов горных пород, равномерно распределенных по всей мощности спановских отложений из интервала глубин 1060,8–1140,2 м.

Лабораторные исследования включали следующие виды анализов: петрографическое описание пород по шлифам; исследование химического, гранулометрического составов пород; определение карбонатности и глинистых минералов в породах; определение плотности, открытой и закрытой пористостей, проницаемостей по газу и по пластовой воде на специально подготовленных образцах; исследование порового пространства пород с помощью цифровых фотографий.

Методы исследования. Состав и свойства горных пород определены по общепринятым методикам в соответствии с действующими ГОСТами. Подробное описание используемых методов приведено в [4]. Исследование порового пространства пород выполнено на основе методики ГИС-технологий обработки цифровых фотографий с использованием RGB-анализа по оттенкам красного, зеленого и синего цветов. Для исследований образец породы разрезался вдоль оси керна с последующим фотографированием поверхности цифровой камерой, выделением поверхности образца площадью около 50 мм^2, попиксельным исследованием изображения с использованием RGB-анализа, выделением порового пространства по цвету полей на фотографиях и построением кривых распределения пор по слоям в вертикальном и горизонтальном направлениях.

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведены наиболее представительные микрофотографии шлифов в поляризованном свете с увеличением ×20, представляющие спановские породы из различных глубин скв. 74.



1068,6 м 1072,8 м 1091,6 м 1128,8 м

Примечание. Песчаник красноцветный кварцевый мелко-среднезернистый, среднесортированный, с окатанными и частично слабоокатанными регенерированными зернами, с обломками глины размером до 1,5 мм (*a*, *c*). Контакты зерен конформные линейные, точечные. В обломочной части кварц (*b*, *d* – более 90 %, *a*, *c* – более 80 %), единичные зерна кварцитовидных пород и различной степени каолинитизации полевого шпата. Цемент каолинит-гидрослюдистый, пленочного, базально-порового и порово-базального типов (*a*–*d*) со значительной примесью гидроокислов железа (*a*, *c*). Цементацией охвачено более 95 % породы для образцов *a* и *c* и менее 20 % – *b* и *d*. Пористость весьма низкая, поры изолированные крупнокапиллярные (*a*, *c*), и относительно высокая с равномерным распределением изолированных мелко-, крупно- и единичных сверхкапиллярных сообщающихся пор (*b*, *d*)

Рис. 2. Фотографии шлифов (без анализатора) пород спановской свиты из различных глубин скв. 74 и их краткое петрографическое описание

Fig. 2. Thin section photos (without analyzer) of rocks of span series from different depths of the well 74 and their brief petrographic description

По всей мощности отложений породы представлены зрелым мономинеральным кварцевым песчаником с преобладанием мелкозернистой компоненты. Зерна преимущественно окатанные и слабоокатанные, мелкой и средней размерности. Среди тонкой фракции преобладают неокатанные зерна. Контакты между зернами преимущественно конформные линейные. Для наиболее пористых песчаников характерны точечные контакты соприкосновения зерен. В обломочной фракции преобладает кварц – более 90 %. Примесь калиевых полевых шпатов, кварцитовидных пород, слюд и минералов тяжелой фракции варьирует, но суммарно не превышает 10 %.

Наиболее пористые разности песчаника с содержанием кварца больше 95 % характеризуются отсутствием цементации зерен (например, рис. 2, *b*, *d*). Для пород с пониженной пористостью цементация осуществляется посредством глинистого, глинисто-железистого цемента пленочного, порово-пленочного и пленочно-порового, реже порового типов. Местами глинисто-железистого вещества так много, что оно образует в породе линзо- и прожилковидные выделения (рис. 2, *c*).

Степень пористости песчаников определяется, с одной стороны, распределением размера обломочных зерен, с другой стороны – типом цементации. Пористые породы характеризуются, как правило, близкими размерами обломочных зерен, низкой степенью преобразованности полевых шпатов, пленочным глинистым цементом и/или без цементации (рис. 2, *b*, *d*). Высокой

пористостью обладают также образцы пород из интервала глубин 1083–1085,8 м частично с карбонатным базально-поровым цементом. Для непористых или слабопористых песчаников характерно наличие обломочных зерен разной размерности и/или глинисто-железистого пленочно-порового или порового цемента (рис. 2, *a*, *c*).

Тип цементации, количество и степень заполнения порового пространства глинистым и глинисто-железистым цементом, по-видимому, в наибольшей степени обусловлены наличием в составе песчаников полевых шпатов (особенно калиевых), сульфидных и других форм железа и их постседиментационными преобразованиями, чем присутствием первичного обломочного глинистого вещества.

В рассматриваемых образцах песчаников преобладает капиллярная пористость. Поры в слабопористых песчаниках в основном изолированные тетра- и ромбоэдрические мелкокапиллярные, в пористых – мелко- и крупнокапиллярные изолированные и чаще сообщающиеся.

Химический состав пород. Химический состав отражает вариации содержания породообразующих минералов и минералов-примесей в породах и может служить для косвенного выделения коллекторов и покрышек, качественно оценивать их свойства. На рис. 3 представлены основные результаты лабораторных исследований химического состава спановских пород в виде кривых изменения содержания породообразующих минералов по глубине скв. 74 в сопоставлении с графиком изменения градиента температуры пород (G), измеренного в скважине.

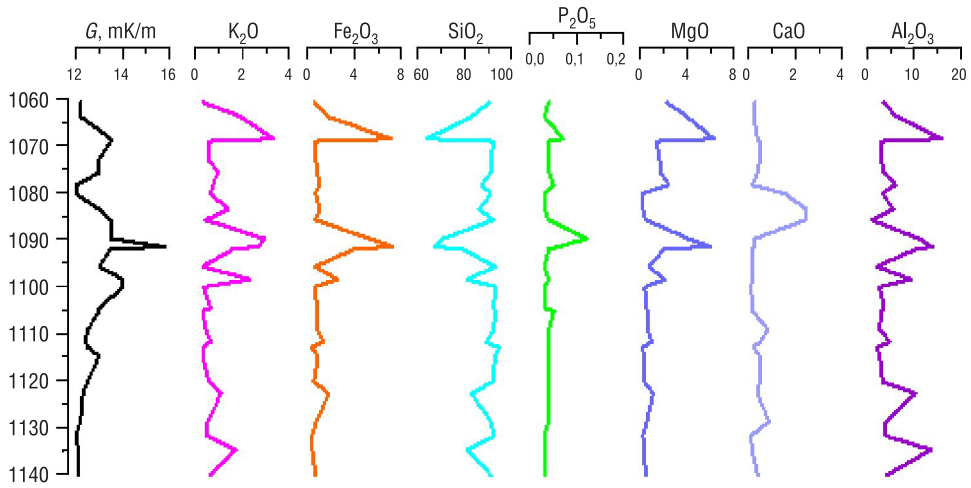


Рис. 3. Изменение компонентов химического состава пород спановской свиты по глубине скв. 74

Fig. 3. Change of chemical composition components of rocks of span series with depth in well 74

В связи с относительной однородностью отложений градиент температуры косвенно отражает наличие более глинистых интервалов пород: более высокий градиент температуры соответствует породам с повышенным содержанием глинистых компонентов. Это положение позволяет более обосновано отождествлять данные лабораторных исследований керна реальному расположению пород в отложениях скважины.

По данным химического анализа в составе большинства изучаемых пород преобладает кремнезем (SiO_2), так как основным минералом является кварц. Его содержание по глубине отложений изменяется в узких пределах (от 80 до 90 %) и лишь для отдельных образцов снижается до 65 % (рис. 3). Характер изменения значений окислов железа, калия, алюминия, магния и натрия в целом соответствует друг другу по всей мощности отложений. Их повышенные содержания связаны с присутствием глинистых минералов, окислов железа и полевых шпатов и могут являться дополнительным критерием выделения разностей пород по фильтрационно-емкостным параметрам. Как правило, повышенное содержание этих минералов характерно для глинистых разностей пород и сопровождается понижением их пористости [8]. Такие породы наиболее полно выделяются в верхней части отложений скв. 74 на глубинах 1068,6 и 1089,8–1092,0 м и характеризуются повышенным градиентом температуры. Кроме того, в их химическом составе отмечается резкое снижение кварца (рис. 3).

В отличие от песчаников страдечских отложений [4], исследованные породы характеризуются весьма низким содержанием карбонатов, присутствующих в виде примесей (доли процента). Лишь в интервале глубин 1083,6–1085,8 м выделяется пачка пород с содержанием карбонатов до 2,5 %. Низкая концентрация карбонатов является благоприятным фактором для сохранения высокой пористости и проницаемости всего разреза спановских отложений. Для всех исследуемых образцов пород характерно также весьма низкое содержание сульфатов (до 0,02 %), фосфатов (0,04 %) и хлоридов (0,005 %) и незначительное содержание оксида натрия (0,1 %).

Анализ химического состава пород показывает, что в теле спановских отложений присутствуют маломощные пропластки с повышенным содержанием в цементирующей части окислов железа, калия, алюминия, магния и натрия, которые имеют тесную связь с наличием глинистых компонентов в породе. Следует ожидать, что такие породы будут обладать пониженной пористостью и проницаемостью. Химические компоненты пород достаточно четко коррелируют между собой и могут являться дополнительным критерием выделения неоднородностей в рассматриваемых отложениях по фильтрационно-емкостным параметрам пород.

Гранулометрический и минеральный составы и структура порового пространства пород. Гранулометрический состав во многом определяет фильтрационно-емкостные, физические и химические свойства пород. При характеристике пород использовали следующую классификацию зерен по их крупности: гравий – 10,0–1,0 мм, песок –1,0–0,1 мм, алеврит – 0,1–0,005 мм, глина – меньше 0,005 мм (таблица). Крупные фракции гравия (больше 2,5 мм) в образцах керна отсутствовали, в связи с чем в таблице приведено содержание только его мелкой разности.

Гранулометрический состав спановских пород скв. 74 (мас.%)
Granulometric composition of the span rocks in well 74 (wt.%)

Глубина, м	Гравий	Песок			Алеврит			Глина
	1,0–2,5 мм	0,5–1,0 мм	0,25–0,5 мм	0,1–0,25 мм	0,05–0,1 мм	0,025–0,05 мм	0,005–0,025 мм	<0,005 мм
1060,8	0	0	0,59	81,63	15,27	0,72	1,69	0,1
1063,8	0	0,98	1,52	17,57	67,70	4,88	3,54	3,81
1068,6	0,08	2,39	2,90	39,24	23,06	7,53	7,63	17,17
1069,1	0	0,26	1,40	76,81	16,21	1,49	1,49	2,34
1072,8	0,09	0,19	0,39	84,89	9,39	1,48	0,93	2,64
1075,8	0	0,14	2,51	68,60	23,84	1,47	1,00	2,44
1078,4	0	0,14	1,43	63,89	24,92	2,89	1,68	5,05
1080,2	0,09	0,21	2,34	48,45	33,22	6,91	4,65	4,13
1083,6	0,07	0,24	1,12	65,26	26,82	2,37	1,89	2,23
1085,8	0	0,06	0,60	77,45	18,42	1,19	0,70	1,58
1089,8	0	0,04	0,63	43,02	45,24	3,75	2,66	4,66
1091,6	0,11	1,36	4,39	56,96	17,27	6,88	4,67	8,36
1092,0	0	0,04	4,02	61,04	15,16	4,21	3,69	11,84
1095,8	0,03	0,09	0,45	80,62	15,56	1,04	0,99	1,22
1098,5	0,13	0,32	0,61	29,81	54,34	5,40	3,85	5,54
1100,1	0,02	0,05	0,41	86,21	10,78	0,61	0,19	1,73
1104,6	0,01	0,11	0,21	69,00	25,83	1,93	1,62	0,99
1105,2	0	0,04	0,20	84,92	11,82	0,90	0,41	1,71
1109,3	0,70	0,81	5,38	77,10	12,14	1,60	2,05	0,22
1111,8	0	0,05	1,47	70,68	21,52	2,23	1,54	2,51
1113,0	0,02	0,08	4,72	89,18	3,87	0,44	0,42	1,27
1114,8	0	0,01	3,88	71,05	17,04	3,01	1,66	3,35
1120,3	0,25	0,25	2,08	86,39	6,73	1,27	0,72	2,31
1122,8	0	0,04	11,43	70,00	9,96	3,68	1,14	3,75
1128,8	0	0,12	25,44	68,18	2,57	0,68	0,80	2,21
1131,8	0,02	0,14	2,92	87,40	6,50	1,31	0,61	1,10
1134,8	0	0,08	13,16	75,01	5,87	1,20	1,07	3,61
1140,2	0	0,62	32,33	61,53	3,18	0,67	0,57	1,10

Анализ изменения гранулометрического состава образцов пород вместе с результатами их петрографического описания показывает, что исследуемые породы представлены в основном песчаниками мелкозернистыми, и лишь отдельные образцы имеют повышенное содержание алевритовой фракции. Такие породы, как правило, обогащены глинистыми минералами. В целом породы спановских отложений имеют незначительную примесь глинистых минералов, хотя в отдельных образцах содержание глин достигает 17 % (таблица, глуб. 1068,6 м). Более глинистые породы выделяются также в интервале глубин 1089,8–1092 м, а наличие цементирующего вещества с преобладанием группы гидрослюды и каолинита, заполняющего поры, резко снижает пористость и проницаемость таких пород. Данные гранулометрического состава хорошо согласуются с результатами химического анализа и показывают принадлежность изучаемых пород преимущественно к песчаному ряду. Малое количество глинистого цементирующего вещества в породах предполагает достаточно высокую их пористость и проницаемость.

Значимое влияние на петрофизические свойства пород оказывает минеральный состав, который, как правило, согласуется с данными петрографии, химического и гранулометрического составов и др. Изучение минерального состава пород указывает, что преобладающим минералом (более 50 %) здесь является кварц, причем породы в интервалах 1069,1–1085,8 и 1100,1–1120,3 м практически не содержат примеси. Большая часть породообразующих минералов-примесей (5–30 %) представлена каолинитом и гидрослюдой с подчиненными значениями полевого шпата. Такие примеси характерны для пород с более высокими значениями глинистого материала на глубинах 1068,6 м, 1089,8–1092,0, 1098,5, 1122,8 м. В составе малой примеси (0–5 %) преобладают каолинит, гидрослюда и гематит, причем гематит характерен для образцов породы с повышенным содержанием глины.

В связи с тем что основное влияние на коллекторские свойства пород оказывают глинистые минералы, они были выделены из пород и исследованы с помощью рентгенофазового анализа. Рассмотрено содержание гидрослюды и каолинита в породе и в глинистой фракции. Установлено практически одинаковое содержание гидрослюды и каолинита в породе с малой глинистостью. Для образцов с повышенной глинистостью (глубины 1068,6, 1089,8–1092,0 и 1122,8 м) характерно преобладание гидрослюды над каолинитом как в породе, так и в глинистой фракции. Это явление связано с генезисом изучаемых пород в процессе формирования спановских отложений. Каолинит является типичным терригенным компонентом глинистой фракции песчаников. Он образуется в результате процессов каолинизации полевых шпатов. Гидрослюда – типичный глинистый компонент морских аридных фаций осадконакопления. Поэтому породы с повышенным содержанием глинистых минералов являются более гидрослюдистыми, а увеличение вклада гидрослюды в общий объем глинистости приводит к изменению структуры порового пространства, уменьшению эффективной пористости и проницаемости.

Структура порового пространства пород-коллекторов исследована с помощью компьютерного анализа цифровых фотографий, снятых на срезах образцов (рис. 4). Цифровые фотографии пород (рис. 4, *a*, *c*) и фотографии их компьютерной обработки (рис. 4, *b*, *d*) выполнены в одинаковых условиях, поэтому увеличение и размер поля зрения (17 мм) на фотографиях одинаковы.

Особенностью изучаемых пород является достаточно равномерное распределение пор, что указывает на преобладание гомогенных структур порового пространства. Слоистость в рас-

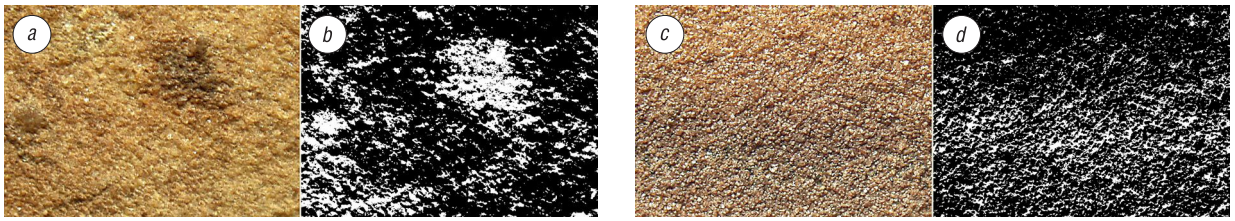


Рис. 4. Фотографии песчаников с глубин 1104,6 м (*a*, *b*, пористость 24,5 %) и 1105,2 м (*c*, *d*, пористость 20,0 %) скв. 74 и результаты их компьютерной обработки. Очаговое (*b*) и слоистое (*d*) распределение пор

Fig. 4. Photos of sandstones with depths of 1104,6 m (*a, b*, porosity 24,5 %) and 1105,2 m (*c, d*, porosity 20,0 %) in well 74 and the results of their computer processing. Localized (*b*) and laminate (*d*) pore distribution

пределении пор в подавляющем большинстве выражена слабо и связана с первичной осадочной слоистостью песчаников. Следует отметить, что в данных породах, в отличие от изученных пород-коллекторов страдечских отложений [4], отсутствуют локальные области и участки с пониженной пористостью, так как глинистый и вторичный карбонатный цемент не характерен для них. Наоборот, в отдельных образцах отмечаются локальные области с повышенной пористостью. Этот эффект связан с реликтовой структурой исходных песчаных пород. По-видимому, реликтовые структуры повышенной пористости связаны с органогенными остатками, преобразованными и разложившимися в процессах эпигенеза, но способствующими сохранению повышенной пористости в местах их локализации. Отмечаются два типа реликтовых органогенных объектов в изучаемых породах-коллекторах: локальное реликтовое распределение органики (рис. 4, *b*) и слоистое распределение исходной органики (рис. 4, *d*).

Органическое вещество, как правило, выделяется на цифровых фотографиях пород в виде более темных слоев и объектов в связи с процессами углефикации (рис. 4, *a*, *c*). Очевидно, слоистое распределение органического вещества связано с ритмичностью накопления органического детрита в отдельных слойках, а локальное распределение – с реликтами органических обломков. В обоих случаях органические остатки способствуют повышенной пористости на участках их локализации.

Породы с повышенной глинистостью, представленные преимущественно красноцветным мелкозернистым песчаником, характеризуются повышенным содержанием цемента в порах и их неравномерным заполнением (рис. 5).

Встречаются маломощные (до 1 м) прослойки пород с ярко выраженным слоистым строением, в которых среднезернистые песчаники контактируют с мелкозернистыми песчаниками с повышенной глинистостью (рис. 5, *a*, глуб. 1080,2 м), а также интервалы мелкозернистого песчаника, поровая часть отдельных прослоек которого заполнена каолинит-гидрослюдистым цементом (рис. 5, *b*, глуб. 1091,6 м). В обоих случаях наличие глинистого вещества в порах приводит к значительному уменьшению открытой пористости таких пород и существенному снижению проницаемости всего пропластка.

Плотность, пористость, проницаемость и остаточная водонасыщенность пород. Результаты исследования характера изменения физических и гидродинамических параметров пород по разрезу отложений и определение их значений широко используются для расчета технологических режимов эксплуатации скважин и ПХГ в целом. На рис. 6 приведены основные результаты таких исследований образцов спановских пород из скважины 74 ПХГ. Проницаемость пород определена при их полном насыщении пластовой водой.

Представленные на рис. 6 результаты указывают на весьма слабое изменение по разрезу физических и гидродинамических характеристик рассматриваемых пород, что связано с их однотипностью – преобладаем песчаных разностей. Плотность пород составляет в среднем 21,0 г/см^3, общая и открытая пористость – 23,0 и 16,0 % соответственно. Максимальные значения открытой пористости приурочены к песчаникам с высоким (более 90 %) содержанием кварца, минимальные – к песчаникам с повышенным содержанием глинистого материала в породе (глуб. 1068,6 м, 1080,2, 1091,6, 1114,8 м). Отмечается тенденция роста с глубиной проницаемости пород для газа от 250 в кровле отложений до 550 мД в подошве и для воды от 200 до 500 мД. Очевидно, это связано с преобладанием более глинистых пород в верхней половине отложений по отношению к нижней (см. таблицу). Кроме того, для ряда образцов отмечается значительное уменьшение проницаемости пород, которое связано с двумя основными причинами – присутствием глинистых

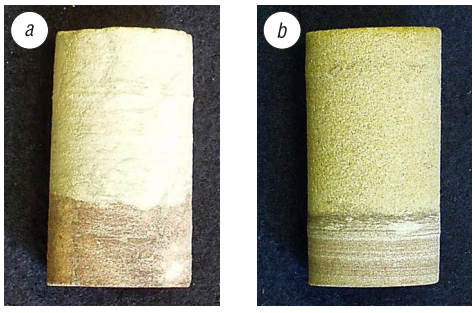


Рис. 5. Контакт песчаника среднезернистого (верхняя часть керна) и мелкозернистого с глинистым цементом (*a*) и контакт песчаника мелкозернистого без цемента (верхняя часть керна) с каолинит-гидрослюдистым цементом (*b*)

Fig. 5. Medium-grained sandstone (top of the drill sample) and fine-grained sandstone contact with argillaceous cement (*a*) and fine-grained sandstone without cement (top of the drill sample) contact with kaolin-hydromicaceous cement (*b*)

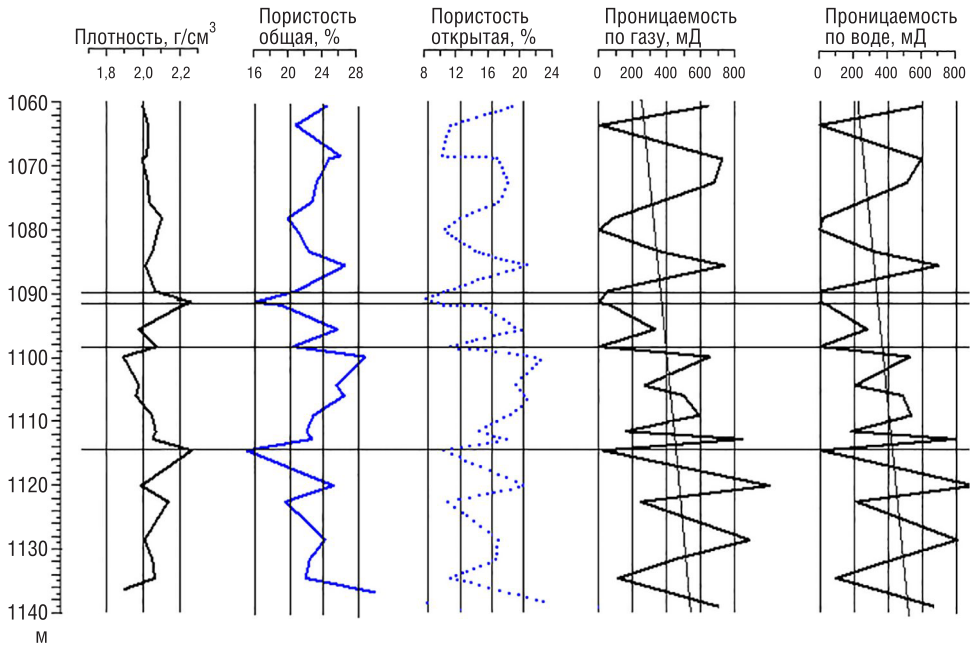


Рис. 6. Изменение физических и гидродинамических параметров пород спановской свиты по глубине скв. 74 (проницаемость определена вдоль оси керна)

Fig. 6. Change of physical and dynamic parameters of rocks of span series with depth in well 74 (permeability determined along the core sample axis)

минералов и в меньшей степени с плотностью пород и, как следствие, резким уменьшением их порового пространства. Это породы на глубинах 1068,6 м, 1080,2, 1091,6, 1098,5, 1114,8 м, для которых проницаемость по газу составляет десятые и сотые доли миллидарси.

Породы с весьма низкой проницаемостью характеризуются высокой остаточной водонасыщенностью, которая определяется структурой порового пространства и степенью его заполнения цементным веществом. В изучаемых породах остается в среднем 25 % воды после центрифугирования. В отдельных породах с существенной примесью глинистых минералов (глуб. 1068,6 м, 1080,2, 1091,6, 1114,8 м) количество остаточной воды возрастает до 50–60 %. Отмечается закономерность обратной связи остаточной водонасыщенности с открытой пористостью и проницаемостью пород. В песчаниках с высокой остаточной насыщенностью водой открытая пористость и проницаемость резко уменьшаются. Большинство изученных пород характеризуются умеренной остаточной водонасыщенностью и обладают достаточно высокой открытой пористостью и проницаемостью.

Заключение. Выявлены основные особенности вещественного состава и физических свойств спановских пород Прибугской структуры на примере исследования образцов керна скв. 74. Большинство исследованных пород представлено песчаником мелкозернистым, реже среднезернистым, мономинеральным кварцевым с содержанием кварца больше 90 %. Примесь калиевых шпатов, слюд и минералов тяжелой фракции не превышает 10 %. Цемент каолинит-гидрослюдистый, пленочного, базально-порового и порово-базального типов с примесями гидроокислов железа. Наиболее пористые песчаники характеризуются отсутствием цемента. Их проницаемость достигает 800 мД, остаточная водонасыщенность 20–25 %. Степень пористости песчаников определяется, с одной стороны, гранулометрическим составом, с другой стороны – типом цементации. В наименее пористых образцах пород цемент преимущественно глинистый; карбонатный цемент отсутствует.

Повышенные содержания алюминия, калия, железа и магния в породах связаны с присутствием глинистых минералов и полевых шпатов. Основными глинистыми минералами пород являются гидрослюда и каолинит, причем для наиболее глинистых пород характерно значимое

превышение гидрослюды над каолинитом, что приводит к существенному снижению их проницаемости, высокой остаточной водонасыщенности (50–60 %). Такие породы расположены на глубинах 1068,6, 1098,5, 1114,8 м. В интервале глубин 1089,8–1092,0 м расположен пропласток пород с весьма низкой проницаемостью – сотые доли миллидарси.

Таким образом, изученные спановские породы в большинстве образцов являются высококачественными коллекторами, пригодными для эффективной эксплуатации в условиях ПХГ. Однако в разрезе отложений имеются маломощные пропластки пород с повышенной глинистостью и весьма низкой проницаемостью, способные быть локальной покрышкой и удерживать значительные объемы газа в пределах структуры. При технологическом планировании создания и эксплуатации искусственной газовой залежи в рассматриваемых отложениях необходимо учитывать местоположение таких пропластков.

Благодарности. Авторы благодарны сотрудникам отдела физико-химических методов исследований государственного предприятия «БелНИГРИ», которые выполнили основные объемы лабораторных исследований керна.

Acknowledgements. The authors are grateful to the Department of Physico-Chemical Investigation Methods of BelNIGRI State enterprise personnel, which fulfilled the main volume of laboratory research core.

Список использованных источников

1. Тектоника запада Восточно-Европейской платформы: Проект N 86 МПГК «Вост.-Европ. платформа (юго-зап. край)»/ Р. Г. Гарецкий, Р. Е. Айзберг, Э. А. Левков; под ред. Р. Г. Гарецкого; АН БССР, Ин-т геохимии и геофизики, Белорус. ком. по Междунар. прогр. геол. корреляции, Комис. по тектонике Белоруссии и Прибалтики. – Минск: Наука и техника, 1990. – 168 с.

2. *Зиновенко, Г. В.* Балтийско-Приднестровская зона перикратонных опусканий / Г. В. Зиновенко; под ред. Р. Г. Гарецкого; АН БССР, Ин-т геохимии и геофизики НАН Беларуси. – Минск: Наука и техника, 1986. – 215 с.

3. *Абраменко, В. И.* Корреляция кембрийских отложений южной части Подлясско-Брестской впадины / В. И. Абраменко, Г. В. Зиновенко, Л. В. Пискун // Докл. АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 6. – С. 557–560.

4. *Левашкевич, В. Г.* Вещественный состав и физические свойства горных пород нижнего кембрия и верхнего протерозоя Прибугской структуры Подлясско-Брестской впадины / В. Г. Левашкевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 89–98.

5. *Семенов, Е. О.* Оценка экранирующих характеристик глинистых пород кембрийско-силурийского возраста Прибугского ПХГ / Е. О. Семенов, О. Г. Семенов, С. А. Хан // Газовая промышленность. – 2014. – № 11. – С. 43–46.

6. *Зиновенко, Г. В.* Балтийская серия нижнего кембрия Прибугского поднятия и основные закономерности её строения / Г. В. Зиновенко, Т. В. Воскобойникова // Літасфера. – 2007. – № 2 (27). – С. 115–120.

7. *Левашкевич, В. Г.* Геотермия запада Восточно-Европейской платформы / В. Г. Левашкевич. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 153 с.

8. *Котельников, Д. Д.* Глинистые минералы осадочных пород / Д. Д. Котельников, А. И. Конюхов. – М.: Недра, 1986. – 247 с.

References

1. Garetskii R. G. (ed.), Aizberg R. E., Levkov E. A. *Tectonic of the west of the East-European platform*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1990. 168 p. (in Russian).

2. Zinovenko G. V. *Baltic-Dniester pericratonic subsideuce ron*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1986. 215 p. (in Russian).

3. Abramenko V. I., Zinovenko G. V., Piskun L. V. Correlation of Cambrian sediments of the southern part of Podlesse-Brest depression. *Doklady Akademii nauk BSSR* [Reports of the Academy of Sciences of the BSSR]. 1989, vol. 33, no. 6, pp. 557–560 (in Russian).

4. Levashkevich V. G. The material composition and physical properties of lower Cambrian and upper Proterozoic rocks of the Bug structure in the Podlesse-Brest depression. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2017, no. 1, pp. 89–98 (in Russian).

5. Semenov E. O., Semenov P. G., Khan S. A. Evaluation of protective characteristics of the Silur-Cambrian rocks clay of the Pribug UGS. *Gazovaya promyshlennost = Gas Industry Magazine*, 2014, no. 11, pp. 43–46 (in Russian).

6. Zinovenko G. V., Voskoboinikova T. V. Baltic series of lower Cambrian Pribug raising and main regularities of its structure. *Litasfera = Lithosphere*, 2007, no. 2(27), pp. 115–120 (in Russian).

7. Levashkevich V. G. *Geothermy of the West of the East European platform*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2013. 153 p. (in Russian).

8. Kotelnikov D. D., Konykhov A. I. *Clay minerals of sedimentary rocks*. Moscow, Nedra Publ., 1986. 247 p. (in Russian).

Информация об авторах

Левашкевич Владимир Георгиевич – д-р геол.-минерал. наук, вед. науч. сотрудник, Институт природопользования, Национальная академия наук Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: levashk@presidium.bas-net.by

Самодуров Владимир Петрович – канд. геол.-минерал. наук, доцент, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 16, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladimir_samodurov@tut.by

Шпак Сергей Евгеньевич – вед. геолог, Открытое акционерное общество «Газпром трансгаз Беларусь» (ул. Некрасова, 9, 220040, Минск, Республика Беларусь). E-mail: style28@tut.by

Information about the autors

Vladimir G. Levashkevich – D. Sc. (Geological-mineralogical), Leading Researcher, Institute for Nature Management, National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skorina, Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levashk@presidium.bas-net.by

Vladimir P. Samodurov – Ph. D. (Geological-mineralogical), Associate Professor, Belarusian State University (16, Leningradskaya, Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimir_samodurov@tut.by

Sergei E. Shpak – Leading geologist, Open Joint Stock Company «Gazprom Transgaz Belarus» (9, Nekrasova, Str., Minsk, Republic of Belarus). E-mail: style28@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

РАДЫЁХІМІЯ

RADIOCHEMISTRY

УДК 544.58
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-359-368

Поступила в редакцию 20.02.2018
Received 20.02.2018

П. В. Тылец[1], О. В. Тугай[1,2], В. О. Крот[1,2], А. А. Иванюкович[3], С. А. Сорока[3], Д. И. Бринкевич[1,2], С. Д. Бринкевич[1,2], О. А. Барановский[1], Г. В. Чиж[1]

[1]РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова, Минск, Беларусь
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[3]Белорусский государственный институт метрологии, Минск, Беларусь

ДОЛГОЖИВУЩИЕ РАДИОНУКЛИДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ [^{18}F]ФТОРХОЛИНА ДЛЯ ПЭТ-ДИАГНОСТИКИ

Аннотация. Исследовано распределение долгоживущих радионуклидов между готовой лекарственной формой, регенерированной водой [^{18}O]H_2O и картриджами сорбционной очистки в процессе производства [^{18}F]фторхолина. Определен изотопный состав долгоживущих радионуклидов ($t_{1/2}$ = 10–312 сут), рассмотрены механизмы их образования и накопления на картриджах. Показано, что в произведенных партиях радиофармпрепарата содержание долгоживущих радионуклидов на 5 порядков ниже предельных значений, задаваемых соответствующей статьей 07/2016:2793 Европейской фармакопеи. Полученные результаты имеют важное значение для оптимизации методов обращения с радиоактивными отходами при производстве [^{18}F]фторхолина с использованием циклотрона IBA Cyclone 18/9 HC и, как следствие, минимизации дозовых нагрузок персонала.

Ключевые слова: радиофармпрепараты, радионуклиды, [^{18}F]фторхолин, циклотрон

Для цитирования. Долгоживущие радионуклиды при получении [^{18}F]фторхолина для ПЭТ-диагностики / П. В. Тылец [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 359–368. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-359-368

P. V. Tylets[1], O. V. Tugay[1,2], V. O. Krot[1,2], A. A. Ivaniykovich[3], S. A. Soroka[3], D. I. Brinkevich[1,2], S. D. Brinkevich[1,2], O. A. Baranovski[1], G. V. Chizh[1]

[1]N. N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[3]Belarusian State Institute for Metrology, Minsk, Belarus

LONG-LIVED RADIONUCLIDES IN THE PRODUCTION OF [^{18}F]FLUOROCHOLINE FOR PET-DIAGNOSIS

Abstract. In the present study the distribution of long-lived radionuclides between the drug product, recovered water [^{18}O]H_2O and solid phase extraction cartridges was studied in [^{18}F]fluorocholine production process. Isotopic composition for long-lived nuclides (half-lives = 10–312 days) was determined, the mechanisms of their formation and accumulation on cartridges are considered. It was shown that in the batches of pharmaceutical produced the content of long-lived nuclides is by 5 orders of magnitude lower than the limit value specified by the appropriate 07/2016:2793 European Pharmacopoeia article. The results obtained are of vital importance for optimization of the procedures for radioactive waste management in the production of [^{18}F]fluorocholine using IBA Cyclone 18/9 HC cyclotron and, consequently, for minimization of radiation exposure of personnel.

Keywords: radiopharmaceuticals, radionuclides, [^{18}F]fluorocholine, cyclotron

For citation. Tylets P. V., Tugay O. V., Krot V. O., Ivaniykovich A. A., Soroka S. A., Brinkevich D. I., Brinkevich S. D., Baranovski O. A., Chizh G. V. Long-lived radionuclides in the production of [^{18}F]fluorocholine for PET-diagnosis. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no.3, pp. 359–368 (In Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-359-368

Введение. На базе РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н. Н. Александрова в октябре 2015 г. был введен в эксплуатацию Республиканский центр позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ-центр). Создание первого в своем роде в Республике Беларусь объекта ядерной медицины, включающего радиохимическое производство и ПЭТ-КТ диагностический комплекс, позволило улучшить результаты лечения пациентов с онкопатологией; увеличить долю финансово-сберегающих операций; сократить расходы на проведение лекарственной терапии; исключить необходимость направления пациентов для диагностики и лечения за рубежом.

Метод ПЭТ основан на использовании биологически активных веществ или их аналогов, меченных короткоживущими позитрон-излучающими радионуклидами, которые после внутривенного введения пациенту позволяют получать прижизненную информацию о биохимических процессах, в том числе патофизиологических. Применение короткоживущих радионуклидов, преимущественно ^{18}F с периодом полураспада 109,8 мин и ^{11}C с $t_{1/2}$ = 20,4 мин, реже ^{13}N с $t_{1/2}$ = 9,97 мин, позволяет значительно снизить дозовую нагрузку на пациента, поскольку к окончанию исследования основная доля радиоактивной метки уже распадается. С другой стороны, для персонала использование короткоживущих изотопов предопределяет необходимость работы с высокими активностями γ-излучающих радионуклидов непосредственно за несколько десятков минут до введения радиоактивного препарата. Особенности физики аннигиляции позитрона – одновременное испускание двух γ-квантов со строго детерминированной энергией 511 кэВ под углом 180 ± 0,2° позволяют с использованием специального кольцевого детектора ПЭТ-томографа регистрировать вплоть до единичных актов радиоактивного β^+-распада нуклидов, что и обеспечивает высокую чувствительность метода [1].

[^{18}F]фторхолин является фторированным по метильной группе аналогом холина – важнейшего компонента липидных мембран клеток. Радиофармпрепарат на его основе используется в основном для выявления метастазов рака простаты, реже для диагностики опухолей и метастазов в головном мозге [2]. Изотоп ^{18}F для последующего производства [^{18}F]фторхолина получают по реакции ^{18}O(p,n)^{18}F при облучении протонами обогащенной по кислороду-18 воды ([^{18}O]H_2O) [3]. Материалы мишени ускорителя в ходе наработки [^{18}F]фторида под воздействием высокоэнергетических протонов и нейтронов подвергаются сильной активации, что в последующем приводит к загрязнению ^{18}F-содержащих радиофармпрепаратов долгоживущими радионуклидами и образованию твердых и жидких радиоактивных отходов [4]. Цель настоящей работы – выявление закономерностей в распределении радионуклидов между регенерированной водой, картриджами сорбционной очистки и готовой лекарственной формой в процессе производства [^{18}F]фторхолина для минимизации дозовых нагрузок пациентов и производственного персонала.

Материалы и методы. Наработку радионуклида ^{18}F осуществляли на ускорителе Cyclone 18/9 HC (IBA, Бельгия) при облучении протонами с энергией 18 МэВ воды, обогащенной по ^{18}O до 98 % (Центр молекулярных исследований, Россия). Использовали ниобиевую мишень объемом 3,2 мл с входным окном из сплава Havar толщиной 25 мкм. Синтез [^{18}F]фторхолина выполняли на микрореакторном модуле синтеза радиофармацевтических препаратов Synthra RN plus (Synthra GmbH, Германия). При производстве использовали картриджи твердофазной очистки QMA light, Silica long, HLB Oasis и CM компании Waters (США) и модифицированную методику, приведенную в [5]. Из облученной воды [^{18}F]фторид выделяли на анионообменном картридже QMA light. Непосредственно перед синтезом его кондиционировали 5 мл 8,4 % $NaHCO_3$, а потом промывали идентичным объемом воды. Прошедшую через картридж облученную [^{18}O]H_2O собирали во флаконы для регенерации и удаляли из горячей камеры синтеза не ранее чем через сутки после синтеза. Схема синтеза радиофармацевтического препарата приведена на рис. 1.

Сушку [^{18}F]фторида выполняли при пониженном давлении 30–40 кПа в токе гелия при температурах от 60 до 120 °C. Активированный криптандом 2.2.2. «сухой» [^{18}F]фторид нагревали с дибромметаном в ацетонитриле при 120 °C в течение 5 мин. После охлаждения до 40 °C [^{18}F]фторбромметан ($t_{кип}$ = 16 °C) отгоняли из реактора в токе гелия (40 мл/мин) и очищали от органических растворителей на мелкодисперсном оксиде кремния (картридж Silica long).

Фторалкилирование N,N-диметиламиноэтанола проводили в присутствии диметилсульфоксида (сорастворитель) при комнатной температуре на слабополярном картридже HLB Oasis, содержащем сополимер N-винилпирролидона и дивинилбензола. Образующийся продукт смы-

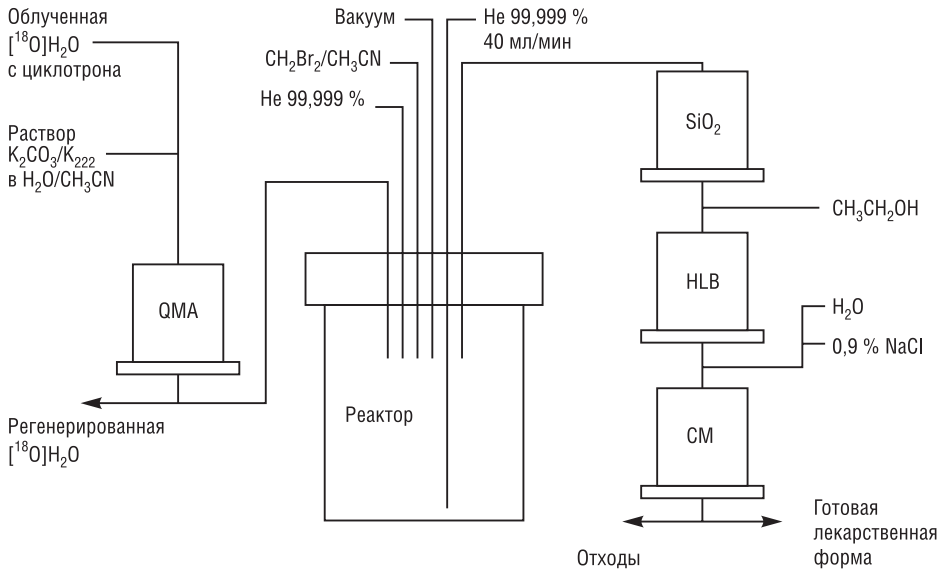


Рис. 1. Схема синтеза радиофармпрепарата [^{18}F]фторхолин

Fig. 1. Synthesis scheme of [^{18}F]fluorocholine

вали 96%-ным этанолом на катионообменный картридж CM, далее его промывали водой для удаления органических растворителей. Раствор [^{18}F]фторхолина элюировали с картриджа CM 0,9%-ным раствором NaCl, смешивали с 2 мл 0,1 М фосфатного буфера для коррекции pH до значений 4,5–5,5 единиц. Готовую лекарственную форму отправляли на фасовку по флаконам.

Для обеспечения радиационной защиты персонала выделение [^{18}F]фторида, синтез и фасовку [^{18}F]фторхолина осуществляли в горячих камерах производства Comecer (Италия) с эффективностью защиты по всем направлениям не менее 75 мм свинцового эквивалента. Транспортировку флакона 15 мл осуществляли в контейнерах CF18 PB Comecer с толщиной защитного слоя свинца 40 мм.

Мощность дозы γ-излучения на рабочих местах персонала контролировали дозиметром ДКС-АТ1121 (Атомтех, Беларусь). Идентификацию нуклидов и определение их активности выполняли с использованием спектрометра на особо чистом германии: детекторная система GEM40-83/DSPEC jr 2.0; энергетический диапазон 14,5–2911,4 кэВ; разрешение 0,182 кэВ/канал. Измерения активности образцов проводили на калибраторе активности Isomed 2010 (MED Nuklear - Medizintechnik Dresden Gmb, Германия). Из-за высокой активности картриджей измерения проводили не менее чем через сутки после синтеза.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Значения активности регенерированной воды и картриджей, используемых при синтезе [^{18}F]фторхолина, по результатам измерений после 45 производств представлены в табл. 1. Наработанная на циклотроне активность нуклида ^{18}F для одного синтеза варьировалась в пределах 260–320 ГБк при среднем токе на мишени 78 мкА. Активности картриджей Silica long, CM и HLB через сутки после синтеза хорошо коррелировали с наработанной на циклотроне активностью ^{18}F, в то время как для картриджа QMA такая зависимость отсутствовала. По истечении двух суток после синтеза активность ^{18}F уменьшается в силу радиоактивного распада ~ в 78×10^6 раз, поэтому большинство картриджей (за исключением QMA) и остатки готовой лекарственной формы имели мощность дозы γ-излучения менее 1 мкЗв/ч на расстоянии 10 см и могли быть переведены в категорию «нерадиоактивные отходы», согласно [6].

Остаточная активность картриджа QMA через двое суток после синтеза варьировалась в широких пределах – от 4 до 127 кБк и впоследствии медленно снижалась. Приведенные экспериментальные данные указывают на наличие в картридже QMA долгоживущих радионуклидов с периодом полураспада свыше суток, активность которых может составлять до 30–45 % от активности ^{18}F при измерении в конце первых суток после синтеза.

В регенерированной воде концентрация долгоживущих радионуклидов была еще выше – активность ^{18}F через сутки после синтеза не превышала 10–30 % от общей активности пробы.

Таблица 1. **Средние значения активности картриджей и регенерированной воды после производства [^{18}F]фторхолина**

Table 1. **Average values of activity for cartridges and recovered water after [^{18}F]fluorocholine production**

Картридж	Диапазон изменения активности (в кБк) после синтеза		
	1 сут	2 сут	7 сут
QMA	163–297	4–127	3–95
Silica	2530–2980	1	< 1
CM	16–20	< 1	< 1
HLB	23–28	< 1	< 1
Регенерированная вода	235–880	60–385	45–340

Измеренные нами зависимости изменения активности от времени на картридже QMA и в регенерированной воде свидетельствуют о том, что от синтеза к синтезу может варьироваться не только соотношение активностей долгоживущих радионуклидов, но и их радионуклидный состав. Типовые кривые спада активности долгоживущих радионуклидов на картридже QMA и в регенерированной воде приведены на рис. 2. Описать зависимости активности исследованных образцов одной, двумя или тремя экспонентами не представляется возможным, что указывает на присутствие на картриджах QMA и в регенерированной воде большого количества радионуклидов с периодами полураспада от нескольких дней до нескольких месяцев.

На активность долгоживущих радионуклидов как в регенерированной воде, так и на картридже QMA могут влиять различные факторы. Нами было установлено, что ключевое значение имеет величина накопленной мишенью дозы (в мкА·ч), которая зависит от плотности протонного пучка на мишени и продолжительности ее облучения. При сопоставлении рис. 2, *a* и *b* отчетливо видно, что с увеличением накопленной дозы возрастает активность долгоживущих радионуклидов, генерируемых в процессе производства [^{18}F]фторхолина. Следует также отметить, что количество произведенных долгоживущих радионуклидов возрастает в 3–4 раза по сравнению с предыдущим синтезом при разрыве устройства перезарядки иона – стриппера – в процессе облучения мишени протонами, что, вероятно, обусловлено нарушением фокусировки пучка заряженных частиц.

Идентификацию долгоживущих нуклидов и измерение их активностей выполняли на γ-спектрометре с детектором на особо чистом германии с использованием справочных значений энергий γ-квантов, приведенных в работе [7]. Примеры γ-спектров долгоживущих радионуклидов на картридже QMA и в регенерированной воде приведены на рис. 3. Величины активностей основных идентифицированных в воде и на картриджах изотопов, рассчитанные на момент окончания синтеза, приведены в табл. 2. Основные характеристики обнаруженных радионуклидов, включая тип распада и энергии γ-квантов, а также период полураспада, собраны в табл. 3.

Необходимо отметить, что активности техногенных долгоживущих радионуклидов не превышали чувствительности γ-спектрометра на картриджах HLB, CM и в готовой лекарственной форме [^{18}F]фторхолина. Единственным радионуклидом, надежно идентифицируемым в радиофармпрепарате, является природный ^{40}K с характерной γ-линией 1460,83 кэВ, который поступает в готовую лекарственную форму вместе с фосфатным буфером. ^{40}K имеет период полураспада

Таблица 2. **Активности (в Бк) долгоживущих γ-излучающих радионуклидов в регенерированной воде и картриджах, используемых при производстве [^{18}F]фторхолина при облучении мишени с накопленной дозой 500 мкА·ч**

Table 2. **Activities (in Bq) of long-lived γ-emitting radionuclides in recovered water and cartridges used in [^{18}F]fluorocholine production at irradiation of target with accumulated dose 500 μA·h**

Картридж	^{51}Cr	^{52}Mn	^{54}Mn	^{56}Co	^{57}Co	^{58}Co	^{7}Be
QMA	38 000	1600	585	2800	2600	18 000	1400
Silica	6,3	–	0,7	–	0,4	2,8	–
Регенерированная вода	5100	1900	401	14 000	6400	79 000	–

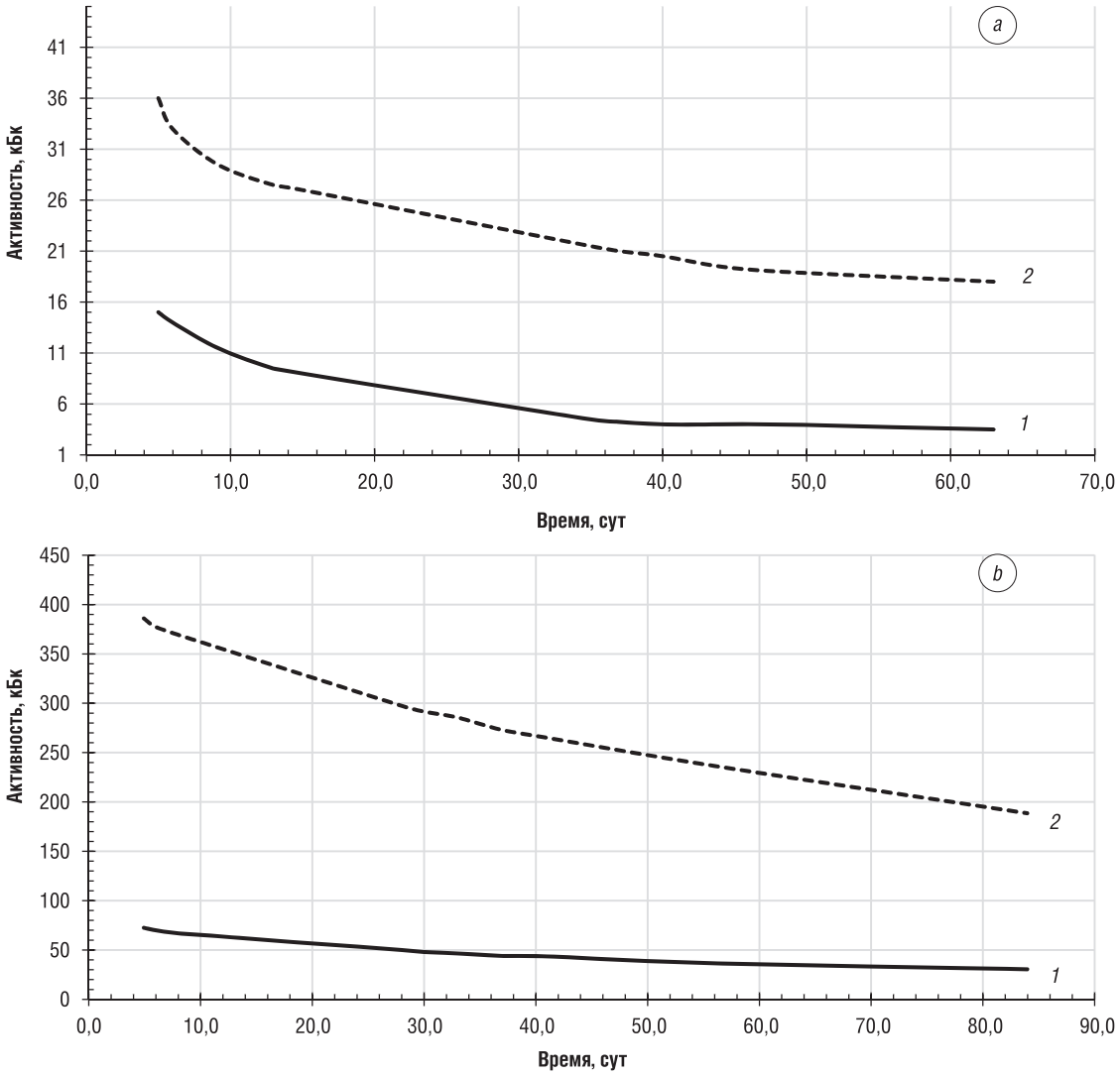


Рис. 2. Кривые спада активности QMA картриджа (*1*) и регенерированной воды (*2*) при облучении мишени циклотрона с накопленной дозой 100 (*a*) и 2500 (*b*) мкА·ч

Fig. 2. Activity recession curves for QMA cartridge (*1*) and recovered water (*2*) at irradiation of cyclotron target with accumulated dose 100 (*a*) and 2500 (*b*) μA·h

1,28 млрд лет, входит в состав природной смеси изотопов калия (доля 0,012 %) и не представляет радиологической опасности для человека.

Активность ^{40}K в готовой лекарственной форме [^{18}F]фторхолина составляет в среднем 10 Бк на флакон, что минимум на 5 порядков ниже допустимого значения для долгоживущих радионуклидов, согласно статье 07/2016:2793 Европейской фармакопеи.

Незначительные количества долгоживущих радионуклидов регистрировали на картридже Silica long, при этом после отдельных синтезов технологические долгоживущие радионуклиды на этом картридже и вовсе отсутствовали. Низкий коэффициент перехода радионуклидов из реактора на картридж Silica long связан с особенностью технологии получения [^{18}F]фторхолина. Промежуточный продукт синтеза [^{18}F]фторбромметан отделяется от непрореагировавшего [^{18}F]фторида и долгоживущих радионуклидов в реакторе посредством дистилляции в токе гелия. Регистрируемые на картридже Silica long радионуклиды, вероятно, появляются вследствие капельного уноса растворителя из реактора. Поэтому чрезвычайно важно переходить к этапу отгонки [^{18}F]фторбромметана только после полного охлаждения реакционной смеси и не превышать установленный методикой расход особо чистого гелия в процессе дистилляции.

Ключевыми долгоживущими радионуклидами, которые во многом и определяют мощность дозы γ-излучения от картриджей QMA и регенерированной воды, являются ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co, ^{54}Mn,

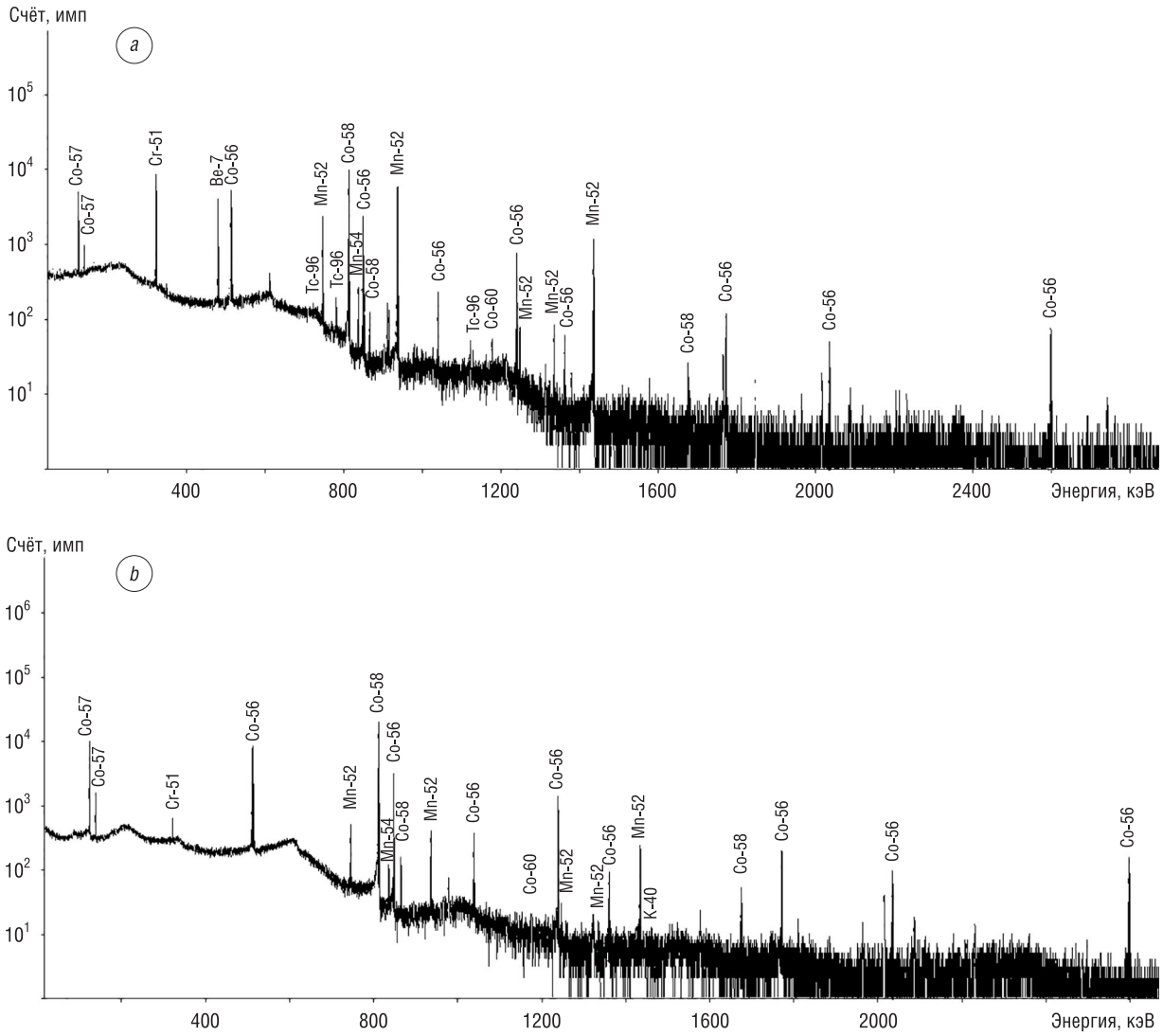


Рис. 3. γ-Спектры долгоживущих радионуклидов в регенерированной воде (*a*) и на картридже QMA (*b*)
Fig. 3. γ-Spectra for long-lived radionuclides in recovered water (*a*) and on QMA cartridge (*b*)

^{51}Cr (табл. 2). На QMA, кроме перечисленных выше радионуклидов, накапливается также ^{7}Be. Ключевые радионуклиды имеют относительно большие (по сравнению с ^{18}F) периоды полураспада (от 27,7 сут для ^{51}Cr до 312 сут у ^{54}Mn). На картриджах QMA и в регенерированной воде наблюдали в следовых количествах радиоизотопы ниобия, технеция и рения (^{92m}Nb, ^{95m}Nb, ^{92}Nb, ^{95}Nb и ^{184}Re), а также ^{65}Zn. При этом их активности не превышали 30 Бк, что минимум на 2 порядка ниже активностей ключевых долгоживущих радионуклидов. Характерно, что все рассматриваемые долгоживущие радионуклиды, образующиеся при производстве [^{18}F]фторхолина, являются еще и β-излучателями.

Несмотря на то, что долгоживущие радионуклиды удаляются в процессе синтеза и не попадают в готовую лекарственную форму [^{18}F]фторхолина, в каждой партии лекарственного средства контролируется доля активности радионуклидов с периодом полураспада большим, чем у фтора.

Изотопы долгоживущих радионуклидов попадают в зону синтеза с облученной водой [8], поэтому далее будут рассмотрены пути их поступления в облученную воду. Во-первых, рассматриваемые изотопы могут образовываться в процессе активации примесей, содержащихся в [^{18}O]H_2O, под действием высокоэнергетических протонов, нейтронов и γ-квантов. Согласно сертификату качества производителя обогащенная вода содержит Zn в количестве до 0,079 мг/л, Cu – до 0,000033 мг/л, Fe – до 0,010 мг/л, Ni – до 0,00041 мг/л, Cr – до 0,00002 мг/л, Mn – до 0,00004 мг/л, Co – до 0,0014 мг/л, B – до 0,00011 мг/л, Li – до 0,000065 мг/л. Кроме того, концентрации бора и щелоч-

Таблица 3. **Основные характеристики идентифицированных долгоживущих радионуклидов**

Table 3. **Main characteristics of identified long-lived radionuclides**

Изотоп	Возможная реакция получения	Тип и энергия излучения изотопа (кэВ)	Период полураспада, сут
^{51}Cr	^{50}Cr + n = ^{51}Cr ^{54}Fe + n = ^{51}Cr + α	γ, 320,08. КЗ	27,7
^{52}Mn	^{52}Cr + p = ^{52}Mn + n	γ, 744,23; 935,54; 1333,65; 1434,07. КЗ	5,59
^{54}Mn	^{53}Cr + p = ^{54}Mn ^{54}Cr + p = ^{54}Mn + n	γ, 834,85. КЗ	312,3
^{56}Co	^{56}Fe + p = ^{56}Co + n	γ, 846,77; 1238,28; 2598,45; 1771,35; 3253,41. КЗ	77,27
^{57}Co	^{56}Fe + p = ^{57}Co ^{57}Fe + p = ^{57}Co + n	γ, 122,06; 136,47; 692,03. КЗ	271,8
^{58}Co	^{57}Fe + p = ^{58}Co ^{58}Fe + p = ^{58}Co + n ^{58}Ni + n = ^{58}Co + p	γ, 810,76; 863,96; 1674,73. КЗ	70,92
^{65}Zn	^{65}Cu + p = ^{65}Zn + n ^{64}Zn + n = ^{65}Zn	γ, 1115,55. КЗ	244,3
^{92m}Nb	^{95}Mo + p = ^{92m}Nb + α ^{93}Nb + p = ^{92m}Nb + p + n ^{93}Nb + γ = ^{92m}Nb + n	γ, 934,46; 912,73; 1847,27. КЗ	10,15
^{95}Nb	^{98}Mo + p = ^{95}Nb + α	γ, 204,12; 561,67; 765,8. β^-	34,98
^{95m}Nb	^{98}Mo + p = ^{95m}Nb + α	γ, 235,96, 204,117; 582,08; 786,2; 820,62. ИП (94,4 %) β^- (5,6 %)	86,6
^{7}Be	^{7}Li + p = ^{7}Be + n ^{10}B + p = ^{7}Be + α	γ, 477,60. КЗ	53,22
^{184}Re	^{183}W + p = ^{184}Re	γ, 111,21; 792,07; 894,76; 903,28. КЗ	38,0

Примечание: КЗ – захват электрона с К-оболочки, ИП – изомерный переход.

ных металлов могут увеличиваться при длительном хранении воды во флаконах из боросиликатного стекла. По нашему мнению, именно активация примесей в обогащенной воде по реакциям ^{7}Li + p = ^{7}Be + n , ^{10}B + p = ^{7}Be + α и аналогичным является источником образования ^{7}Be. Данный изотоп также регистрировался при облучении [^{18}O]H_2O в титановых [9] и серебряных мишенях [10], однако механизм попадания ^{7}Be в облученную воду ранее в литературе не обсуждался.

Вторым возможным механизмом накопления долгоживущих примесных радионуклидов в облучаемой воде может быть выщелачивание продуктов активации из тела и окна мишени в условиях облучения воды под давлением 25–30 атм. Облучаемая вода находится в ниобиевой мишени, которая для ввода протонного пучка имеет тонкое окно из сплава Havar, содержащего кобальт (42 %), хром (19,5 %), железо (18,1 %), никель (13,7 %), вольфрам (2,7 %), молибден (2,2 %), марганец (1,6 %) и углерод (0,2 %) [4]. В работах [11, 12] при измерении γ-спектров компонентов мишени, облученной на циклотроне IBA Cyclone 18/9 в течение 2-месячного производственного цикла, в фольге из сплава Havar были выявлены радиоизотопы ^{51}Cr, ^{52}Mn, ^{54}Mn, ^{56}Co, ^{57}Co, ^{58}Co. Поэтому в нашем случае можно с большой долей вероятности утверждать, что указанные радионуклиды попадают в облученную воду, потом на картридж QMA и далее в реактор вследствие выщелачивания водой окна мишени из сплава Havar.

Радионуклид ^{65}Zn (полоса 1115,5 кэВ) авторами [13] был обнаружен в спектрах титанового окна и деталей устройства перезарядки иона – стриппера – циклотрона IBA Cyclone 18/9; в γ-спектрах фольги из сплава Havar он не был выявлен. Поэтому мы считаем, что основным механизмом накопления данного нуклида в облученной воде могут являться ядерные реакции с примесями, содержащимися в воде, в частности, по реакциям: ^{65}Cu + p = ^{65}Zn + n и ^{64}Zn + n = ^{65}Zn + γ.

Результатом активации тела мишени являются радионуклиды ниобия, доля которых возрастает с ростом накопленной мишенью дозы. Наиболее активный из них – ^{92m}Nb, по данным [14], образуется в результате фотоядерной реакции из стабильного изотопа ^{93}Nb. Возникающие в результате активации тела мишени радионуклиды (^{92m}Nb, ^{95m}Nb) имеют периоды полураспада от 80 ч до 10 сут, поэтому при увеличении накопленной дозы интенсивно возрастает доля долгоживущих радионуклидов, распадающихся в первые недели после синтеза. Причинами более интен-

сивной активации тела мишени с ростом дозы могут также быть изменения в геометрии пучка протонов в мишени, например вследствие деформации устройства перезарядки иона – стриппера – и в меньшей степени – окна из сплава Havar.

Заключение. Впервые исследовано распределение долгоживущих радионуклидов между готовой лекарственной формой, регенерированной водой [^{18}O]H_2O и картриджами сорбционной очистки в процессе производства [^{18}F]фторхолина. Определен изотопный состав долгоживущих радионуклидов, рассмотрены механизмы их образования и накопления на картриджах. Показано, что техногенные долгоживущие радионуклиды не поступают в готовую лекарственную форму [^{18}F]фторхолина в силу выделения промежуточного продукта – [^{18}F]фторбромметана – методом дистилляции в процессе радиохимического синтеза. В произведенных партиях радиофармпрепарата содержание долгоживущих радионуклидов на 5 порядков ниже предельных значений, задаваемых соответствующей статьей 07/2016:2793 Европейской фармакопеи. Анализ приведенных в статье экспериментальных данных позволяет утверждать, что радиоизотопный состав облученной [^{18}O]H_2O во многом определяется условиями работы мишени (длительность и периодичность облучения, энергия протонов, интенсивность и геометрия пучка), элементным составом тела и в наибольшей степени окна мишени, а также примесным составом обогащенной воды. От синтеза к синтезу могут изменяться не только активности, но и элементный состав долгоживущих радионуклидов в облученной воде. Полученные результаты имеют важное значение для обеспечения качества выпускаемой Республиканским ПЭТ-центром радиофармацевтической продукции, а также минимизации дозовых нагрузок персонала и оптимизации методов обращения с радиоактивными отходами при производстве [^{18}F]фторхолина с использованием циклотрона IBA Cyclone 18/9 HC.

Список использованных источников

1. *Peller, P.* PET-CT and PET-MRI in Oncology: A Practical Guide / P. Peller, R. Subramaniam, A. Guermazi. – Berlin ; London : Springer, 2012. – 437 p. (Medical Radiology / Diagnostic Imaging). https://doi.org/10.1007/978-3-642-01139-9

2. Preclinical acute toxicity, biodistribution, pharmacokineticks, radiation dosimetry and microPET imaging studies of [18F]fluorocholine in mice / M. B. Silveira [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2016. – Vol. 116, N 1. – P. 92–101. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.07.021

3. Позитронно-эмиссионная томография. Ч. 1: Характеристика метода. Получение радиофармпрепаратов / С. Д. Бринкевич [и др.] // Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. – 2013. – № 2(10). – С. 129–137.

4. Долгоживущие радионуклиды в производстве 2-[^{18}F] фтордезоксиглюкозы / Д. И. Бринкевич [и др.] // Медицинская физика. – 2018. – № 1. – С. 1–6.

5. Fully automated [^{18}F]fluorocholine synthesis in the TracerLab MXFDG Coincidence synthesizer / D. Kryza [et al.] // Nuclear Medicine and Biology. – 2008. – Vol. 35. – P. 255–260. https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2007.11.008

6. Требования к обеспечению радиационной безопасности персонала и населения при обращении с радиоактивными отходами [Электронный ресурс]: санитарные нормы и правила: утв. пост. Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 142 от 31.12.2015. – Режим доступа: http://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2015/01/постановление-мз-рб-от-31.12.2015-№-142.pdf.

7. *Firestone, R. B.* Table of radioactive isotopes / R. B. Firestone, V. S. Shirley. – New York: John Wiley and Sons. – 1986. – 1056 p.

8. Radionuclide impurities in proton-irradiated [^{18}O]H_2O for the production of $^{18}F^-$: Activities and distribution in the [^{18}F]FDG synthesis process / L. Bowden [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2009. – Vol. 67, № 2. – P. 248–255. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.10.015

9. *Gillies, J. M.* Analysis of metal radioisotope impurities generated in [^{18}O]H_2O during the cyclotron production of fluorine-18/ J. M. Gillies, N. Najim, J. Zweit // Applied Radiation and Isotopes. – 2006. – Vol. 64, N 4. – P. 431–434. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.08.008

10. Radioactive byproducts in [^{18}O]H_2O used to produce ^{18}F for [^{18}F]FDG synthesis/ S. Ito [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2006. – Vol. 64, N 3. – P. 298–305. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.10.001

11. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron / P. Guarino [et al.] // 18th International Conference on Cyclotrons and Their Applications, 1–5 Oct 2007. Giardini Naxos, Messina, Italy – P. 295–297.

12. *Schueller, M. J.* Separating long-lived metal ions from ^{18}F during $H_2{}^{18}O$ recovery / M. J. Schueller, D. L. Alexoff, D. J. Schlyer // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – Vol. 261. – P. 795–799. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.193

13. Radionuclide characterization studies of radioactive waste produced at high-energy accelerators / L. Ulrici [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2006. – Vol. 562, N 2. – P. 596–600. https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.02.043

14. Using a clinical linac to determine the energy levels of 92mNb via the photonuclear reaction / M. Aygun [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2016. – Vol. 115, N 1. – P. 97–99. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.06.007.

References

1. Peller P., Subramaniam R., Guermazi A. (ed) *PET-CT and PET-MRI in Oncology: A Practical Guide. Medical Radiology.* Berlin. London, Springer Publ., 2012. 437 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-01139-9

2. Silveira M. B., Ferreira S. M. Z. M. D., Nascimento L. T. C., Costa F. M., Mendes B. M., Ferreira A. V., Malamut C., Silva J. B., Mamede M. Preclinical acute toxicity, biodistribution, pharmacokineticks, radiation dosimetry and microPET imaging studies of [18F]fluorocholine in mice. *Applied Radiation and Isotopes*. 2016, vol. 116, no 1, pp. 92–101 https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.07.021

3. Brinkevich S. D., Sukonko O. G., Chizh G. V., Naumovich A. S. Positron-emission tomography. Part 1: method description. Production of radiopharmaceuticals. *Medico-biologicheskie problemy zhiznedeyatel'nosti = Medical and biological problems of life activity*, 2013, vol. 10, no 2, pp. 129–137 (in Russian).

4. Brinkevich D. I., Brinkevich S. D., Baranovsky O. A., Chizh G. V., Ivanyukovich A. A. Long-lived radionuclides in production of 2-[^{18}F]fluorodeoxyglucose. *Meditsinskaya fizika = Medical physics*, 2018, no 1, pp. 1–6 (in Russian).

5. Kryza D., Tadino V., Filannino M. A., Villeret G., Lemoucheux L. Fully automated [^{18}F]fluorocholine synthesis in the TracerLab MXFDG Coincidence synthesizer. *Nuclear Medicine and Biology.* 2008, vol. 35, no 2, pp. 255–260. https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2007.11.008

6. Sanitary norms and specifications № 142 from 31.12.2015. *Requirements to security of radiation safety of staff and population at radioactive waste management*. Available at: http://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2015/01/постановление-мз-рб-от-31.12.2015-№-142.pdf.

7. Firestone R. B., Shirley V. S. *Table of radioactive isotopes*. New York, John Wiley and Sons Publ., 1988. 1056 p.

8. Bowden L., Vintro L. L., Mitchell P. I., O'Donnell P. G., Seymour A. M., Duffy G. J. Radionuclide impurities in proton-irradiated [^{18}O]H_2O for the production of $^{18}F^-$: Activities and distribution in the [^{18}F]FDG synthesis process. *Applied Radiation and Isotope,* 2009, vol. 67, no 2, pp. 248–255. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.10.015

9. Gillies J. M., Najim N., Zweit J. Analysis of metal radioisotope impurities generated in [^{18}O]H_2O during the cyclotron production of fluorine-18. *Applied Radiation and Isotopes,* 2006, vol. 64, no 4, pp. 431–434. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.08.008

10. Ito S., Sakane H., Deji S., Saze T., Nishizawa K. Radioactive byproducts in [^{18}O]H_2O used to produce ^{18}F for [^{18}F]FDG synthesis. *Applied Radiation and Isotopes,* 2006, vol. 64, no 3, pp. 298–305. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.10.001

11. Guarino P., Rizzo S., Tomarchio E., Greco D. Gamma-ray spectrometric characterization of waste activated target components in a PET cyclotron. *18th International Conference on Cyclotrons and Their Applications*. 1–5 Oct 2007. Giardini Naxos, Messina, Italy, pp. 295–297.

12. Schueller M. J., Alexoff D. L., Schlyer D. J. Separating long-lived metal ions from 18F during $H_2{}^{18}O$ recovery. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B,* 2007, vol. 261, pp. 795–799. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.193

13. Ulrici L., Brugger M., Otto Th., Roesler S. Radionuclide characterization studies of radioactive waste produced at high-energy accelerators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2006, vol. 562, no 2, pp. 596–600. https://doi.org/10.1016/j.nima.2006.02.043

14. Aygun M., Cesur A., Dogru M., Boztosun I., Dapo H., Kanarya M., Kuluozturk M. F., Bal S. S., Karatepe S. Using a clinical linac to determine the energy levels of 92mNb via the photonuclear reaction. *Applied Radiation and Isotopes*, 2016, vol. 115, no 1, pp. 97–99. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.06.007

Информация об авторах

Тылец Павел Валентинович – инженер по радиационному и дозиметрическому контролю, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова, (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь).

Тугай Ольга Владимировна – техник-лаборант, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь); студент, Белорусский государственный университет, (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tugay.olya@mail.ru

Кротт Вадим Олегович – техник-лаборант, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь); студент, Белорусский государственный университет, (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: crot.vadik@yandex.ru

Иванюкович Александр Александрович – вед. инженер, Белорусский государственный институт метрологии (Старовиленский тракт, 93, 220053, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Pavel V. Tylets – Engineer for radiation and dosimetry monitoring, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus, (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus). E-mail: 5472469@gmail.com

Olga V. Tugay – Laboratory Technician, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus); Student, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tugay.olya@mail.ru.

Vadzim O. Krot – Laboratory Technician, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus, (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus); Student, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: crot.vadik@yandex.ru

Alexander A. Ivaniykovich – Leading Engineer, Belarusian State Institute of Metrology (93, Starovilensky trakt, 220053, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aiva@list.ru

Сорока Сергей Александрович – начальник производственно-исследовательского отдела измерений ионизирующих излучений, Белорусский государственный институт метрологии (Старовиленский тракт, 93, 220053, Минск, Республика Беларусь).

Бринкевич Дмитрий Иванович – канд. физ.-мат. наук, инженер по учету и хранению ядерных и радиоактивных материалов, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь); вед. науч. сотрудник, Белорусский государственный университет, (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: brinkevich@bsu.by

Бринкевич Святослав Дмитриевич – канд. хим. наук, зав. изотопной циклотронно-радиохимической лаб. отделения позитронно-эмиссионной томографии, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь); доцент, Белорусский государственный университет, (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: brinkevichsd@bsu.by

Барановский Олег Аркадьевич – зав. изотопной лаб. позитронно-эмиссионной томографии с кабинетом радионуклидной компьютерной томографии, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь).

Чиж Георгий Васильевич – канд. мед. наук, зав. отделением позитронно-эмиссионной томографии, РНПЦ онкологии и медицинской радиологии им. Н.Н. Александрова (223040, а/г Лесной-2, Минский р-н, Республика Беларусь). E-mail: chizhg@mail.ru

Sergey A. Soroka – Head of Production-Research Department for the measurement of ionizing radiation, Belarusian State Institute of Metrology (93, Starovilensky trakt, 220053, Minsk, Republic of Belarus).

Dmitrii I. Brinkevich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Engineer for the registration and storage of nuclear and radioactive materials, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus); Leading Researcher, Belarusian State University, (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: brinkevich@bsu.by

Svyatoslav D. Brinkevich – Ph. D. (Chemistry), Head of cyclotron-radiochemistry laboratory, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus); Associate Professor, Belarusian State University (4, Nezavisimosty Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: brinkevichsd@bsu.by

Aleg A. Baranovski – Head of PET/CT diagnostics laboratory, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus). E-mail: Nmbaran07@mail.ru

Georgi V. Chizh – Ph. D. (Medicine), Head of Positron-emission Tomography Department, N.N. Alexandrov National Cancer Centre of Belarus (223040, a/g Lesnoi-2, Minsk District, Republic of Belarus). E-mail: chizhg@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 541.13:544.653:544.722.132
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375

Поступила в редацию 01.02.2018
Received 01.02.2018

А. С. Письменская[1,2], А. А. Черник[1], В. Д. Кошевар[2]

[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
[2]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

МЕТОД ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Исследовано влияние режимов отдельных стадий механохимической обработки поверхности алюминия, включающих обезжиривание поверхности ацетоном; травление Al в растворе гидроксида натрия; грубая шлифовка; химическая полировка в щелочном глицериносодержащем растворе; тонкая шлифовка; финишная химическая полировка в щелочном глицериносодержащем растворе. Данные стадии предварительной обработки позволяют оптимизировать процесс получения необходимой шероховатости поверхности для ее последующего электрохимического наноструктурирования. Изменения структуры поверхности алюминия после каждой стадии подготовки контролировались методом оптической микроскопии. Полученные профилограммы после предложенного вида обработки поверхности алюминия свидетельствуют о достижении параметров шероховатости необходимых для проведения последующего наноструктурирования поверхности электрохимическим анодированием.

Ключевые слова: алюминий, оксид алюминия, предварительная подготовка, механохимическая обработка, супергидрофобные покрытия

Для цитирования. Письменская, А. С. Метод обработки поверхности алюминия для создания супергидрофобных покрытий / А. С. Письменская, А. А. Черник, В. Д. Кошевар // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 369–375. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375

A. S. Pismenskaya[1,2], A. A. Chernik[1], V. D. Koshevar[2]

[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
[2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

METHOD OF PREPARATION OF ALUMINUM SURFACE FOR CREATION OF SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

Abstract. The influence of the regimes of separate stages of the mechanochemical treatment of the aluminum surface including degreasing of the surface with acetone; etching Al in a solution of sodium hydroxide; coarse grinding; chemical polishing in an alkaline glycerol-containing solution; fine grinding; finishing chemical polishing in an alkaline glycerol-containing solution is investigated. These pre-treatment steps allow to optimize the process of obtaining the necessary surface roughness for its subsequent electrochemical nanostructuring. Changes in the structure of the aluminum surface after each stage of preparation were controlled by optical microscopy. Obtained profilograms after the proposed processing of the surface of aluminum indicate getting the roughness parameters necessary for the subsequent nanostructuring of the surface by electrochemical anodizing.

Keywords: aluminum, alumina, preliminary preparation, mechanochemical treatment, superhydrophobic coatings

For citation. Pismenskaya A. S., Chernik A. A., Koshevar V. D. Method of preparation of aluminum surface for creation of superhydrophobic coatings. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 369–375 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-369-375

© Письменская А. С., Черник А. А., Кошевар В. Д., 2018

Ведение. Под гидрофобными понимают материалы и покрытия, у которых краевой угол смачивания водой и водными растворами не менее 90° [1, 2]. Поверхности, имеющие угол смачивания 150° [3] и выше, а также низкий гистерезис смачивания (не более 10°), относят к супергидрофобным покрытиям. Предполагаемые области применения алюминия и его сплавов с супергидрофобной поверхностью многочисленны: снижение налипания льда на поверхности летающих аппаратов, электропроводах и изоляторах, повышение электропроводности и КПД передачи в подвижных электрических контактах, придания конструкциям противообрастающих свойств и т. д. [4, 5]. Основной задачей при создании материалов с супергидрофобной поверхностью является формирование поверхности необходимой структуры и шероховатости с обеспечением гетерогенного режима смачивания. Для создания супергидрофобных материалов и покрытий в первую очередь необходимо исследовать процессы, направленные на формирование поверхности требуемой шероховатости, в том числе с применением методов нанотехнологии, а затем обеспечить гетерогенный режим смачивания на гидрофобной поверхности. Шероховатость смачиваемой поверхности, как следует из формулы Венциля–Дерягина [6], обуславливает отклонение измеряемого краевого угла от краевого угла на гладкой поверхности в ту или иную сторону:

$$\cos\theta = \frac{S}{S_0}\cos\theta_0 = r\cos\theta_0,$$

где $r = \frac{S}{S_0}$ – коэффициент шероховатости, равный отношению истинной площади поверхности (S) к кажущейся (S_0).

Для создания покрытий с высокой гидрофобностью на алюминии и его сплавах перспективным является метод электрохимического регулирования шероховатости поверхности с последующим нанесением полимерных покрытий с низкой свободной поверхностной энергией. Регулирование морфологии поверхности алюминия (пористости оксидного слоя) электрохимическими методами возможно лишь при значениях параметра R_a (среднеарифметическое отклонение профиля от средней линии) меньше 1 мкм, которое можно достигнуть только при правильной предварительной подготовке поверхности.

Предварительная подготовка поверхности металла перед последующей обработкой (анодирования, нанесения гальванических покрытий, электрохимического полирования) является важнейшей стадией получения покрытий с требуемыми параметрами [7–9]. Однако в работах по созданию супергидрофобных поверхностей алюминия данному вопросу не уделялось должного внимания [3–6]. В связи с этим целью данной работы является исследование процесса комбинированной (механохимической) предварительной подготовки поверхности алюминия для анодирования как одного из важнейших этапов при создании супергидрофобных покрытий.

Основная часть. В качестве исследуемых образцов использовали деформируемый сплав алюминия марки АД1Н (состав в мас.%: Mg – 0,05; Mn – 0,025; Si – 0,03; Ti – 0,15; Cu – 0,05; Zn – 0,1; Fe – 0,3; Al – min 99,3 [10]) в виде прямоугольных пластин размером $120 \times 150 \times 1$ мм.

Были предложены следующие стадии подготовки пластин алюминия по созданию необходимого профиля: обезжиривание поверхности пластин ацетоном; травление Al в растворе NaOH; механическая обработка поверхности, включающая последовательную шлифовку наждачной бумагой с размером зерна Н6 → Н5 → Н3 (грубая шлифовка); химическая полировка в растворе глицерина и NaOH; тонкая шлифовка до зеркального блеска наждачными бумагами зернистостью Р1000 и Р2000 в присутствии поверхностно-активных веществ; химическая полировка в щелочном растворе содержащем глицерин в соотношении NaOH : глицерин = 1 : 6,67 (продолжительность процесса составляла 20 мин).

Изменение морфологии и структуры поверхности алюминия в процессе подготовки контролировали методами оптической микроскопии и профилометрии. Первые две стадии подготовки позволяют очистить поверхность от органических и механических загрязнений. Грубая механическая обработка снижала микрошероховатость поверхности и улучшала ее текстуру (удалялись царапины и углубления) [11–13].

Основанием для использования при химической полировке раствора, содержащего NaOH и глицерин, послужили результаты исследований, в ходе которых анализировалась эффек-

тивность использования насыщенного и разбавленного растворов натриевых солей жирных кислот (стеаринованой, пальмитиновой, миристиновой, лауриновой и олеиновой) [14–16]. Оценку состояния поверхности после таких обработок проводили с использованием методов оптической микроскопии. Анализ полученных результатов показал, что растворы натриевых солей жирных кислот не обеспечивают необходимые требования к состоянию поверхности (рис. 1, *a*, *b*).

На поверхности наблюдались неоднородности, множественные царапины и углубления (рис. 1, *a*, *b*). Применение раствора на основе NaOH и глицерина (рис. 1, *c*) позволяет получить поверхность с более однородной структурой, с небольшим количеством углублений, которые легко убирались последующей тонкой механической обработкой.

Для оптимизации процесса химической полировки проводили исследования влияния ее продолжительности на качество поверхности алюминия. Установлено, что при увеличении продолжительности процесса до 1,5 ч поверхность приобретала однородную структуру, которая оставалась практически неизменной в дальнейшем. Изображение пластин после каждой стадии предварительной обработки поверхности Al приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что равномерная и упорядоченная структура поверхности алюминия (рис. 2, *f*) для последующего электрохимического анодирования получается после многостадийной обработки. После каждой стадии подготовки поверхности проводились исследования образцов на профилографе-профилометре Абрис МП-7 (Россия).

На рис. 3, *a*, *b* представлены профилограммы пластин алюминия до предварительной подготовки поверхности (рис. 3, *a*) и после завершающей стадии предварительной подготовки (рис. 3, *b*). Из приведенных профилограмм видно, что профиль поверхности стал более равномерным, упорядоченным, значительно уменьшились диаметр и глубина пор алюминия, а также следует, что проведенная механохимическая подготовка обеспечила необходимую морфологию поверхности алюминия для последующего процесса анодирования.

Параметры шероховатости, представленные в таблице, показывают, что микропрофиль поверхности образцов в процессе предварительной подготовки постепенно выравнивался. Однако установлено, что после финишной стадии химической полировки поверхности алюминия параметры шероховатости неожиданно увеличиваются. Возможно, это связано с вытравливанием пор, которые были закупорены продуктами предшествующей механической обработки.

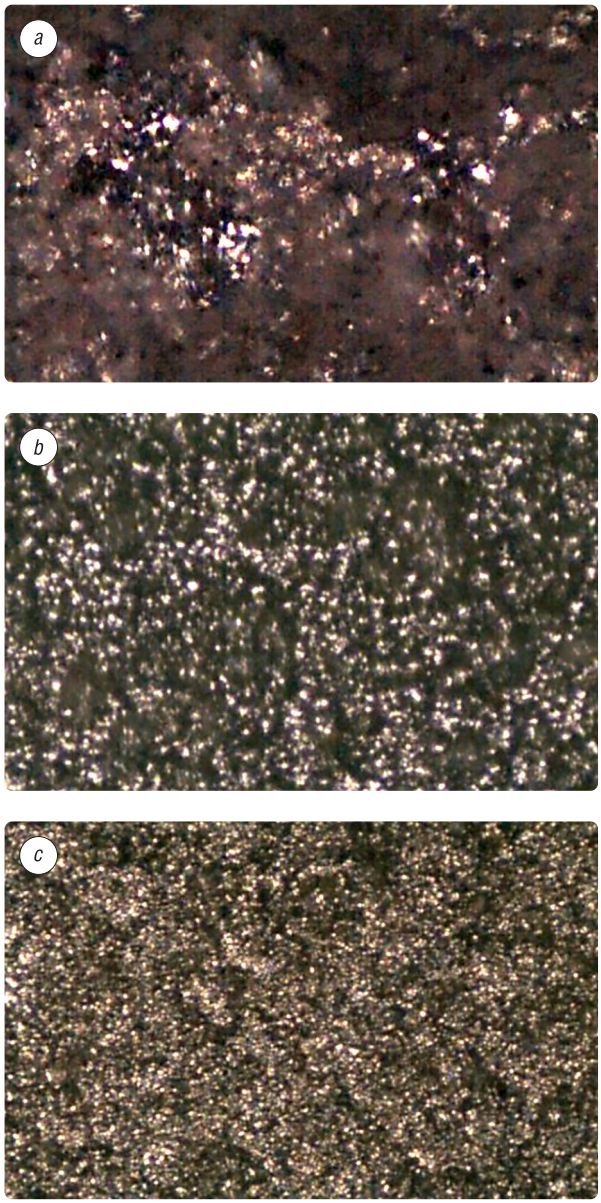


Рис. 1. Микрофотографии образцов после обработки в течение 1,5 ч в растворах: *a* – насыщенный раствор натриевых солей жирных кислот; *b* – разбавленный раствор натриевых солей жирных кислот; *c* – NaOH + глицерин. ×100

Fig. 1. Photomicrographs of the samples after treatment for 1.5 h in solutions: *a* – saturated solution of sodium salts of fatty acids; *b* – diluted solution of sodium salts of fatty acids; *c* – NaOH + glycerin. ×100

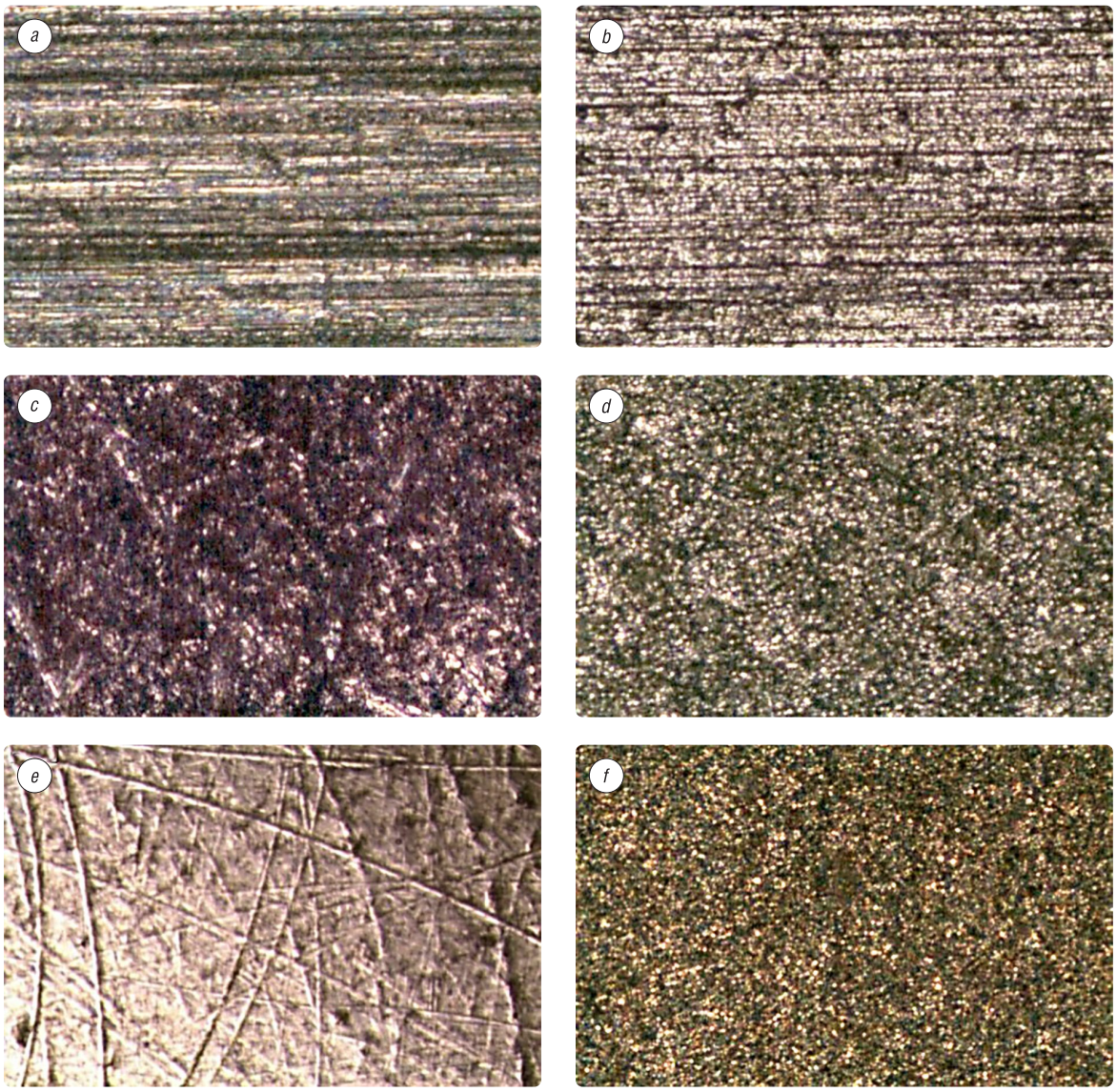


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов после каждой стадии обработки: *a* – контрольный образец; *b* – травление в растворе NaOH; *c* – грубая шлифовка; *d* – химическая полировка (τ = 1,5 ч); *e* – тонкая шлифовка; *f* – химическая полировка (τ = 20 мин). × 100

Fig. 2. Photomicrographs of the surface of the samples after each treatment step: *a* – control sample; *b* – etching in the NaOH solution; *c* – coarse grinding; *d* – chemical polishing (τ = 1,5 h); *e* – fine grinding; *f* – chemical polishing (τ = 20 min). × 100

Параметры шероховатости после каждой стадии подготовки

Roughness parameters after each stage of preparation

Стадии	Параметры шероховатости			
	R_a, мкм	R_z, мкм	R_{max}, мкм	S_m, мкм
Необработанная пластина	2,1851	12,1133	15,5338	50,9331
Травление в NaOH (30 мин)	2,32625	13,20125	17,123	70,085
Н6-Н5-Н3	1,895	12,648	18,5265	63,488
Химическая полировка (1,5 ч)	1,7295	11,58817	15,21567	65,13683
Шлифовка Р1000	1,12625	8,12275	11,48475	70,804
Шлифовка Р2000	0,212667	1,048667	2,140667	48,0598
Химическая полировка (20 мин)	0,7698	4,7112	7,693	49,9308

Примечание. R_a – среднеарифметическое отклонение профиля; R_z – среднемаксимальное отклонение профиля; R_{max} – максимальное отклонение профиля [17, 18].

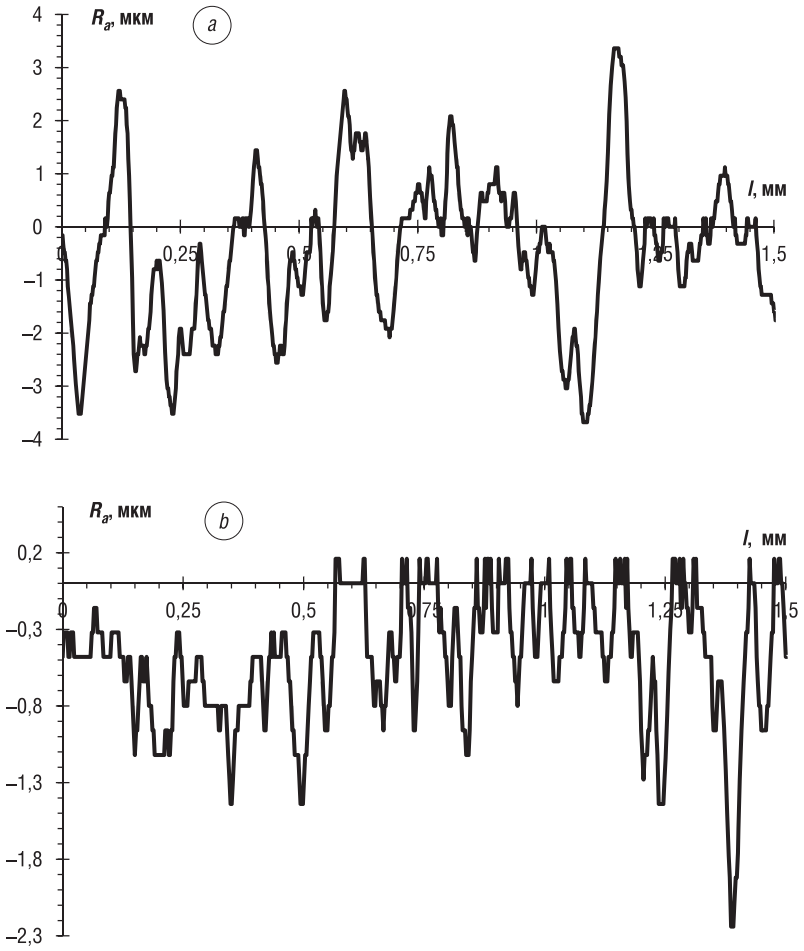


Рис. 3. Профилограммы образцов снятые на профилографе-профилометре Абрис МП-7 необработанного алюминия (*a*) и алюминия после последней стадии обработки (*b*)

Fig. 3. Profilograms of the samples taken on a profilograph-profilometer Abris MP-7 of untreated aluminum (*a*) and aluminum after the last stage of treatment (*b*)

Заключение. Таким образом, в результате проведенного исследования отдельные стадии механохимической обработки поверхности алюминия оказывают влияние на ее морфологию. Получены образцы с заданной шероховатостью профиля (R_a = 0,7698 мкм), необходимого для последующего наноструктурирования металла методом электрохимического оксидирования.

Список использованных источников

1. Long-Yue Meng, Soo-Jin Park. Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications // Carbon letters. – 2014. – Apr. №15(2). – P. 89–104. https://doi.org/10.5714/cl.2014.15.2.089

2. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces / Oberli L. [et al.]. Journal of Advances in Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 210. – P. 47–57. https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.018

3. Состав для получения супергидрофобного покрытия: патент RU 2400510 / Л.Б. Бойнович, А.М. Музафаров, А.М. Емельяненко, А.М. Мышковский, А.С. Пашинин, А.Ю. Цивадзе; дата публ. 27.09.2010.

4. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали / Л.Б. Бойнович [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. №2. – С. 383387.

5. Супергидрофобные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния / А.Е. Соломянский [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2013. – Т. 57, №1. – С. 6366.

6. *Бойнович, Л.Б.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, №7. – С. 583–600.

7. Электролит для одновременного обезжиривания и травления алюминия и его сплавов перед анодированием: пат. RU 2395627 / Е.Е. Кравцов, Ю.Ш. Потеева, В.В. Канчин, Н.П. Огородникова, Т.С. Кондратенко; дата публ. 27.07.2010.

8. Способ подготовки поверхности проволоки из алюминия и его сплавов под гальванопокрытие: пат. RU 2395627 / И. Б. Крайнов, Н. С. Куприянов, В. Н. Лебедев, Ю. А. Матвеев, С. Н. Потапов, В. К. Турук; дата публ. 22.11.2011.

9. *Аверьянов, Е. Е.* Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.

10. Профили алюминиевые специальные. Сортамент. Технические требования. ГОСТ 18591-91. – Взамен ГОСТ 18591-73 1991.; введ. 01.01.93. – Москва: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 2004. – 3 с.

11. *Лукъянов, К. Ю.* Повышение эффективности отделочной обработки деталей из алюминия и его сплавов / К. Ю. Лукъянов // Стин. – 2013. – №2. – С. 33–35.

12. *Пашенцев, А. Б.* Комбинированная обработка деталей из алюминиевых сплавов / А. Б. Пашенцев, А. Н. Журавлев // Стин. – 2007. – №3. – С. 40.

13. Смазочно-охлаждающая жидкость для шлифования алюминия и его сплавов: пат. RU 2017801 / В. Н. Чернин, Н. Н. Цмакалова, Т. Г. Шаповалова, М. П. Югова, И. Б. Меляускас, Й. Й. Клибас, А. С. Ильгюс, С. Н. Клишин; дата публ. 15.08.1994.

14. *Почерников, В. И.* Научно-практические аспекты солюбилизации концентрированных растворов натриевых солей жирных кислот / В. И. Почерников // Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. – 2010. – №2. – С. 165–173.

15. *Ерочкин, Г. М.* Электролит для электрохимической обработки: патент RU 2471595 / Г. М. Ерочкин, С. А. Афанасов; дата публ. 10.01.2013.

16. Электролит для плазменно-электролитного полирования изделий из алюминия и его сплавов: патент BY 7291 / И. С. Куликов, А. Я. Каменев, В. Л. Ермаков, С. В. Ващенко, Л. А. Климова ; дата публ. 30.03.2003.

17. *Попов, И. Г.* Шероховатость поверхности деталей. Обработка профилограммы: методические указания к лабораторной работе / И. Г. Попов, С. Ю. Сидоров. – Самара: Самар. гос. аэрокосм. ун-т, 2006. – 20 с.

18. Шероховатость, волнистость, профиль. Международный опыт / А. Н. Табенкин, С. Б. Тарасов, С. Н. Степанов ; под ред. Н. А. Табачниковой. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербур. политехн. ун-та, 2007. – 136 с.

References

1. Long-Yue Meng, Soo-Jin Park. Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications. *Carbon letters*, 2014, vol. 15(2), pp. 89–104. https://doi.org/10.5714/cl.2014.15.2.089

2. Oberli L., Caruso D., Hall C., Fabretto M., Murphy P. J., Evans D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. J*ournal of Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 210, pp. 47–57. https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.10.018

3. Boinovich L. B., Muzafarov A. M., Emelyanenko A. M., Myshkovsky A. M., Pashinin A. S., Tsivadze A. Yu. *Composition for the preparation of a superhydrophobic coating.* Patent RU no. 2400510, 2010 (in Russian).

4. Boinovich L. B., Domantovsky A.G, Emelyanenko A.M., Miller A.B., Potapov Yu. F., Khodan A. N. Antiicing performance of superhydrophobic coatings on aluminum and stainless steel. *Russian Chemical Bulletin*, 2013, vol. 62, no 2, pp. 380–387 https://doi.org/10.1007/s11172-013-0049-6.

5. Solomyansky A. E., Zhavnerko G. K.,. Agabekov V. E., Sinkevich Yu. V. Superhydrophobic coatings based on silicon dioxide nanoparticles. *Doklady Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus,* 2013, vol.57, no. 1, pp. 63–66 (in Russian).

6. Boinovich L. B., Emelianenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: the principles of creation, properties and applications. *Russian Chemical Reviews,* 2008, vol. 77, no. 7, pp. 583–600. https://doi.org/10.1070/rc2008v077n07abeh003775

7. Ogorodnikova N. P., Kondratenko T. S., Kravtsov E. E., Kanchin V. V., Poiteva Y. S. *Electrolyte for simultaneous degreasing and etching of aluminum and its alloys before anodizing.* Patent RU no. 2395627. Publ. 27.07.2010 (in Russian).

8. Kupriyanov N. S., Turuk V. K., Lebedev V. N., Potapov S. N., Krainov I. B., Matveev Y. A. *The method of preparing the surface of the wire of aluminum and its alloys for electroplating* : Patent RU no. 2395627, 2011 (in Russian).

9. Averyanov E. E. *Handbook of anodizing.* Moscow, Mashinostroenie Publ., 1988. 224 p. (in Russian).

10. GOST 18591-91 *Special aluminum profiles. Assortment. Specifications.* Moscow, Committee of standardization and Metrology of the USSR, 2004. 3 p. (in Russian).

11. Lukyanov K. Yu. Increase of efficiency of finishing processing of details from aluminum and its alloys. *STIN* [Stanking tools], 2013, no. 2, pp 33–35 (in Russian).

12. Pashentsev A. B., Zhuravlev A. N. Combined machining of aluminum alloy parts. *STIN* [Stanking tools], 2007, no 3, pp. 40 (in Russian).

13. Chernin V. N., Tsmakalova N. N., Shapovalova T. G., Yugova M. P., Meliauskas I. B., Klybas J. Y., Ilgus A. S., Klishin S. N. *Lubricating-cooling liquid for grinding aluminum and its alloys.* Patent RU no. 2017801. (in Russian).

14. Pochernikov V. I. Scientific and practical aspects of solubilization of concentrated solutions of sodium salts of fatty acids. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO Seriya "Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv" = Scientific journal NRU ITMO Series "Processes and Food Production Equipment",* 2010, no. 2, pp. 165–173 (in Russian).

15. Yerochkin G. M, Afanasov S. A. *Electrolyte for electrochemical treatment.* Patent RU no. 2471595, 2013 (in Russian).

16. Kulikov I. S., Kamenev A. Ya., Ermakov V. L., Vashchenko S. V., Klimova L. A. *Electrolyte for plasma-electrolytic polishing of aluminum and its alloys.* Patent Republic of Belarus no. 7291, 2003 (in Russian).

17. Popov I. G., Sidorov S. Yu. *Surface roughness of parts. Treatment of the profilogram.* Samara, Samara State Aerospace University, 2006. 20 p. (in Russian).

18. Tabenkin A. N., Tarasov S. B., Stepanov S. N.; Tabachnikova N. A. (ed) *Roughness, waviness, profile. International experience*. Saint-Petersburg, Publishing house of Polytechnic University, 2007. 136 p. (in Russian).

Информация об авторах

Письменская Александра Сергеевна – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Черник Александр Александрович – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Кошевар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси, Минск (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Information about the authors

Alexandra S. Pismenskaya – Postgraduate student, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Alexandr A. Chernik – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Departament, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by

Vasily D. Koshevar – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.631.85
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

Поступила в редакцию 24.10.2017
Received 24.10.2017

А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

БЕСКИСЛОТНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ (БАССЕЙН КАРАТАУ) В КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Аннотация. Обоснован выбор фосфоритов бассейна Каратау Республики Казахстан в качестве перспективного фосфорсодержащего сырья для производителей Беларуси. Изучен процесс активации фосфоритов месторождения Жанатас бассейна Каратау (Казахстан) в барабанной шаровой мельнице, дисмембраторе и вибрационной мельнице. Исследовано влияние на активируемость фосфатного сырья твердых калий- и азотсодержащих компонентов (хлорид калия, сульфат аммония, карбамид). В оптимальных условиях в усвояемую форму «сухим» методом может быть переведено свыше 60 % P_2O_5 фосфорита, что является предпосылкой для разработки безотходной и экологически безопасной технологии производства NPK-удобрений.

Ключевые слова: фосфорит, механохимическая активация, активатор, сульфат аммония, карбамид, хлорид калия, комплексные удобрения

Для цитирования. Минаковский, А. Ф. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 376–384. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

A. F. Minakouski, V. I. Shatilo

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

NON-ACID METHOD FOR PROCESSING OF THE KARATAU PHOSPHORITES INTO COMPLEX FERTILIZERS

Abstract. The choice of the Karatau phosphorites (The Republic of Kazakhstan) as a perspective phosphorus-containing raw material for Belarusian producers is substantiated. The process of activation of phosphate of the Zhanatas deposit (Karatau basin (Kazakhstan)) in a drum ball mill, a dismembrator and a vibratory mill was researched. The influence of solid potassium- and nitrogen-containing components (potassium chloride, ammonium sulfate, urea) on the activability of the phosphorites has been studied. Under optimum conditions more than 60 % of P_2O_5 of phosphorite can be transferred to the digestible form by the "dry" method, which is a prerequisite for the development of a non-waste and environmentally safe technology for the production of NPK fertilizers.

Keywords: phosphorite, mechanochemical activation, activator, ammonium sulfate, urea, potassium chloride, complex fertilizers

For citation. Minakouski A. F., Shatilo V. I. Non-acid method for processing of the Karatau phosphorites into complex fertilizers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2018, vol. 54, no. 3, pp. 376–384 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384

Введение. Республика Беларусь имеет развитый аграрный сектор. Для обеспечения эффективности производства продукции растениеводства необходимо внедрение новейших технологий обработки почвы, использование высокоурожайных сортов, а также комплексное применение минеральных удобрений и средств защиты растений. Одним из основных факторов, определяющих урожайность растений, является применение фосфорсодержащих минеральных удобрений.

Техническая база по производству фосфорсодержащих минеральных удобрений Беларуси способна удовлетворить имеющийся в настоящее время спрос на данную продукцию. Однако основной проблемой, с которой сталкиваются производители фосфорсодержащих удобрений, является отсутствие отечественной сырьевой базы наряду с дорогостоящим импортируемым

© Минаковский А. Ф., Шатило В. И., 2018

из России высококачественным апатитовым сырьем. По этой причине практический интерес представляет изучение возможности использования более доступного фосфатного сырья стран Таможенного союза. Большой интерес представляют фосфориты бассейна Каратау Республики Казахстан [1].

По запасам фосфора, в пересчете на P_2O_5, Каратаусский бассейн является одним из самых крупных в странах СНГ. Общие балансовые запасы составляют 1729 млн т, а с учетом прогнозных – более 3 млрд т P_2O_5. Фосфориты Каратау относятся к группе пластовых микрозернистых фосфоритов и представляют собой плотные, крепкие плитчатые породы от темно-серого до черного цвета.

На территории Каратаусского фосфоритоносного бассейна выявлено 45 месторождений, при этом основные промышленные запасы руд сосредоточены на пяти главнейших: Чулактау, Аксай, Жанатас, Кокджон и Коксу. Выделяют три основных промышленных типа фосфоритных руд месторождений бассейна Каратау: богатые, рядовые и бедные. Богатые фосфоритные руды развиты в поверхностных зонах ряда месторождений (Жанатас, Кокджон и др.) и в среднем содержат 28–30 % P_2O_5, 7–10 % SiO_2, 4–8 % CO_2, 47 % CaO, до 2,5–3,5 % MgO, 1–1,5 % Fe_2O_3, до 1 % $A1_2O_3$ и пригодны для непосредственной переработки кислотными методами. Рядовые фосфоритные руды содержат 21–25 % P_2O_5. Количественные соотношения других компонентов в них непостоянны. Руды месторождений Кокджон и Аксай отличаются повышенным содержанием карбонатов (до 8–10 % CO_2) и сравнительно низким содержанием кремнезема (10–15 % SiO_2). На месторождениях Чулактау, Жанатас, Коксу и частично Аксай развиты карбонатно-кремнистые, кремнистые и пелитоморфно-кремнистые руды, характеризующиеся повышенным содержанием нерастворимого остатка (15–25 %) и меньшей карбонатностью (5–7 % CO_2). Бедные фосфоритные руды представлены кремнисто-фосфатными породами с содержанием 18–21 % P_2O_5, 25–30 % SiO_2, 5–7 % CO_2, 2–2,5 % Fe_2O_3, 1–2 % $A1_2O_3$; кремнисто-сланцевые руды содержат 18–20 % P_2O_5 и 30–40 % SiO_2 [2]. Добыча руды в бассейне производится открытым и подземным способами. В бассейне Каратау функционирует четыре открытых и два подземных рудника для добычи 19,2 млн т руды в год. Для переработки добытой руды создано десять рудоподготовительных производств общей мощностью около 20 млн т в год. При этом на месторождении Жанатас добывают свыше 6 млн в год фосфорита [2].

Однако вовлечение фосфоритных руд бассейна Каратау в кислотную переработку связано со значительными трудностями, которые обусловлены наличием в фосфатном сырье сопутствующих примесей, в первую очередь доломита. Содержание MgO в ряде случаев превышает 3 %. Кроме того, фосфориты Каратау содержат значительное количество кремнезема (10–15 %), который является балластом при кислотной переработке руды.

Анализ литературных данных позволяет определить следующие основные направления переработки фосфоритов: использование в производстве экстракционной фосфорной кислоты, суперфосфатов, азотнокислотной вытяжки, наряду с апатитовым концентратом [4]; разложение фосфатного сырья пониженной нормой минеральных кислот [5]; приготовление фосфоритной муки на основе фосфоритов желвакового типа [3]; «сухая» либо «мокрая» механохимическая активация (МХА) фосфоритов, в том числе в смеси с минеральными или органическими добавками [1].

Как показано исследованиями ряда авторов [3–4], замена химической энергии минеральных кислот, используемых в традиционных технологиях, на механическую при механохимической активации приводит к переводу неусвояемого фосфора в усвояемую форму.

Таким образом, большой научный и практический интерес представляет исследование возможности механохимической активации фосфатной составляющей фосфоритов в технологиях переработки низкосортных фосфоритов в комплексные удобрения.

В работе [3] изложены обобщенные результаты по исследованию механохимической активации апатитов, предложена теоретическая основа процесса. Активация происходит из-за появления в результате механического воздействия в кристаллической решетке апатита дефектов (так называемая «аморфизация»), ослабляющих связи и упрощающих растворение соединений фосфора в почвенных растворах [3]. Однако перенесение полученных данных на фосфориты

некорректно, так как они не являются чистыми фосфатами, а содержат большое количество различных примесей и не обладают достаточно упорядоченной кристаллической решеткой. Таким образом, процесс механоактивации фосфоритов сопряжен с взаимодействиями между фосфатной составляющей и примесями в составе исходного фосфорита, что требует дальнейшего изучения.

Существует несколько путей применения механохимического метода для переработки фосфатных руд – безреагентная механическая активация фосфатных руд и механохимическая обработка фосфатных руд с различными минеральными добавками, повышающими содержание усвояемой формы фосфора.

Цель исследований – установление оптимального технологического режима получения комплексных удобрений на основе фосфорита месторождения Жанатас бассейна Каратау «сухой» механохимической активацией. Задачи исследования: изучить влияние типа механического воздействия на степень перехода соединений фосфора в усвояемую форму; установить зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 в фосфорите от способа получения двух- и трехкомпонентных удобрительных композиций.

Химический анализ исходной фосфоритной муки бассейна Каратау месторождения Жанатас показал содержание (мас.%): CaO – 39,44; $P_2O_{5общ}$ – 25,66; $P_2O_{5усв}$ – 5,1 (27,0 % от общего содержания); SiO_2 – 17,66; Al_2O_3 – 1,69; Fe_2O_3 – 0,94; MgO – 2,83; CO_2 – 6,3; п.п.п. – 3,7. С целью определения фазового состава фосфорита был проведен его рентгенофазовый анализ. Рентгенограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker, представлена на рис. 1. В образце фосфорита выявлено присутствие следующих основных фаз: фторапатит, гидроксилапатит, α-кварц, доломит, везувианит.

Для механохимической активации могут использоваться аппараты для измельчения твердых материалов, однако, как отмечалось выше, для активации необходимо, чтобы достаточно

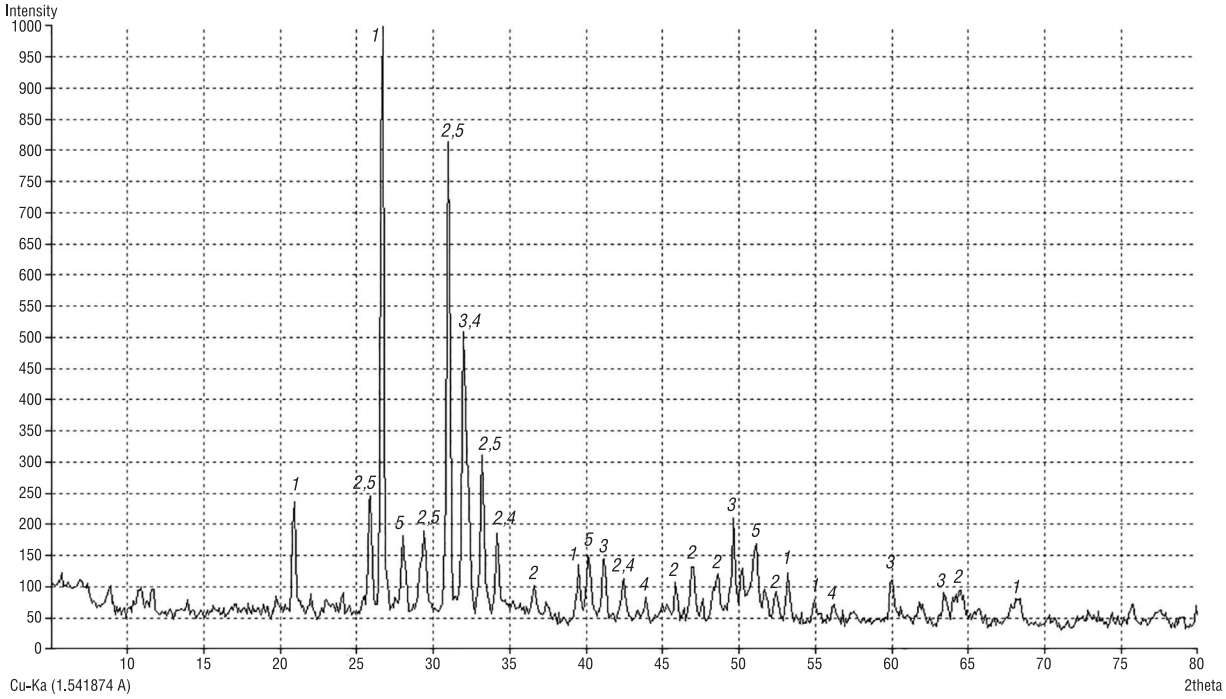


Рис. 1. Рентгенограмма фосфорита месторождения Жанатас: *1* – SiO_2 (Silicon Oxide (Quartz alpha)); *2* – $CaF(Ca,C)_4[(P,C)(O,OH,F_4)]_3$ (Calcium Phosphorus Fluoride Oxide (Francolite)); *3* – $CaMg(CO_3)_2$ (Calcium Magnesium Carbonate (Dolomite)); *4* – $Ca_{10}Mg_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$ (Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide (Vesuvianite ferric)); *5* – $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$ (Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide (Carbonatefluorapatite))

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of phosphate of the Zhanatas deposit: *1* – SiO_2 (Silicon Oxide (Quartz alpha)); *2* – $CaF(Ca,C)_4[(P,C)(O,OH,F_4)]_3$ (Calcium Phosphorus Fluoride Oxide (Francolite)); *3* – $CaMg(CO_3)_2$ (Calcium Magnesium Carbonate (Dolomite)); *4* – $Ca_{10}Mg_2Al_4(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$ (Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide (Vesuvianite ferric)); *5* – $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$ (Calcium Fluoride Carbonate Phosphate Hydroxide (Carbonatefluorapatite))

большая часть энергии расходовалась на деформирование кристаллической решетки, а не на измельчение, что достигается подбором соотношения сил, действующих на частицы активируемого материала. Авторами [3] выполнены исследования и анализ эффективности процесса измельчения в мельницах различных типов (шаровой, вибрационной, струйной и аэродинамической) на модельном материале близком по физико-механическим свойствам к фосфориту. Эффективность процесса активации сравнивается по результатам измельчения одного и того же материала при достижении одинаковой дисперсности конечного продукта. Указанные типы мельниц имеют различный механизм измельчения и существенные конструктивные особенности, поэтому для выполнения корректного сопоставительного анализа авторы сравнивают эффективность процесса измельчения по условному параметру, который включает в себя гранулометрическую характеристику измельченного материала, производительность агрегата, энергозатраты и совершенство конструкции.

Руководствуясь поставленными целями и задачами, целесообразно оценивать эффект активации по изменению содержания усвояемой формы (лимонно-растворимой) фосфора ($P_2O_{5усв}$). Критерием эффективности является относительное содержание усвояемой формы фосфора ($P_2O_{5усв}/P_2O_{5общ}$), так называемая степень активации. Механохимическая активация природных фосфатов (апатитов и фосфоритов), приводящая к значительному увеличению доли усвояемых фосфатов, существенно зависит от типа активатора; интенсивности и продолжительности механического воздействия.

В работах, выполненных ранее [6, 7], основная часть экспериментов по механохимической активации фосфоритов проводилась в планетарных мельницах. Однако среди измельчающего оборудования, которое могло бы послужить в качестве промышленного активатора, наибольший интерес представляют шаровые мельницы барабанного типа (низкая скорость нагружения с преимущественным воздействием сил сжатия), вибрационные мельницы (средняя скорость нагружения, воздействие преимущественно стесненным ударом) и дисмембраторы (высокая скорость нагружения, воздействие свободным ударом) [3].

Результаты и их обсуждение. Авторами [3] на основании проведенных исследований механохимической активации апатита в мельницах различного типа сделан вывод о том, что обработка образцов апатита стальными шарами малых диаметров в ударно-истирающем режиме дает значительно более высокий эффект активации по сравнению с использованием шаров большого диаметра, обработка которыми идет только в ударном режиме при прочих одинаковых параметрах осуществления процесса.

При выборе условий механохимической активации в шаровой мельнице [4] учитывалось также, что оптимальной (рабочей) частотой вращения барабана-активатора является частота вращения близкая к критической при измельчении (переход от ударного действия к ударно-истирающему).

В связи с вышеуказанным для исследования активации фосфорита в барабанной шаровой мельнице с внутренним объемом барабана 55 см^3, были выбраны следующие параметры: соотношение массы шаров к массе пробы – от 10 : 1 до 20 : 1; частота вращения барабана – 60 (ударный режим), 100 и 140 мин$^{-1}$ (ударно-истирающий режим); степень заполнения барабана – 0,3; мелющие тела – стальные шары диаметром 5 и 10 мм. Полученные результаты представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, наибольшее влияние на степень активации оказывает диаметр шаров. Использование стальных шаров диаметром 5 мм по сравнению с шарами большего диаметра (10 мм) при прочих равных условиях приводит к увеличению степени активации. В оптимальных условиях это позволяет перевести в усвояемую форму до 37 % P_2O_5 от общего его содержания в исходном фосфорите.

Использование барабанной шаровой мельницы-активатора не позволяет вести процесс с достаточной интенсивностью, приводит к большим энергозатратам и намолу шаров. В связи с этим изучено использование в качестве активаторов вибрационной мельницы и дисмембратора.

Выполнена серия опытов по механохимической активации фосфорита Жанатас в вибрационной мельнице с размольными барабанами объемом 70 см^3. С целью выбора вида мелющих тел и оптимальной продолжительности процесса было определено массовое соотношение «материал : мелющие тела» = 1 : 3,75, обеспечивающее оптимальную загрузку размольного барабана.

Таблица 1. **Степень активации фосфорита в зависимости от условий обработки в барабанной шаровой мельнице**

Table 1. **Phosphorite activation degree depending on processing conditions in a ball drum mill**

Частота вращения барабана, об/мин	Продолжительность активации, мин	Шаровая нагрузка					
		10 : 1		15 : 1		20 : 1	
		Диаметр шаров, мм					
		5	10	5	10	5	10
60	10	7,70 / 35,80	4,53 / 21,07	7,56 / 35,16	4,81 / 22,37	6,86 / 31,91	4,68 / 21,77
	30	6,39 / 29,72	4,26 / 19,81	6,54 / 30,42	3,72 / 17,30	6,89 / 32,04	3,92 / 18,23
	60	7,09 / 32,98	6,43 / 29,91	6,39 / 29,72	6,45 / 30,00	7,19 / 33,44	7,03 / 32,70
100	10	6,34 / 29,49	5,75 / 26,74	7,55 / 35,12	6,62 / 30,79	6,72 / 31,26	6,41 / 29,81
	30	7,69 / 35,77	5,34 / 24,84	6,81 / 31,67	5,75 / 26,74	7,21 / 33,53	5,82 / 27,07
	60	6,05 / 28,14	6,71 / 31,21	6,69 / 31,12	6,94 / 32,28	6,52 / 30,33	6,16 / 28,65
140	10	6,25 / 29,07	5,03 / 23,40	6,25 / 29,07	4,95 / 23,02	6,08 / 28,28	6,70 / 31,16
	30	7,36 / 34,23	6,41 / 29,81	7,52 / 34,98	7,03 / 32,70	7,88 / 36,65	7,16 / 33,30
	60	7,94 / 36,93	7,22 / 33,58	8,08 / 37,58	7,37 / 34,28	8,11 / 37,72	7,58 / 35,26

Примечание: числитель – содержание усвояемой формы P_2O_5, мас.%; знаменатель – степень активации фосфорита, %.

В качестве мелющих тел использовали керамические шары диаметром 15 мм, стальные шары диаметром 6 и 12 мм и цильбепс. После обработки материала в течение заданного времени при частоте колебаний 1470 мин$^{-1}$ фосфатное сырье подвергали рассеву на ситах с размерами ячеек 200, 100, 80, 40 и 20 мкм при помощи рассеивающей машины Retsch AS 200. Измерение удельной поверхности материала выполняли на приборе ПСХ-8А.

Анализ полученных результатов, показал, что активирующий эффект начинает проявляться при продолжительности процесса более 8 мин. Оптимальная продолжительность активации составляет не менее 15 мин при использовании цильбепса либо стальных шаров. Степень активации при этом достигала 33,2 %.

В экспериментах с использованием цильбепса наблюдалось резкое увеличение удельной поверхности материала (от 1344,42 до 2791,5 см^2/г) наряду с повышением содержания крупной фракции, что свидетельствует об агломерации фосфорита. Повышение содержания $P_2O_{5усв}$ в образце до 7,14 мас.% можно объяснить высокой дефектностью структуры агломерированных частиц, являющейся следствием воздействия значительной истирающей нагрузки на активируемый материал, превышающей таковую при использовании других типов мелющих тел. Использование стальных шаров показало эффект аналогичный использованию цильбепса, но выраженный менее ярко. Так, дисперсность активированного материала оказалась в 1,7 – 2,1 раза выше, чем при использовании цильбепса, в то же время наблюдалось снижение удельной поверхности с 2791,55 до 1827,37 см^2/г. Это позволяет сделать вывод о более низкой дефектности структуры активированных частиц. Содержание фосфора в усвояемой форме в активируемом фосфорите повышается по мере увеличения продолжительности процесса активации и имеет небольшое отличие для различных типов мелющих тел.

Использование в качестве мелющих тел стальных шаров малого диаметра 6 и 12 мм обусловлено тем, что их намол значительно меньше по сравнению с керамическими шарами, наряду с обеспечением более равномерной загрузки и соответственно активации материала по всему объему барабана. Представляло интерес изучение воздействия на исследуемый фосфорит смеси мелющих тел. Для этого использовали смеси стальных шаров диаметром 6, 12 и 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 и 1 : 1 : 1. Содержание усвояемой формы фосфора, дисперсность материала и удельная поверхность активированного фосфорита в вибрационной мельнице смесью стальных шаров малых диаметров представлена в табл. 2.

Анализ полученных результатов (табл. 2), позволяет сделать вывод, что наиболее эффективно применение в качестве активирующей нагрузки смеси стальных шаров диаметрами 6, 12 и 18 мм

Таблица 2. **Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (мас.%), остатка на сите (%) и удельной поверхности ($S_{уд}$) фосфорита, активированного в вибромельнице от продолжительности активации при шаровой нагрузке 1 : 3,75**

Table 2. **Dependence of the content of the digestible P_2O_5 form (wt.%), the residue on the screen (%) and the specific surface area ($S_{уд}$) of phosphorite activated in the vibratory mill on the duration of activation at a ball load of 1 : 3.75**

Продолжительность активации, мин	Содержание $P_2O_{5усв}$, мас.%	Остаток на сите, %						$S_{уд}$, $см^2/г$
		размер ячейки, мкм						
		200	100	80	40	20	< 20	
Диаметр шаров – 6 и 12 мм (массовое соотношение 1 : 1)								
5	5,64	6,82	39,27	17,68	30,93	5,30	0,00	1664,6
8	6,33	5,02	36,99	19,75	32,60	5,64	0,00	1718,78
15	5,83	10,40	33,71	16,07	33,40	6,43	0,00	1882,8
20	5,78	14,29	29,52	17,46	33,02	5,71	0,00	2084,9
Диаметр шаров – 6, 12 и 18 мм (массовое соотношение 1 : 1 : 1)								
5	6,85	10,37	43,21	16,67	26,54	3,21	0,00	1712,32
8	4,76	12,56	36,34	18,93	27,88	4,29	0,00	1839,46
15	7,72	13,08	34,89	17,45	30,84	3,74	0,00	2079,88
20	7,52	15,23	29,51	18,91	32,04	4,31	0,00	2064,58

в массовом соотношении 1 : 1 : 1, обработка которой осуществляется в течение 15–20 мин. В этих условиях отмечается наибольшее содержание $P_2O_{5усв}$ и максимальное увеличение удельной поверхности.

Был изучен процесс механохимической активации фосфорита в дисмембраторе как с использованием классификационной камеры, так и без нее. Частоту вращения ротора варьировали от 1500 до 3500 об/мин. Установлено, что при использовании в качестве активатора дисмембратора наряду со значительным увеличением дисперсности фосфорита содержание усвояемой формы P_2O_5 изменяется незначительно. Наибольшее содержание $P_2O_{5усв}$ в образцах (6,9 мас.%) отмечено при частоте вращения ротора 1500 об/мин, при дальнейшем увеличении частоты вращения ротора наблюдалось снижение содержания $P_2O_{5усв}$. Эффект применения классификационной камеры незначителен.

Таким образом, ударные нагрузки по сравнению с ударно-истирающими и истирающими не вызывают эффекта активации, поэтому проводить механохимическую активацию данного фосфорита в дисмембраторе нецелесообразно.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение изменения содержания усвояемой формы фосфора в зависимости от вида (химического состава) калий- и азотсодержащих солевых компонентов NPK-удобрений, используемых в качестве соактивирующей добавки, а также применяемых в составе традиционных комплексных удобрений при различных способах приготовления двух- и трехкомпонентных удобрительных композиций: смешении фосфоритной муки с минеральными солевыми добавками; предварительной механохимической активации фосфорита с последующим смешением с минеральными солевыми добавками; механохимической активации фосфатно-солевых композиций.

В качестве калийсодержащей солевой добавки использовали хлористый калий, так как он является самым крупнотоннажным и доступным калийным удобрением. Выбор азотного компонента не так ограничен и представлен сернокислым аммонием и карбамидом, выпускаемым в Беларуси в больших объемах.

Механохимическую активацию фосфорита с указанными солевыми соактивирующими добавками осуществляли в вибромельнице в установленном ранее оптимальном режиме (активирующая нагрузка – смесь стальных шаров диаметром 6, 12 и 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 : 1; массовое соотношение фосфорит : мелющие тела – 1 : 8; продолжительность активации – 15 мин). Добавки вводили в виде сухих солей в массовом соотношении фосфорит : добавка – 1 : 5; 1 : 4; 1 : 3; 1 : 2; 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1; 4 : 1; 5 : 1. Изменение степени активации фосфорита в зависимости

Таблица 3. **Зависимость степени активации фосфорита (%) от вида минеральной добавки и метода обработки удобрительной композиции**

Table 3. **Dependence of the activation degree of phosphorite (%) on the type of mineral additive and the treatment method of the fertilizer composition**

Массовое соотношение фосфорит : добавка	Вид минеральной добавки		
	$CO(NH_2)_2$	$(NH_4)_2SO_4$	KCl
Фосфатно-солевая композиция на основе неактивированногофосфорита / Фосфатно-солевая композиция на основе активированного фосфорита			
1 : 5	53,32 / 61,44	52,84 / 58,00	53,48 / 64,08
1 : 4	54,73 / 52,36	56,89 / 61,50	45,27 / 65,55
1 : 3	44,92 / 47,84	53,68 / 58,44	44,92 / 64,04
1 : 2	36,36 / 49,20	50,28 / 57,92	45,84 / 62,64
1 : 1	35,90 / 36,31	35,35 / 36,90	35,12 / 37,51
2 : 1	27,24 / 29,52	30,32 / 35,72	29,76 / 34,16
3 : 1	25,36 / 33,28	32,08 / 33,68	27,92 / 29,00
4 : 1	25,36 / 37,30	33,44 / 31,99	25,56 / 24,45
5 : 1	22,80 / 22,92	26,12 / 28,80	27,20 / 27,64
Механохимическая активация фосфатно-солевых композиций			
1 : 5	74,55	85,14	67,27
1 : 4	54,73	61,50	45,27
1 : 3	53,48	58,96	40,36
1 : 2	41,37	47,21	38,01
1 : 1	36,90	38,27	37,12
2 : 1	42,60	37,52	34,08
3 : 1	38,24	34,56	29,08
4 : 1	25,36	33,44	25,56
5 : 1	23,14	31,64	22,23

от соотношения фосфорит : добавка представлено в табл. 3. Из данных следует, что все исследуемые добавки обладают активирующей способностью. Наиболее существенное влияние на степень активации оказывает природа и количество солевой добавки, а не наличие предварительной стадии механохимической активации. Набольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония, а хлорид калия и карбамид практически одинаково влияют на степень активации фосфорита Каратау.

Так как в наибольших масштабах производятся уравновешенные марки удобрений, то при приготовлении тройных удобрений в качестве модельных композиций были использованы смеси компонентов из расчета массового соотношения N : P : K – 1 : 1 : 1. Для расчета масс компонентов на основе анализа данных табл. 3 принимали содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфорите – 11 мас.%. Механохимическую активацию композиций проводили в вибрационной мельнице стальными шарами диаметром 2,8 мм в течение 15 мин при шаровой нагрузке равной 1 : 8. Изменение степени активации исследуемого фосфатного сырья представлено в табл. 4.

Полученные данные подтвердили тот факт, что метод приготовления удобрительной композиции не оказывает существенного влияния на эффект активации, в отличие от вида солевой соакивирующей добавки.

Таблица 4. **Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (мас.%) и степени активации фосфорита (%) от состава и метода приготовления композиции**

Table 4. **Dependence of the content of the digestible P_2O_5 form (wt.%) and phosphorite activation degree (%) on the composition and method of preparation of the composite**

Состав композиции	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит / Степень активации		
	неактивированный фосфорит	активированный фосфорит	МХА композиции
Фосфорит + KCl + $CO(NH_2)_2$	5,85 / 23,03	7,75 / 30,50	8,77 / 40,80
Фосфорит + KCl + $(NH_4)_2SO_4$	7,95 / 31,30	10,48 / 41,26	9,34 / 43,40

Выводы. Изучено влияние ряда технологических параметров процесса активации фосфоритов месторождения Жанатас бассейна Каратау (Казахстан) в наиболее эффективных промышленных мельницах – барабанной шаровой мельнице, дисмембраторе и вибрационной мельнице. Установлено, что механохимическую активацию исследуемого фосфорита наиболее целесообразно осуществлять в истирающем режиме. Оптимальными параметрами можно считать использование в качестве активирующей нагрузки смеси стальных шаров диаметром 6, 12 и 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 : 1 при продолжительности активации 15 мин и массовом соотношении фосфорит : мелющие тела 1 : 8.

В результате проведенных исследований установлено, что при введении в состав удобрительной композиции твердых калий- и азотсодержащих компонентов (сульфат аммония, карбамид, хлорид калия) содержание усвояемой формы P_2O_5 в фосфорите повышается в ~1,5 раза (относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 увеличивается от 21,4 до 36,6 %). При использовании активированных фосфоритов степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму на 2–10 % выше, чем при использовании неактивированного фосфорита. Доказано, что среди компонентов, входящих в состав основных марок смешанных и сложносмешанных комплексных удобрений, набольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония.

Выполненный комплекс исследований позволяет сделать вывод, что в оптимальных условиях в усвояемую форму «сухим» методом может быть переведено свыше 60 % P_2O_5 фосфорита, что является предпосылкой для разработки безотходной и экологически безопасной технологии производства NPK-удобрений, а вовлечение низкосортного фосфатного сырья в производство комплексных минеральных удобрений позволит существенно расширить фосфатную сырьевую базу и получать удобрения широкого ассортиментного ряда.

Список использованных источников

1. *Беглов, Б.М.* Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Б.М. Беглов, Г.И. Ибрагимов, Б.Б. Садыков // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, №9. – С. 453–468.

2. *Ангелов, А.И.* Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений / А.И. Ангелов, П.Л. Денисов. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 53 с.

3. *Чайкина, М.В.* Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М.В. Чайкина. – М.: СО РАН, 2007. – 261 с.

4. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А.Ф. Минаковский [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, №8. – С. 43–50.

5. Активация природного фосфатного сырья / Б.М. Беглов, [и др.]; отв. ред. Т.А. Атакузиев; Акад. наук Респ. Узбекистан. Ин-т общ. и неорган. химии. – Ташкент Ургенч: Хозрем, 1999. – 112 с.

6. *Антипов, С.В.* Механохимическая активация в процессах переработки природных фосфатов / С.В. Антипов, М.Т. Соколов // Труды БГТУ. Сер.III: Химия и технология неорганических веществ. – 2004. – №12 – С. 56–60.

7. *Антипов, С.В.* Механохимическая активация в процессе получения кормового обесфторенного фосфата / С.В. Антипов, М.Т. Соколов // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – С. 20 – 24.

References

1. Beglov B. M., Ibragimov G. I., Sadykov B. B. Non-traditional methods of processing phosphate raw materials into mineral fertilizers. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2005, vol. 82, no. 9, pp. 453–468 (in Russian).

2. Angelov A. I., Denisov P. L. *Phosphate raw materials for the production of mineral fertilizers.* Moscow, Scientific Research Institute of Technical and Economic Studies of the Chemical Industry, 1984. 53p. (in Russian).

3. Chaykina M. V. *Prospects of mechanochemical technology for phosphate fertilizer production*. Moscow, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2007. 261 p. (in Russian).

4. Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I., Dormeshkin O. B., Stoyanova L. F., Ahtyamova S. S. The study of an acid-free method for processing the phosphorite of the Vyatka-Kama deposit into complex fertilizers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 8, pp. 43–50 (in Russian).

5. Beglov B. M., Namazov Sh. S., Mirzakulov H. Ch., Umarov T. Zh., Atakuzyev T. A.(ed). *Activation of natural phosphate raw materials*. Tashkent Urgench: Hozrem Publ., 1999. 112 p. (in Russian).

6. Antipov S. V., Sokolov M. T. Mechanochemical activation in the processing of natural phosphates. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya 3. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of the BSTU Chemistry and technology of inorganic substances,* 2004, no. 12, pp. 56–60 (in Russian).

7. Antipov S. V., Sokolov M. T. Mechanochemical activation in the process of production of feed defluorinated phosphate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol.80, no. 1, pp. 19–23. https://doi.org/10.1134/s1070427207010041

Информация об авторах

Минаковский Александр Федорович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashmin@mail.ru

Шатило Виктория Ивановна – канд. техн. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shatsilo@belstu.by

Information about the authors

Aliaksandr F. Minakouski – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashmin@mail.ru

Viktoryia I. Shatsilo – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shatsilo@belstu.by