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

# ВЕСЦІ
## НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2023. Т. 59, № 4

# ИЗВЕСТИЯ
## НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2023. Т. 59, № 4

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.

*Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в международную базу данных Scopus и базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)*

Главный редактор

**Сергей Александрович Усанов** – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

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

**Н. П. Крутько** (*заместитель главного редактора*) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

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

**М. А. Богдасаров** – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь

**И. В. Войтов** – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**А. И. Иванец** – Министерство образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь
**Е. Н. Калиниченко** – Институт биоорганической 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** – Президиум 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
**В. В. Шманай** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
**А. В. Янцевич** – Институт биоорганической 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. Н. Пармон –** Сибирское отделение Российской академии наук, Россия
**В. Я. Прушак** – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
**А. В. Рогачев** – Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Беларусь
**Чжао Лян** – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

*Адрес редакции:*
*ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.*
*Тел.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru*
*Сайт: vestichem.belnauka.by*

---

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2023. Том 59, № 4.
*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

Редактор *Н. И. Минич*
Компьютерная верстка *М. Э. Юреня*

Подписано в печать 09.11.2023. Выход в свет 28.11.2023. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 52 экз. Заказ 249.
Цена: индивидуальная подписка – 12,80 руб., ведомственная подписка – 29,91 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, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2023

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

# PROCEEDINGS
## OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

**CHEMICAL SERIES, 2023, vol. 59, no. 4**

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, of the international Scopus Database 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** – Institute of Bioorganic Chemistry 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** (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
**Nikolay P. Krutko** (*Associate Editor-in-Chief*) **–** Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
**Vladimir E. Agabekov** – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
**Maksim A. Bogdasarov** – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
**Igor V. Voitov** – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
**Andrei I. Ivanets** – Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
**Elena N. Kalinichenko** – Institute of Bioorganic 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 Science 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
**Vadim V. Shmanai** – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
**Aleksey V. Yantsevich** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Science 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
**Leszek Marks** – University of Warsaw, Warsawa, Poland
**Valentin N. Parmon** – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
**Victor Ya. Prushak** – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
**Alexander V. Rogachev** – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
**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 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru*
*Website: vestichem.belnauka.by*

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2023, vol. 59, no. 4.
*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

Editor *N. I. Minich*
Computer imposition *M. E. Yurenia*

It is sent of the press 09.11.2023. Appearance 28.11.2023. Format 60×84 1/8. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher`s signatures 11,3. Circulation 52 copies. Order 249.
Price: individual subscription – 12,80 byn., departmental subscription – 29,91 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: F. Scorina Str., 40, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2023

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

# *ЗМЕСТ*

**ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ**

**Кулакович О. С., Раецкий П. Д., Вершинина О. В., Троцюк Л. Л.** Синтез наностержней золота с применением смешанного восстановителя гидрохинон–аскорбиновая кислота ..... 271

**КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ**

**Кошевар В. Д., Шкадрецова В. Г., Письменская А. С.** Эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера, стабилизированные микрочастицами модифицированного талька, и их свойства ..... 285

**АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ**

**Бочко Т. Н., Дубовик Ю. П., Савельева Ю. А.** Определение компонентного состава эфирных масел лаванды *Lavandula* spp. ..... 295

**Лещев С. М., Походня Ю. Г., Чеховская О. Н., Агабалаев А. А., Заяц М. Ф.** Экстракция анаболических стероидов органическими растворителями из водных растворов ..... 302

**АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ**

**Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Акишина Е. А., Косандрович Е. Г., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Низовцев А. П., Килин С. Я., Кульчицкий В. А., Поткин В. И.** Тетраэйкозагидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24}$: оптимизированный препаративный синтез, свойства и примеры применения ..... 312

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**

**Василевич С. В., Шапорова Е. А., Стойко С. О.** Исследование кинетики термической конверсии авиационных масел в неизотермических условиях ..... 318

**Самадий М. А., Абдуллаев Б. У., Усманов И. И.** Технология получения сульфата калия из мирабилита и хлорида калия Тюбегатанского месторождения ..... 334

**ГЕАХІМІЯ**

**Попов Р. Ю., Пантелеенко Ф. И., Дятлова Е. М., Бирюк В. А., Мох О. П., Гула И. Р., Шиманская А. Н., Самсонова А. С.** Особенности применения глин месторождения «Крупейский сад» для производства керамики строительного назначения ..... 341

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

# *CONTENTS*

## PHYSICAL CHEMISTRY

**Kulakovich O. S., Raetsky P. D., Vershinina O. V., Trotsyuk L. L.** Synthesis of gold nanorods using a mixed reducing agent “hydroquinone-ascorbic acid”..... 271

## COLLOID CHEMISTRY

**Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S.** Pickering emulsions of epoxy oligomer stabilized by modified talc microparticles and their properties..... 285

## ANALYTICAL CHEMISTRY

**Bochko T. N., Dubovik Iu. P., Savelieva Iu. A.** Determination of component composition of lavender essential oils *Lavandula* spp. ..... 295

**Leschev S. M., Pakhadnia Yu. G., Tchekhovskaya O. N., Ahabalayeu A. A., Zayats M. F.** Organic solvent extraction of anabolic steroids from aqueous solutions..... 302

## ORGANIC CHEMISTRY

**Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Akishina E. A., Kasandrovich E. G., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Kulchitsky V. A., Potkin V. I.** Tetraeicosahydroxyfullerene $C_{60}(OH)_{24}$: optimized preparative synthesis, properties and applications ..... 312

## TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

**Vasilevich S. V., Shaporova E.A., Stoyko S. O.** Study of the kinetics of aviation oils thermal conversion under non-isothermal conditions..... 318

**Samadiy M. A., Abdullaev B. U., Usmanov I. I.** Technology for the production of potassium sulphate from mirabilite and potassium chloride of the Tyubegatan deposit ..... 334

## GEOCHEMISTRY

**Popov R. Yu., Pantsialeyenka F. I., Dyatlova E. M., Biryuk V. A., Moh O. P., Hula I. R., Shymanskaya H. M., Samsonava A. S.** Application features of clay raw materials from the "Krupeisky sad" deposit for obtaining ceramic building material ..... 341

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

## *ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ*

## *PHYSICAL CHEMISTRY*

УДК 544.77.051
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-271-284

Поступила в редакцию 19.01.2023
Received 19.01.2023

**О. С. Кулакович[1], П. Д. Раецкий[1], О. В. Вершинина[2], Л. Л. Троцюк[1]**

*[1]Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
*[2]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

# СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ СМЕШАННОГО ВОССТАНОВИТЕЛЯ ГИДРОХИНОН–АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА

**Аннотация.** Предложена новая смешанная восстановительная система для синтеза наностержней золота (НСЗ), включающая аскорбиновую кислоту (АК) и гидрохинон (ГХ). Выявлены зависимости, связывающие положение полосы продольного плазмонного резонанса НСЗ с концентрациями используемых при их синтезе ионов серебра, аскорбиновой кислоты, гидрохинона, позволяющие получать НСЗ с заданными оптическими свойствами. Обнаружено, что при использовании смешанного восстановителя могут быть достигнуты бóльшие показатели монодисперсности и морфологического выхода по сравнению с индивидуальными восстановителями, что особенно актуально для получения коротких НСЗ с максимумом продольного плазмонного резонанса в области 600–700 нм.

**Ключевые слова:** наностержни золота, плазмонный резонанс, гидрохинон, аскорбиновая кислота

**Для цитирования.** Синтез наностержней золота с применение смешанного восстановителя гидрохинон–аскорбиновая кислота / О. С. Кулакович [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 271–284. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-271-284

**O. S. Kulakovich[1], P. D. Raetsky[1], O. V. Vershinina[2], L. L. Trotsyuk[1]**

*[1]B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
*[2]Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

# SYNTHESIS OF GOLD NANORODS USING A MIXED REDUCING AGENT HYDROQUINONE–ASCORBIC ACID

**Abstract.** A new mixed reduction system for the synthesis of gold nanorods (NRs), including ascorbic acid and hydroquinone, has been proposed. Dependence of NRs longitudinal plasmon resonance band position on the concentration of silver ions, ascorbic acid and hydroquinone during synthesis were found, which makes it possible to obtain NRs with required optical properties. It was found that when using a mixed reducing agent, higher monodispersity and morphological yield can be achieved as compared to individual reducing agents, which is especially important for obtaining short NRs with a maximum of longitudinal plasmon resonance in the region of 600–700 nm.

**Keywords:** gold nanorods, plasmon resonance, hydroquinone, ascorbic acid

**For citation.** Kulakovich O. S., Raetsky P. D., Vershinina O. V., Trotsyuk L. L. Synthesis of gold nanorods using a mixed reducing agent hydroquinone–ascorbic acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 271–284 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-271-284

**Введение.** Золотые наностержни характеризуются уникальными оптическими свойствами – наличием двух полос поглощения в видимой области спектра, обусловленных поперечным и продольным локализованными поверхностными плазмонными резонансами (ЛППР). Положение продольного ЛППР сильно зависит от соотношения размеров сторон наностержней и показателя преломления окружающей среды, поэтому НСЗ можно использовать в различных сенсорных приложениях, основанных на плазмонном резонансе [1], в качестве ГКР-активных подложек [2], для оптического хранения информации и в катализе [1]. В медицине НСЗ перспективны в качестве

контрастных агентов для визуализации [3], реализации фототермического эффекта при уничтожении опухолевых клеток [4], адресной доставки медицинских препаратов [5]. По этой причине актуальной задачей является разработка новых и усовершенствование имеющихся методов синтеза НСЗ.

Современный протокол синтеза НСЗ путем химического восстановления золотохлороводородной кислоты ($HAuCl_4$) с опосредованным ростом зародышей (ОРЗ) был предложен Мёрфи в 2001 г. [6]. В 2003 г. М. Эль-Сайед с сотрудниками усовершенствовали предложенный протокол, внеся два принципиальных изменения: использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) вместо цитрата натрия в качестве стабилизатора при синтезе зародышей, что позволило значительно снизить долю примесных наносфер в продукте реакции, а также предложили варьировать концентрацию ионов серебра в реакционной смеси для контроля соотношения сторон наностержней. Несмотря на то что в настоящее время разработано множество модификаций ОРЗ-синтеза НСЗ, описанный протокол чаще всего применяется в лабораторной практике [7].

К его недостаткам в первую очередь следует отнести низкий выход восстановления золота при использовании наиболее распространенного восстановителя – АК: согласно общепринятому протоколу синтеза она добавляется лишь с 5–10%-ным избытком относительно количества, необходимого для полного восстановления Au (III) до Au (I) [7]. Следовательно, лишь 10–15 % прекурсора золота восстанавливаются до металла [8]. Попытки увеличения выхода путем повышения концентрации восстановителя приводят к существенному снижению монодисперсности и однородности морфологии образующихся наночастиц, что, вероятно, связано со вторичным зародышеобразованием в реакционной смеси при высокой концентрации АК и с высокой скоростью восстановления [9]. Кроме того, при синтезе НСЗ формируется большая доля сферических частиц золота, особенно для коротких наностержней с максимумом продольного ЛППР $\leq$ 700 нм, поэтому для последующих практических применений прибегают к процедуре предварительного разделения наностержней от наносфер [10–12]. Следует также отметить, что механизм формирования НСЗ до сих пор полностью не объяснен, влияние каждого компонента реакционной смеси и других условий на морфологию частиц описано в литературе часто противоречиво [13–15]. Исследование влияния условий синтеза на свойства НСЗ осложняется наличием вторичных взаимодействий между различными параметрами реакционной смеси и, как следствие, неаддитивностью их воздействия [13, 16]. По этой причине задачи поиска условий синтеза НСЗ с заданными оптическими свойствами с точки зрения получения одновременно максимального выхода стержнеобразных наночастиц и максимального выхода реакции восстановления являются по-прежнему актуальными и легли в основу данной работы.

Особый интерес представляет использование в ОРЗ-синтезе более мягкого восстанавливающего агента ГХ вместо АК, позволяющее вследствие наличия дополнительной стадии медленного анизотропного роста [17] получать НСЗ с высоким соотношением сторон, соответствующим длине волны продольного ЛППР более 1 000 нм, что весьма затруднительно при использовании АК [18]. Однако данные об использовании ГХ для синтеза НСЗ с максимумом продольного ЛППР < 800 нм редки [19], спектры оптической плотности свидетельствуют при этом о большой доле сферических и других нестержнеобразных наночастиц [19, 20].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния концентраций компонентов смешанной восстановительной системы, содержащей ГХ и АК, на оптические и морфологические свойства наностержней, т. е. исследовании возможности управления ЛППР в видимом спектральном диапазоне. Предполагалось, что смешанный восстановитель замедлит рост зародышей по сравнению с применением АК, что даст возможность кинетического контроля процесса и получения наностержней с более высоким морфологическим выходом, чем при использовании индивидуальных восстановителей.

**Методика эксперимента.**

***Синтез наностержней золота.*** *Приготовление раствора зародышей.* К 5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляется 69,5 мкл 0,0155 М $HAuCl_4$, затем 30 мкл 0,1 М $NaBH_4$ – в 0,2 М NaOH. Раствор перед использованием перемешивали 30 мин для разложения остатков $NaBH_4$. Оптическая плотность раствора зародышей на 360 нм составляла 0,45–0,55.

*Синтез с использованием АК.* Для приготовления раствора роста к 9,5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 325 мкл 0,0155 М $HAuCl_4$. pH раствора роста составила 2,2, что находится в оптимальном диапазоне для максимального морфологического выхода НСЗ [21]. После этого к раствору роста доливали требуемый объем 0,01 М раствора $AgNO_3$. Концентрация $Ag^+$ варьировалась в диапазоне 20–95 мкМ (табл. 1). К полученному раствору при перемешивании добавляли 60 мкл 0,1 М АК. Раствор оставляли при перемешивании до полного обесцвечивания (< 1 мин). Затем, постоянно помешивая, добавляли 12 мкл раствора зародышей, перемешивали в течение 30 с и оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее чем на 12 ч.

*Синтез с использованием ГХ.* К 5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 4,35 мл дистиллированной воды и 490 мкл 0,1 М ГХ. Затем добавляли необходимый объем 0,01 М раствора $AgNO_3$ для достижения концентрации $Ag^+$ в диапазоне 70–125 мкМ (см. табл. 1). Раствор оставляли при помешивании на 5 мин. Далее к полученному раствору добавляли 325 мкл 0,0155 М раствора $HAuCl_4$, pH = 2,2. Раствор периодически перемешивали и оставляли до полного обесцвечивания (~10 мин). После этого добавляли 12 мл раствора зародышей золота. Раствор перемешивали в течение 30 с, затем оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее чем на 12 ч.

*Синтез с использованием смешанного восстановителя (ГХ + АК).* К 5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 4,35 мл дистиллированной воды и необходимый объем 0,1 М ГХ. Концентрация ГХ варьировалась в диапазоне 1,1–9,1 мМ (табл. 2). Затем добавляли 0,01 М $AgNO_3$, перемешивали 5 мин. Концентрация $Ag^+$ варьировалась в диапазоне 35–96 мкМ (см. табл. 1). Далее к полученному раствору добавляли 325 мкл 0,0155 М раствора $HAuCl_4$ (pH = 2,2), раствор оставляли на 10–15 мин, после чего добавляли 25–40 мкл 0,1 М АК и одновременно 12 мкл раствора зародышей. Концентрация АК варьировалась в диапазоне 250–400 мкМ. Раствор перемешивали в течение еще 30 с и оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее, чем на 12 ч.

Таблица 1. **Концентрация нитрата серебра, использованная при сравнении синтезов с различными восстановительными системами**

Table 1. **Concentration of silver nitrate solutions used when comparing syntheses with different reducing systems**

| Обозначение концентрации | Фактическая концентрация $AgNO_3$, мкМ | | |
|---|---|---|---|
| | АК | АК + ГХ | ГХ |
| Низкая | 20 | 35 | 70 |
| Средняя | 45 | 65 | 95 |
| Высокая | 95 | 95 | 125 |

Таблица 2. **Концентрации восстановителей, использованные при сравнении синтезов с различными восстановительными системами**

Table 2. **Concentrations of reducing agent solutions used when comparing syntheses with various reducing systems**

| Восстановительная система | Концентрация, мкМ | |
|---|---|---|
| | АК | ГХ |
| АК | 600 | – |
| АК + ГХ | 300 | 4 600 |
| ГХ | – | 4 900 |

***Характеризация наностержней золота.*** Характеризацию НСЗ проводили после их двукратной отмывки от избытка ЦТАБ и других реагентов с помощью центрифугирования. Спектры оптической плотности всех растворов регистрировали на спектрофотометре Solar PB2201 (Беларусь). Изображения просвечивающей электронной микроскопии были получены с помощью микроскопов JEOL JEM-2100 и JEM-1011. Распределение частиц по размеру было рассчитано с использованием программного обеспечения ImageJ. Измерение дзета-потенциала НСЗ проводили методом динамического рассеяния света с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Великобритания). Для определения выхода реакции восстановления 5 мл коллоидного раствора НСЗ центрифугировали, растворяли в 1 мл царской водки и после 100-кратного разбавления определяли концентрацию ионов золота с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

iCAP-Q, Thermo Scientific. Выход реакции определяли как отношение полученной в результате анализа концентрации ионов золота к их концентрации в растворе роста. Состав поверхности НСЗ исследовали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в режиме поглощения-отражения на спектрометре Nexus (Thermo Nicolet), оборудованного приставкой Perkin Elmer Micro Specular Reflectance Accy-2x. Образцы готовили нанесением раствора на фольгу с последующим высушиванием на воздухе.

**Результаты и их обсуждение.** Восстановительная способность применяемых для синтеза НСЗ реагентов определяет скорость формирования металлического золота и, следовательно, окончательную форму и анизотропию [22]. Степень анизотропии НСЗ влияет на их оптические свойства, а именно на положение максимума продольного ЛППР ($\lambda_{ЛППР}$) [23, 24]: чем выше параметр ($L$ / $d$), определяющий отношение длины НСЗ к их диаметру, тем в более длинноволновой области находится максимум ЛППР. В качестве восстановителей в работе использовались АК ($E°$ = 0,390 В [25]), более мягкий восстановитель ГХ ($E°$ ~0,7 В [26]) и смешанная система АК + ГХ, в которой избыток ГХ добавляли в реакционную смесь на стадии предвосстановления Au (III) до Au (I), а затем небольшое количество АК вводилось в систему одновременно с зародышами.

Влияние на свойства НСЗ концентрационных параметров реакционной смеси подробно изучено в литературе для индивидуальных восстановителей АК [13, 16] и ГХ [18], однако для смешанной восстановительной системы подобных исследований не проводилось. По этой причине были исследованы взаимосвязи между положением максимума продольного ЛППР и следующими параметрами реакционной смеси: концентрация ионов серебра и концентрация восстановителей.

Зависимости положения максимума ЛППР от концентрации ионов серебра при постоянных значениях концентраций восстановителей для трех типов систем приведены на рис. 1. В данном диапазоне концентраций ионов серебра зависимости имеют линейный характер, данные для АК и ГХ соответствуют ранее полученным результатам [7, 16, 20]. Для смешанной восстановительной системы зависимость аппроксимируется уравнением $y = 3{,}1x + 523{,}7$.

Анализ литературных данных показывает, что зависимость $\lambda_{ЛППР}$ от концентрации АК в классическом варианте синтеза имеет два экстремума и определяется соотношением [АК] / [Au (III)]. Механизм этого влияния до сих пор полностью не изучен. Если соотношение концентраций [АК] / [Au (III)] < 1, то НСЗ не формируются [27], что связано с недостаточным стехиометриче-

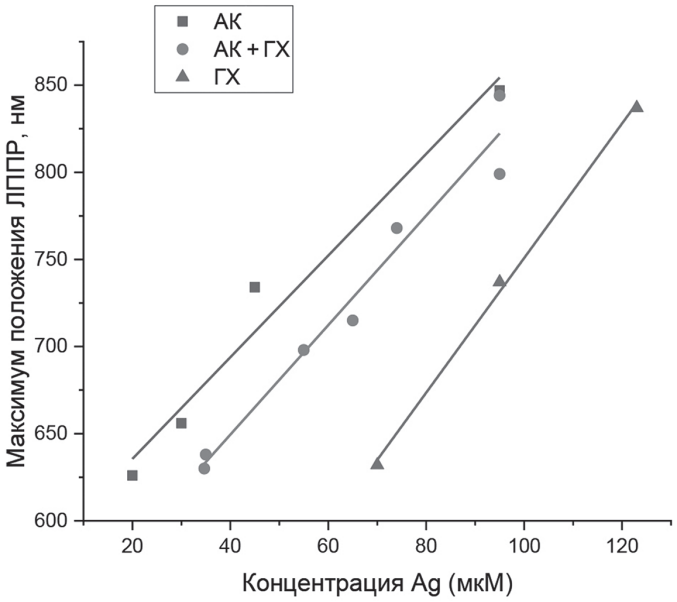



Рис. 1. Зависимость максимума продольного ЛППР НСЗ от концентрации $Ag^+$ для различных восстановительных систем (значения концентраций восстановителей приведены в табл. 2)

Fig. 1. The dependence of the gold nanorods longitudinal LSPR maximum on the $Ag^+$ concentration for various reducing systems. The reducing agents concentrations are given in table 2

ским количеством АК на стадии предвосстановления (уравнение реакции 1). Повышение концентрации АК в диапазоне [АК] / [Au (III)] = 1–1,5 приводит к сдвигу максимума продольного ЛППР в коротковолновую область [13, 27, 28], при [АК] / [Au (III)] = 1,5–2 наблюдается батохромный сдвиг [27], дальнейшее повышение [АК] / [Au (III)] > 2 способствует гипсохромному смещению $\lambda_{ЛППР}$ НСЗ [29]. Поскольку итоговое значение $L$ / $d$ растущих НСЗ определяется соотношением скоростей роста их боковых граней и концов, то можно предположить, что при [АК] / [Au (III)] ≤ 1,5, т. е. при стехиометрическом недостатке АК по уравнению 2, может усиливаться влияние на процесс восстановления подпотенциально осажденных ионов серебра [30], адсорбированных преимущественно на боковых гранях (реакция 3). Достаточное для восстановления соотношение [АК] / [Au (III)] =1,5–2 дает возможность осаждаться атомам золота контролируемо на наиболее активных концах НСЗ путем прямого восстановления, за счет чего происходит рост $L$ / $d$. При большом избытке восстановителя и [АК] / [Au (III)] > 2 происходит неконтролируемый быстрый рост НСЗ сразу по всем направлениям.

В смешанной восстановительной системе, представленной на рис. 2, *a*, формирование НСЗ наблюдается при соотношении концентраций [АК] / [$Au^{3+}$] = 0,5–0,8, что согласуется со стехиометрией реакции восстановления Au (I) до Au (0) (уравнение реакции 4). Таким образом, за счет ГХ, добавляемого на стадии предвосстановления (уравнение 5), мы имеем возможность уменьшить концентрацию более сильного восстановителя АК в системе и тем самым замедлить процесс восстановления, делая его более контролируемым:

$$C_6H_8O_6 + Au^{3+} \rightarrow Au^{1+} + C_6H_6O_6 + 2H^+, \quad (1)$$

$$3C_6H_8O_6 + 2Au^{3+} \rightarrow 2Au^0 + 3C_6H_6O_6 + 6H^+, \quad (2)$$

$$Au^I + Ag^{0\ +} \rightarrow 2Au^0 + Ag^I, \quad (3)$$

$$C_6H_8O_6 + 2Au^{1+} \rightarrow 2Au^0 + C_6H_6O_6 + 2H^+, \quad (4)$$

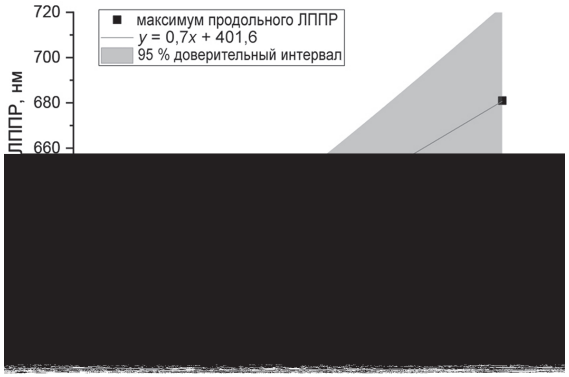
$$C_6H_6O_2 + Au^{3+} \rightarrow Au^{1+} + C_6H_4O_2 + 2H^+, \quad (5)$$

$$C_6H_6O_2 + 2Au^{1+} \rightarrow 2Au^0 + C_6H_4O_2 + 2H^+. \quad (6)$$

Изменение концентрации АК в небольших пределах оказывает существенное влияние на положение ЛППР НСЗ (см. рис. 2, *a*) при использовании смешанной восстановительной системы так же, как и изменение концентрации ГХ в диапазоне 1,1–2 мМ, т. е. при двукратном и более избытке по отношению к $Au^{3+}$ (рис. 2, *b*, уравнение реакции 5). При дальнейшем повышении содержания ГХ влияние его избытка на положение максимума ЛППР незначительно: изменение концентрации ГХ в диапазоне 2–9 мМ приводит к батохромному сдвигу максимума не более чем на 30 нм. Вероятно, большой избыток ГХ по отношению в АК минимизирует участие АК в процессе восстановления НСЗ. Экстремальный вид зависимости $\lambda_{ЛППР}$ от концентрации ГХ (рис. 2, *b*) при постоянной концентрации АК свидетельствует о вспомогательном участии ГХ на стадии восстановления (реакция 6), а не только на стадии предвосстановления (реакция 5). Возможность аддитивного восстановительного действия смеси гидрохинон + фенидон, связанного с восстановлением окисленной формы фенидона ГХ, описывалась ранее для процесса восстановления серебра [31].

Помимо возможности управления положением ЛППР в смешанной восстановительной системе для сравнения ее эффективности в сопоставлении с индивидуальными восстановителями исследовались также выход реакции восстановления золота и морфологический выход НСЗ при применении трех типов восстановителей.

С этой целью было синтезировано по три коллоидных раствора НСЗ со значениями максимума продольного ЛППР, лежащими в диапазонах около 630, 730 и 840 нм. При этом значения $L$ / $d$ НСЗ для выбранных значений максимумов составляет ориентировочно 1,5, 2,5 и 3,8 соответственно, согласно данным [23, 24].




*a* *b*

Рис. 2. Зависимость максимума продольного ЛППР НСЗ от концентрации: *a* – АК ([ГХ] = 2,3 мМ, [$Ag^+$] = 35 мкМ); *b* – ГХ ([АК] = 300 мкМ, [$Ag^+$] = 35 мкМ)

Fig. 2. Dependence of the LSPR maximum of gold nanorods on the concentration of *(a)* – ascorbic acid ([hydroquinone] = 2,3 μM, [$Ag^+$] = 35 μM); *(b)* – hydroquinone ([ascorbic acid] = 300 μM; [$Ag^+$] = 35 μM)

Из анализа рис. 1 и 2 следует, что наиболее удобным способом управления положением ЛППР НСЗ в широком спектральном диапазоне является варьирование концентрации ионов серебра, поэтому положение максимума ЛППР задавалось именно таким образом, исходя из экспериментальных данных, представленных на рис. 1. Значения концентраций восстановителей выбраны так, чтобы суммарная их концентрация была одинакова во всех опытах (кроме опыта с индивидуальной АК, поскольку она не может быть взята в таком же избытке, как индивидуальный ГХ без значительного снижения монодисперсности и морфологического выхода; значение концентрации АК было подобрано по результатам дополнительных опытов с целью обеспечения максимального выхода восстановления при сохранении морфологического выхода на приемлемом уровне). Подробные значения концентраций восстановителей и нитрата серебра приведены в табл. 1 и 2.

Выход реакции восстановления золота для трех типов восстановительных систем показан на рис. 3, *a*. Видно, что использование АК и смешанного восстановителя приводит к примерно одинаковым результатам (45–48 %); ГХ – к заметно худшему. Следует отметить тенденцию к некоторому увеличению выхода при повышении концентрации серебра, которую демонстрируют как АК, так и смешанный восстановитель.

Нормированные спектры оптической плотности НСЗ, синтезированных с использованием различных восстановительных систем при различных концентрациях $Ag^+$ в реакционной смеси, представлены на рис. 3.

Типичную структуру спектра поглощения коллоидных растворов НСЗ демонстрирует рис. 3: в коротковолновой области (около 520–530 нм) наблюдается пик, соответствующий поперечному ЛППР, а в длинноволновой – более интенсивный, соответствующий продольному ЛППР. Исключение составляет система с ГХ в качестве восстановителя (рис. 3, *b*): спектр представляет собой типичный спектр поглощения сферических наночастиц. Это согласуется с данными других работ о сложности получения НСЗ с малым соотношением длины к диаметру при восстановлении ГХ [19, 20].

Наиболее информативными с точки зрения получения данных о морфологии НСЗ являются следующие характеристики спектров оптической плотности: полуширина пика продольного ЛППР (характеризует полидисперсность полученных НСЗ) и соотношение высот продольного (длинноволнового) и поперечного (коротковолнового) пиков (качественно характеризует примесь сферических наночастиц [32]: чем выше соотношение, тем ниже примесь наносфер, а значит, выше морфологический выход). Результаты анализа этих характеристик для трех типов восстановительных систем представлены на рис. 4, из которого следует, что с ростом соотношения сторон

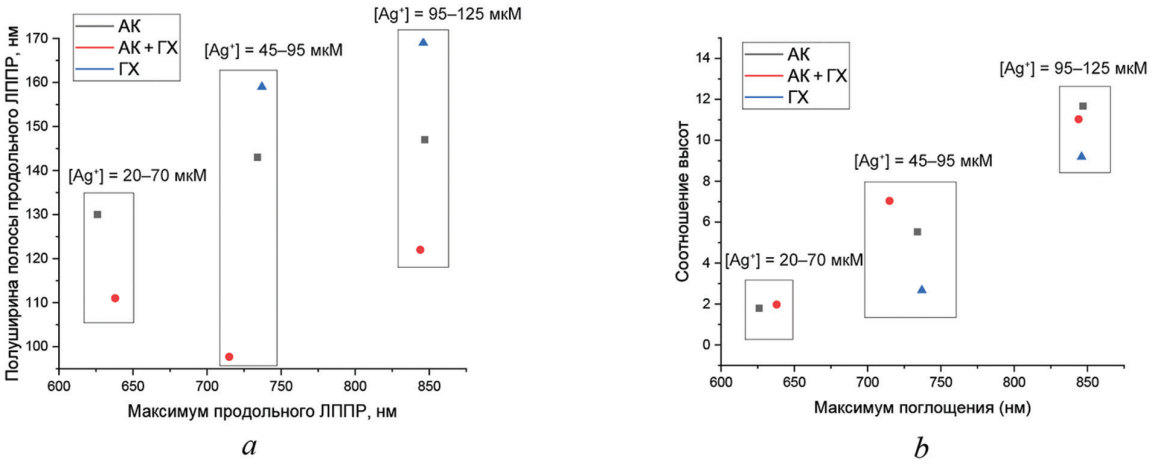



Рис. 4. Данные о полуширине полосы продольного ЛППР *(a)* и соотношении высот продольного ЛППР к поперечному *(b)* для НСЗ, полученных с использованием различных восстановительных систем

Fig. 4. Data on the longitudinal LSPR half-width *(a)* and the longitudinal to transverse LSPR height ratios *(b)* for gold nanorods synthesized with various reducing systems

у НСЗ, синтезированных с использованием АК, чем со смешанным восстановителем. Таким образом, можно утверждать, что во всех трех сериях синтеза минимальное содержание примесных сферических частиц содержалось в золях НСЗ, полученных в условиях применения смешанной восстановительной системы АК + ГХ. Из рис. 4, *b* следует, что наиболее существенные различия по параметрам монодисперсности и максимального морфологического выхода НСЗ, синтезированных с использованием смешанной восстановительной системы, по сравнению с индивидуальными восстановителями наблюдались для НСЗ с продольным максимумом в области 726 ± 11 нм (для средней концентрации ионов серебра в растворе роста).

Для количественной характеризации морфологического выхода был проведен статистический анализ формы и размера с использованием данных просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5).

Результаты анализа гистограмм распределения частиц по размерам представлены в табл. 3. Средние значения длины и диаметра НСЗ увеличиваются при переходе от АК через смешанную систему к ГХ при близком соотношении $L$ / $d$ НСЗ. В то же время на рис. 5, *d* присутствуют частицы с заостренными концами вместе с классическими наностержнями, однако все наблюдаемые варианты формы НСЗ несущественно влияют на отклонения от среднего значения длины и диаметра, разброс данных значений меньше, чем в случае применения индивидуальных восстановителей (табл. 4). Это согласуется с данными рис. 4, *a* о минимальной полуширине полосы продольного ЛППР, а значит, и более высокой степени монодисперсности НСЗ, полученных с применением смешанного восстановителя. Заостренная форма наночастиц золота позволяет достигать более интенсивной концентрации электромагнитного поля, и, следовательно, более высоких коэффициентов плазмонного усиления вторичного излучения [34], чем это возможно для наностержней, синтезированных с использованием индивидуальных восстановителей. По данным табл. 3, для НСЗ с близким соотношением $L$ / $d$ применение смешанного восстановителя дает также минимальную долю нестержневидных частиц, что согласуется с приведенным ранее анализом рис. 3, *b–d* и 4, *b*. Рассчитанные соотношения $L$ / $d$ составляют 2,0–2,1 для низкой концентрации [$Ag^+$], 2,5–2,7 – для средней и 3,4–3,8 – для высокой.

Для сравнения химического состава поверхности НСЗ, полученных с помощью различных типов восстановителей, был выполнен анализ методом ИК-спектроскопии (рис. 6).

В области 2 850–3 000 $см^{-1}$, 1 460–1 500 $см^{-1}$, 960 $см^{-1}$ и 720 $см^{-1}$ для НСЗ всех трех систем проявляются наиболее интенсивные валентные колебания С–Н ($CH_2$-группы), $N^+$-$CH_3$, С–Н ($CH_3$-группы) и С–С соответственно, характерные для ЦТАБ [35, 36]. Измеренный дзетта-потенциал поверхности всех типов наночастиц находился в области +34...+44 мВ. Эти данные свиде-

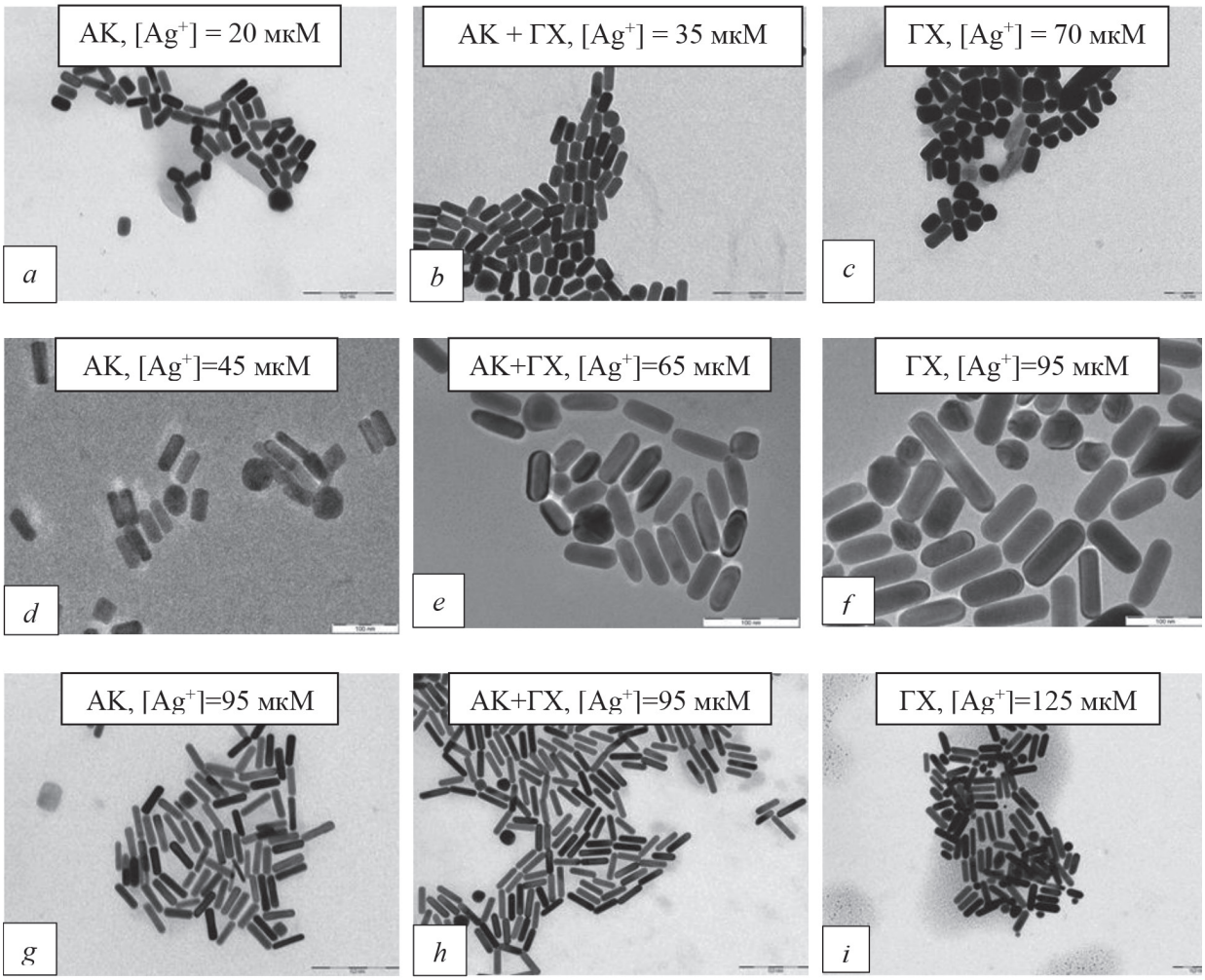



Рис. 5. Изображение ПЭМ НСЗ, полученных с применением трех типов восстановительных систем: (*a*, *d*, *g*) – АК, (*b*, *e*, *h*) – [АК+ГХ], (*c*, *f*, *i*) – ГХ и (*a*, *b*, *c*) – низких, (*d*, *e*, *f*) средних и (*g*, *h*, *i*) – высоких концентраций $Ag^+$. Масштабная линейка 200 нм для *a–c*, *g–i*, 100 нм для *d–f*

Fig. 5. TEM image of gold nanorods synthesized using three types of reducing systems: (*a*, *d*, *g*) – ascorbic acid, (*b*, *e*, *h*) – [ascorbic acid + hydroquinone], (*c*, *f*, *i*) – hydroquinone and low (*a*, *b*, *c*), medium (*d*, *e*, *f*) and high (*g*, *h*, *i*) concentrations of $Ag^+$. Scale bar is 200 nm for *a–c*, *g–i*, 100 nm for *d–f*

Таблица 3. **Результаты ПЭМ-анализа размеров и морфологического выхода НСЗ, синтезированных при использовании трех типов восстановительных систем**

Table 3. **Results of a TEM analysis of the size and morphological yield of gold nanorods synthesized using three types of reducing systems**

| Тип восстановительной системы | [Ag+], мкМ | Длина НСЗ (*L*), нм (отн. станд. откл., %) | Диаметр НСЗ (*d*), нм (отн. станд. откл., %) | % сферических и других нестержневидных | Среднее значение *L* / *d* |
|---|---|---|---|---|---|
| АК | 20 | 46,1 ± 7,2 (15,6 %) | 23,0 ± 3,8 (16,5 %) | 4–20 | 2,0 |
| | 45 | 55,7 ± 7,4 (13,3 %) | 22,3 ± 2,1 (9,4 %) | до 20 | 2,5 |
| | 95 | 69,5 ± 7,1 (10,2 %) | 18,3 ± 2,3 (12,6 %) | ~3 | 3,8 |
| АК + ГХ | 35 | 56,2 ± 6,1 (10,9 %) | 27,3 ± 2,5 (9,2 %) | до 17 | 2,1 |
| | 65 | 64,3 ± 5,7 (8,9 %) | 23,4 ± 1,6 (6,8 %) | 3–13 | 2,7 |
| | 95 | 77,1 ± 6,5 (8,4 %) | 19,9 ± 1,0 (5,3 %) | до 3 | 3,9 |
| ГХ | 70 | 93,3 ± 11,8 (12,6 %) | 46,6 ± 8,7 (18,7 %) | до 55 | 2,0 |
| | 95 | 91,0 ± 13,8 (15,2 %) | 35,3 ± 4,3 (12,2 %) | 30–40 | 2,6 |
| | 125 | 102,8 ± 17,8 (17,3 %) | 30,4 ± 3,8 (12,5 %) | 21–36 | 3,4 |

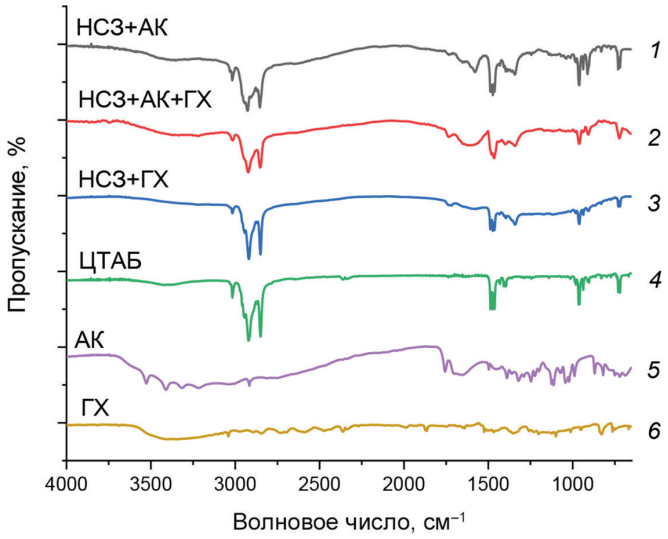



Рис. 6. ИК-Фурье спектры пропускания, полученных с применением трех восстановительных систем: АК *(1)*, АК + ГХ *(2)*, ГХ *(3)*, а также спектры ЦТАБ *(4)*, АК *(5)* и ГХ *(6)*

Fig. 6. IR-Fourier transmission spectra of gold nanorods synthesized using three reducing systems: ascorbic acid *(1)*, ascorbic acid + hydroquinone *(2)*, hydroquinone *(3)*, as well as the spectra of cetriltrimethylammonium bromide CTAB *(4)*, ascorbic acid AA *(5)* and hydroquinone HQ *(6)*

тельствуют о том, что на поверхности НСЗ основным компонентом является ЦТАБ вне зависимости от типа восстановительно системы. Колебания C=O и C=C АК в области 1 750 $см^{-1}$ и 1 660 $см^{-1}$ соответственно [37] видны также в спектре НСЗ, восстановленных АК, и смещены в область более низких частот (1 735 $см^{-1}$ и 1 580 $см^{-1}$). Слабая полоса колебаний C=O связей в области 1 735 $см^{-1}$, отсутствующая у чистого ГХ, появляется и для НСЗ, восстановленных ГХ, что может свидетельствовать об окислении до хинона в процессе синтеза НСЗ и частичной адсорбции восстановителей и продуктов их окисления на поверхности НСЗ при синтезе.

**Выводы.** Предложен новый подход к синтезу НСЗ – применение смеси восстановителей АК и ГХ. Последний участвует как на стадии предвосстановления, восстанавливая Au (III) до Au (I), так и является вспомогательным восстановителем на стадии восстановления Au (I) до Au (0). Использование смешанной восстановительной системы позволяет получить НСЗ с продольным плазмонным резонансом в области 600–845 нм, характеризующиеся бóльшими значениями монодисперсности и меньшим содержанием примеси сферических частиц, чем при использовании индивидуальных восстановителей – АК и ГХ. При этом выход реакции восстановления достигает 48 %, что сопоставимо с выходом при восстановлении АК по классической методике получения НСЗ и значительно выше, чем при восстановлении ГХ.

Исследованы зависимости положения максимума продольного ЛППР НСЗ, синтезированных с использованием смешанного восстановителя от концентрации ионов серебра, АК и ГХ. Данные результаты позволяют подобрать условия синтеза, необходимые для получения НСЗ с требуемым положением максимума продольного ЛППР.

Таким образом, смешанный восстановитель АК + ГХ является перспективной восстановительной системой для получения НСЗ с максимумом продольного ЛППР, лежащим в видимой/ближней ИК-области, и особенно для получения коротких наностержней с максимумом продольного ЛППР в области 600–700 нм. Контроль за положением ЛППР открывает возможности синтеза НСЗ с заданными свойствами для конкретных оптических и спектроскопических задач.

**Благодарности.** Авторы благодарны А. Г Кароза за помощь в измерении ИК-спектров и В. В. Кирису за сотрудничество при определении концентрации ионов золота на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

**Acknowledgements.** Authors are grateful to A. G. Karoza for assistance in measuring IR spectra and V. V. Kiris for cooperation in determining the concentration of gold ions on an inductively coupled plasma mass spectrometer.

## Список использованных источников


1. Preparation and Progress in Application of Gold Nanorods / L. Meng [et al.] // J. Nanomater. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 4925702. https://doi.org/10.1155/2019/4925702

2. Формирование наностержней золота и пленок на их основе для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света / Л. Л. Троцюк [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 44–48.

3. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods / X. Huang [et al.] // J. Am. Chem.l Soc. – 2006. – Vol. 128, № 6. – P. 2115–2120. https://doi.org/10.1021/ja057254a

4. Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications / J. R. Cole [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113, № 28. – P. 12090–12094. https://doi.org/10.1021/jp9003592

5. Selective release of multiple DNA oligonucleotides from gold nanorods / A. Wijaya [et al.] // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 80–86. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01200

6. Jana, N. R. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template / N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy // Adv. Mater. – 2001. – Vol. 13, № 18. – P. 1389–1393. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F

7. Nikoobakht, B. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method / B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 1957–1962. https://doi.org/10.1021/cm020732l

8. Orendorff, C. J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods / C. J. Orendorff, C. J. Murphy // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 9. – P. 3990–3994. https://doi.org/10.1021/jp0570972

9. Jana, N. R. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles / N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13, № 7. – P. 2313–2322. https://doi.org/10.1021/cm000662n

10. Khanal, B. P. Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets / B. P. Khanal, E. R. Zubarev // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol. 130, № 38. – P. 12634–12635. https://doi.org/10.1021/ja806043p

11. Shape-selective purification of gold nanorods with low aspect ratio using a simple centrifugation method / M. Boksebeld [et al.] // Gold Bulletin. – 2017. – Vol. 50, № 1. – P. 69–76. https://doi.org/10.1007/s13404-017-0197-9

12. Shape separation of colloidal gold nanoparticles through salt-triggered selective precipitation / Z. Guo [et al.] // Chem. Commun. –2011. – Vol. 47, № 14. – P. 4180–4182. https://doi.org/10.1039/C0CC04612D

13. Understanding the Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods through a Fractional Factorial Design of Experiments / N. D. Burrows [et al.] // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – P. 1891−1907. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03606

14. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate / W. Tong [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121, № 6. – P. 3549–3559. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343

15. Effect of Growth Temperature on Tailoring the Size and Aspect Ratio of Gold Nanorods / X. Liu [et al.] // Langmuir. – 2017. – Vol. 33. – P. 7479−7485. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01635

16. Reza Hormozi-Nezhad, M. Thorough tuning of the aspect ratio of gold nanorods using response surface methodology / M. Reza Hormozi-Nezhad, H. Robatjazi, M. Jalali-Heravi // Anal. Chim. Acta. – 2013. – Vol. 779. – P. 14–21. https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.056

17. Growth of Gold Nanorods: A SAXS Study / S. Seibt [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2021. – Vol. 125, № 36. – P. 19947–19960. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06778

18. Vigderman, L. High-yield synthesis of gold nanorods with longitudinal SPR peak greater than 1200 nm using hydroquinone as a reducing agent / L. Vigderman, E. R. Zubarev // Chem. Mater. – 2013. – Vol. 25, № 8. – P. 1450–1457. https://doi.org/10.1021/cm303661d

19. Control of size and aspect ratio in hydroquinone-based synthesis of gold nanorods / C. Morasso [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2015. – Vol. 17, № 8. – P. 330. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3136-9

20. Hydroquinone Based Synthesis of Gold Nanorods / S. Picciolini [et al.] // J. Vis. Exp. – 2016. – Vol. 114. – P. 54319. https://doi.org/10.3791/54319

21. pH-mediated synthesis of monodisperse gold nanorods with quantitative yield and molecular level insight / R. Gallagher [et al.] // Nano Res. – 2021. – Vol. 14. – P. 1167–1174. https://doi.org/10.1007/s12274-020-3167-0

22. Tuning gold nanorod synthesis through prereduction with salicylic acid / L. Scarabelli [et al.] // Chem. Mater. – 2013. – Vol. 25, № 21. – P. 4232–4238. https://doi.org/10.1021/cm402177b

23. Eustis, S. Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum / S. Eustis, M. A. El-Sayed // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100, № 4. – P. 1–8. https://doi.org/10.1063/1.2244520

24. Brioude, A. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments / A. Brioude, X. C. Jiang, M. P. Pileni // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109, № 27. – P. 13138–13142. https://doi.org/ 10.1021/jp0507288

25. Tur'yan, Y. I. Formal redox potentials of the dehydro-l-ascorbic acid/l-ascorbic acid system / Y. I. Tur'yan, R. Kohen // J. Electroanal. Chem. – 1995. – Vol. 380, № 1–2. – P. 273–277. https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03524-7

26. Quinone 1 $e^-$ and 2 $e^-$/2 $H^+$ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships / M. T. Huynh [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – Vol. 138, № 49. – P. 15903–15910. https://doi.org/10.1021/jacs.6b05797

27. Reproducibly synthesize gold nanorods and maintain their stability / C. L. John [et al.] // RSC Adv. – 2013. – Vol. 3, № 27. – P. 10909–10918. https://doi.org/10.1039/C3RA41521J

28. Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods: Limits of Length to Diameter Ratio Control / C. J. Ward [et al.] // J. Nanomater. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–7. https://doi.org/10.1155/2014/765618

29. Influence of amount of CTAB and ascorbic acid concentration on localized surface plasmon resonance property of gold nanorod / H. Li [et al.] // Optik – 2014. – Vol. 125, № 9. – P. 2044–2047. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.169

30. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods / M. J. Walsh [et al.] // Acc. Chem. Res. – 2017. – Vol. 50, № 12. – P. 2925–2935. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313

31. Исследование эффекта супераддитивного действия восстановителей в процессе фотографического проявления в растворе, содержащем модифицирующие компоненты / Д. С. Коктыш [и др.] // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2000. – № 1. – С. 6–9.

32. Bomm, J. Von Gold Plasmonen und Exzitonen – Synthese, Charakterisierung und Applikationen von Gold Nanopartikeln: diss. ... Dr. rer. Nat. / J. Bomm. – Potsdam, 2012. – 151 s.

33. Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods / L. Scarabelli [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. – 2015. – Vol. 6, № 21. – P. 4270–4279. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02123

34. Zuloaga, J. Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods / J. Zuloaga, E. Prodan, P. Nordlander // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4, № 9. – P. 5269–5276. https://doi.org/10.1021/nn101589n

35. Elfeky, S. A. Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water / S. A. Elfeky, S. E. Mahmoud, A. F. Youssef // J. Adv. Res. – 2017. – Vol. 8, № 4. – P. 435–443. https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002

36. Study on lead ion wastewater treatment of self-assembled film / C. Lin [et al.] // Desalination and Water Treatment. – 2016. – Vol. 57, № 45. – P. 21627–21633. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1121839

37. Vitamin C/Stearic Acid Hybrid Monolayer Adsorption at Air-Water and Air-Solid Interfaces / I. Ahmed [et al.] // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3, № 11. – P. 15789–15798. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02235

## References

1. Meng L., Zhan, J., Li H., Zhao W., Zhao T. Preparation and Progress in Application of Gold Nanorods. *Journal of Nanomaterials,* 2019, vol. 2019, Art. ID 4925702. https://doi.org/10.1155/2019/4925702

2. Trotsiuk L. L., Kulakovich O. S., Shabunya-Klyachkovskaya E. V., Vaschenko S., Gaponenko S. Formation of gold nanorods and gold nanorod films for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 4, pp. 44–48 (in Russian).

3. Huang X., El-Sayed I. H., Qian W., El-Sayed M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, no. 6, pp. 2115–2120. https://doi.org/10.1021/ja057254a

4. Cole J. R., Mirin N. A., Knight M. W., Goodrich G. P., Halas N. J. Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 28, pp. 12090–12094. https://doi.org/10.1021/jp9003592

5. Mbalaha Z. S., Edwards P. R., Birch D. J., Chen Y. Selective release of multiple DNA oligonucleotides from gold nanorods. *ACS Nano*, 2009, vol. 3, no. 1, pp. 80–86. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01200

6. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 2001, vol. 13, no. 18, pp. 1389–1393. https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F

7. Nikoobakht B., El-Sayed M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no. 10, pp. 1957–1962. https://doi.org/10.1021/cm0207321

8. Orendorff C. J., Murph, C. J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no. 9, pp. 3990–3994. https://doi.org/10.1021/jp0570972

9. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chemistry of materials*, 2001, vol. 13, no. 7, pp. 2313–2322. https://doi.org/10.1021/cm000662n

10. Khanal B. P., Zubare, E. R. Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no. 38, pp. 12634–12635. https://doi.org/10.1021/ja806043p

11. Boksebeld M., Blanchard N. P., Jaffal A., Chevolot Y., Monnier V. Shape-selective purification of gold nanorods with low aspect ratio using a simple centrifugation method. *Gold Bulletin*, 2017, vol. 50, no. 1, pp. 69–76. https://doi.org/10.1007/s13404-017-0197-9

12. Guo Z., Fan X., Xu L., Lu X., Gu C., Bian Z. [et al.]. Shape separation of colloidal gold nanoparticles through salt-triggered selective precipitation. *Chemical Communications,* 2011, vol. 47, no. 14, pp. 4180–4182. https://doi.org/10.1039/C0CC04612D

13. Burrows N. D., Harvey S., Idesis F. A., Murphy C. J. Understanding the Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods through a Fractional Factorial Design of Experiments. *Langmuir*, 2017, vol. 33, pp. 1891−1907. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03606

14. Tong W., Walsh M. J., Mulvaney P., Etheridge J., Funston A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, no. 6, pp. 3549–3559. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343

15. Liu X., Yao J., Luo J., Duan X., Yao Y., Liu T. Effect of Growth Temperature on Tailoring the Size and Aspect Ratio of Gold Nanorods. *Langmuir*, 2017, vol. 33, pp. 7479−7485. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01635

16. Hormozi-Nezhad M. R., Robatjazi H., Jalali-Heravi M. Thorough tuning of the aspect ratio of gold nanorods using response surface methodology. *Analytica Chimiea Acta*, 2013, vol. 779, pp. 14–21. https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.056

17. Seibt S., Zhang H., Mudie S., Förster S., Mulvaney P. Growth of Gold Nanorods: A SAXS Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, no. 36, pp. 19947–19960. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06778

18. Vigderman L., Zubarev E. R. High-yield synthesis of gold nanorods with longitudinal SPR peak greater than 1200 nm using hydroquinone as a reducing agent. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 8, pp. 1450–1457. https://doi.org/10.1021/cm303661d

19. Morasso C., Picciolini S., Schiumarini D., Mehn D., Ojea-Jiménez I., Zanchetta G. [et al.]. Control of size and aspect ratio in hydroquinone-based synthesis of gold nanorods. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, vol. 17, no. 8, pp. 330. https://doi.org/10.1007/s11051-015-3136-9

20. Picciolini S., Mehn D., Ojea-Jiménez I., Gramatica F., Morasso C. Hydroquinone Based Synthesis of Gold Nanorods. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2016, vol. 114, pp. 54319. https://doi.org/10.3791/54319

21. Gallagher R., Zhang X., Altomare A., Lawrence D., Shawver N., Tran N. [et al.]. pH-mediated synthesis of monodisperse gold nanorods with quantitative yield and molecular level insight. *Nano Research*, 2021, vol.14, pp. 1167–1174. https://doi.org/10.1007/s12274-020-3167-0

22. Scarabelli L., Grzelczak M., Liz-Marzán L. M. Tuning gold nanorod synthesis through prereduction with salicylic acid. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 21, pp. 4232–4238. https://doi.org/10.1021/cm402177b

23. Eustis S., El-Sayed M. A. Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 100, no. 4, pp. 1–8. https://doi.org/10.1063/1.2244520

24. Brioude A., Jiang X. C., Pileni M. P. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 27, pp. 13138–13142. https://doi.org/10.1021/jp0507288

25. Tur'yan Y. I., Kohen R. Formal redox potentials of the dehydro-l-ascorbic acid/l-ascorbic acid system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, vol. 380, no. 1–2, pp. 273–277. https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03524-7

26. Huynh M. T., Anson C. W., Cavell A. C., Stahl S. S., Hammes-Schiffer S. Quinone 1 e- and 2 e-/2 H+ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, no. 49, pp. 15903–15910. https://doi.org/10.1021/jacs.6b05797

27. John C. L., Strating S. L., Shephard K. A., Zhao J. X. Reproducibly synthesize gold nanorods and maintain their stability. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, no. 27, pp. 10909–10918. https://doi.org/10.1039/C3RA41521J

28. Ward C. J., Tronndorf R., Eustes A. S., Auad M. L., Davis E. W. Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods: Limits of Length to Diameter Ratio Control. *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, pp. 1–7. https://doi.org/10.1155/2014/765618

29. Li H., Zheng G., Xu L., Su W. Influence of amount of CTAB and ascorbic acid concentration on localized surface plasmon resonance property of gold nanorod. *Optik (Stuttg)*, 2014, vol. 125, no. 9, pp. 2044–2047. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.169

30. Walsh M. J., Tong W., Katz-Boon H., Mulvaney P., Etheridge J., Funston A. M. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods. *Accounts of Chemical Research*, 2017, vol. 50, no. 12, pp. 2925–2935. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313

31. Koktysh D. S., Andreev A. N., Belenkov V. V., Rakhmanov S. K. Investigation of the effect of superadditive action of reducing agents in the process of photographic development in a solution containing modifying components. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Bulletin of the Belarusian State University, series 2, Chemistry. Biology. Geography*, 2000, no. 1, pp. 6–9 (in Russian).

32. Bomm J. *Von Gold Plasmonen und Exzitonen – Synthese, Charakterisierung und Applikationen von Gold Nanopartikeln*. Potsdam, 2012. 151 s. (in German).

33. Scarabelli L., Sánchez-Iglesias A., Pérez-Juste J., Liz-Marzán L. M. Tips and Tricks" Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, vol. 6, no. 21, pp. 4270–4279. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02123

34. Zuloaga J., Prodan E., Nordlander P.Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 9, pp. 5269–5276. https://doi.org/10.1021/nn101589n

35. Elfeky S. A., Mahmoud S. E., Youssef A. F. Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water. *Journal of Advanced Research*, 2017, vol. 8, no. 4, pp. 435–443. https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002

36. Lin C., Fan B., Zhang J. X., Yang X., Zhang H. Study on lead ion wastewater treatment of self-assembled film. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no. 45, pp. 21627–21633. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1121839

37. Ahmed I., Haque A., Bhattacharyya S., Patra P., Plaisier J. R., Perissinotto F., Bal J. K. Vitamin C/Stearic Acid Hybrid Monolayer Adsorption at Air-Water and Air-Solid Interfaces. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, no. 11, pp. 15789–15798. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02235

## Информация об авторах

*Кулакович Ольга Сергеевна* – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by, https://orcid.org/0000-0001-8618-6771

## Information about the authors

*Kulakovich Olga S.* – Ph. D. (Chemistry), Leading Reseacher. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezalezhnasti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by, https://orcid.org/0000-0001-8618-6771

*Раецкий Павел Дмитриевич* – младший научный сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: raetskypavel@gmail.com

*Вершинина Олеся Валерьевна* – инженер. Московский физико-технический институт (Институтский пер., 9, 141701, Долгопрудный, Российская Федерация). E-mail: seraia.ov@phystech.edu

*Троцюк Людмила Леонидовна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mila_tro@yahoo.com, https://orcid.org/0000-0003-2072-3970.

*Raetsky Pavel D.* – Junior Researcher. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezalezhnasti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raetskypavel@gmail.com

*Vershinina Olesya V.* – Engineer. Center for Testing Functional Materials of the Moscow Institute of Physics and Technology (9, Institutskiy per., 141701, Dolgoprudny, Russia). E-mail: seraia.ov@phystech.edu

*Trotsiuk Lyudmila L.* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezalezhnasti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mila_tro@yahoo.com, https://orcid.org/0000-0003-2072-3970.

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

## *КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ*

## *COLLOID CHEMISTRY*

УДК 544.773.33
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-285-294

Поступила в редакцию 17.01.2023
Received 17.01.2023

**В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, А. С. Письменская**

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

# ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ МИКРОЧАСТИЦАМИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТАЛЬКА, И ИХ СВОЙСТВА

**Аннотация.** Пластинчатые микрочастицы талька, модифицированного поверхностно-активными веществами (ПАВ) анионного, представляющего собой сульфатированное касторовое масло (LEUKONÖL LBA-2) и амфотерного (N-окись алкилдиметиламина) типов, использованы в качестве твердого стабилизатора эмульсии Пикеринга 2-го рода (вода/масло) эпоксидного олигомера. Микроструктура этой эмульсии в отличие от получаемой с применением в качестве стабилизатора немодифицированного минерала характеризуется значительной полидисперсностью, наличием более высокой концентрации капель размером 0,08–1 мкм, а также присутствием большего числа коллоидосом диаметром 4–30 мкм. Хорошая стабильность этой эмульсии обусловлена одновременным образованием дисперсной фазы из капель диаметром 0,02–0,04 мкм, оказывающих на нее дополнительное стабилизирующее действие. Такие структурные различия обусловили более высокую степень химического отверждения эмульсии и образование покрытий с однородной морфологией и повышенными физико-механические характеристиками, что открывает перспективы их использования в качестве пленкообразователей при создании лакокрасочных материалов огнезащитного действия.

**Ключевые слова:** модифицированный тальк, эмульсии Пикеринга, эпоксидный олигомер, стабилизатор, устойчивость, структура эмульсии, отверждение, пленки

**Для цитирования.** Кошевар, В. Д. Эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера, стабилизированные микрочастицами модифицированного талька, и их свойства / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, А. С. Письменская // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 285–294. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-285-294

**V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, A. S. Pismenskaya**

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

# PICKERING EMULSIONS OF EPOXY OLIGOMER STABILIZED BY MODIFIED TALC MICROPARTICLES AND THEIR PROPERTIES

**Abstract.** Lamellar microparticles of talc modified with surfactants of anionic (LEUKONOL LBA-2) and cationic (alkyldimethylamine N-oxide) types were used as a solid stabilizer of the Pickering emulsion of the 2nd kind (water/oil) of the epoxy oligomer. The microstructure of this emulsion, in contrast to that obtained using an unmodified mineral as a stabilizer, is characterized by significant polydispersity, the presence of a higher concentration of drops of 0.08–1 microns in size, as well as the presence of a larger number of colloidosomes with a diameter of 4–30 microns. The good stability of this emulsion is due to the simultaneous formation of a dispersed phase from droplets with a diameter of 0.02–0.04 microns, which have an additional stabilizing effect on it. Such structural differences led to a higher degree of chemical hardening of the emulsion and the formation of coatings with homogeneous morphology and increased physical and mechanical characteristics, which opens up prospects for its use as film-forming agents in the creation of flame-retardant paint materials.

**Keywords:** modified talc, Pickering emulsions, epoxy oligomer stabilizer, stability, emulsion structure, curing, films

**For citation.** Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S. Pickering emulsions of epoxy oligomer stabilized by modified talc microparticles and their properties. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 285–294 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-285-294

© Кошевар В. Д., Шкадрецова В. Г., Письменская А. С., 2023

**Введение.** Тальк широко используется в различных отраслях промышленности в качестве поглотителей, вяжущих, наполнителей, а в последнее время и как стабилизатор эмульсий Пикеринга [1]. Недостатком исходного талька является невысокая устойчивость адсорбционных слоев из-за слабой связи его частиц с поверхностями некоторых субстратов, особенно при интенсивном механическом воздействии, что обусловлено мозаичностью поверхности этого минерала, содержащей гидрофобные базальные (краевой угол смачивания – 80–90°) и гидрофильные боковые (40–60°) грани [1, 2]. При механических нагрузках на минерал в результате размола площадь базальных граней возрастает, снижая эффективность полярных взаимодействий с участием ОН-групп боковых граней. Изменяя химию поверхности талька путем модифицирования, можно существенно влиять на его адсорбционные и технологические свойства [3]. Ранее была исследована устойчивость эмульсий, стабилизированных микрочастицами талька «Талькон» марки Т-20 с размерами частиц 5–20 мкм, который не подвергался каким-либо предварительным обработкам [1]. В качестве фазы масла использовали предельный углерод (н-гексан) и оливковое масло. Были получены эмульсии прямого типа (1-го рода), если тальк был предварительно продиспергирован в воде, и обратные эмульсии (2-го рода) – при диспергировании его в углеродной фазе. При эмульгировании оливкового масла формировались эмульсии только обратного типа (вода–масло). В других многочисленных публикациях, посвященных исследованию эмульсий Пикеринга, в качестве фазы масла также применялись исключительно низкомолекулярные органические вещества (предельные углеводороды, некоторые сорта промышленных масел) [4–6]. Имеется лишь несколько статей, в которых эмульсии высокомолекулярных соединений стабилизировали отрицательно заряженными микрочастицами синтетических латексов [7, 8]. Эмульсии Пикеринга высокомолекулярных соединений, стабилизированных минеральными порошками, имеют значительный интерес особенно для решения задач инкапсулирования химически активных реагентов, так как с их использованием могут быть получены нано-, микрокапсулы (коллоидосомы) с весьма прочной композитной оболочкой в одно- или двустадийном процессе, а также для регулирования пористости полимерных покрытий.

Цель работы – исследование возможности получения эмульсий эпоксидного олигомера при использовании в качестве стабилизатора микрочастиц талька, модифицированного ПАВ, условий формирования пленок и покрытий на их основе с прогнозированием возможных вариантов применения.

**Экспериментальная часть.** В качестве фазы масла в работе применяли эпоксидный олигомер марки CHS-EPOXX 530 (Spolchemie), в качестве водной фазы – дистиллированную воду, полученную очисткой водопроводной воды методом перегонки в бидистилляторе UD-2016 (ULAB). С целью снижения вязкости CHS-EPOXX 530 для облегчения процесса эмульгирования применяли органический растворитель ксилол нефтяной (ОАО «Славнефть-Янос»). Стабилизацию получаемых эмульсий осуществляли микрочастицами талька (тальк микродисперсный марки 10–80 (ЗАО «ГЕОКОМ»)), представляющего собой магниевый силикат $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$ со средним размером частиц 5 мкм (рис. 1), который подвергали химическому модифицированию для регулирования его гидрофильности и адсорбции на поверхности капель эмульсии анионным ПАВ, представляющим собой сульфатированное касторовое масло (LEUKONÖL LBA-2, ЕВРО КОЛОР, поверхностное натяжение – 41 мН/м, содержание сульфатов – 35 %), а также катионным в кислой среде N-окислом алкилдиметиламина (ОАДА): длина углеродной цепи последнего – $C_{12}$–$C_{16}$, активного вещества – 30 %, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – 0,1 %, поверхностное натяжение при ККМ – 30 мН/м. Выбор данных ПАВ обусловлен высокой растворимостью их в водных средах и наличием всесторонней информации о их свойствах.

Модификацию талька осуществляли по следующей методике: готовили водные растворы ПАВ с концентрацией 0,05–2 мас.%, в которые при перемешивании с помощью магнитной мешалки C-MAG HS 7 (IKA) по каплям вводили водную суспензию талька (соотношение объемов растворов и суспензий 1 : 2). При этом использовали нейтральный раствор LEUKONÖL LBA-2 и кислый раствор ОАДА с pH = 4,5. Температуру получения суспензии поддерживали в интервале 50–60 °С. После диспергирования суспензии оставляли стоять при периодическом перемешивании 24 ч для установления равновесия процесса. Осадки порошков после центрифугирования промывали в этиловом спирте и высушивали до постоянной массы при температуре 60 °С.

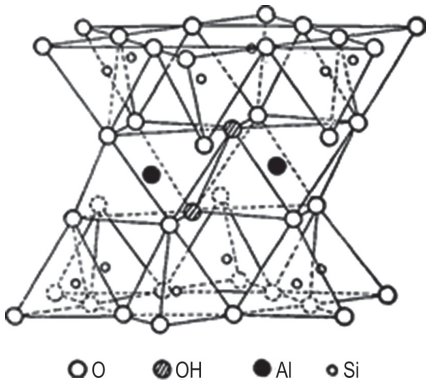



Рис. 1. Кристаллическая структура талька [1]

Fig. 1. Crystal structure of talc [1]

ИК-спектроскопические исследования талька проводили на ИК-спектрометре (Midac Corporation) с Фурье-преобразованием M 2000 Series фирмы MTDAC (США) в области 400–4 000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США).

Дериватограммы исследуемых образцов фиксировали на дериватографе Q 1500D (фирма МОМ) в температурном интервале 293–173 К в воздушной атмосфере. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия марки «х. ч.».

Определение величины и знака электрокинетического потенциала частиц талька (ξ-потенциала) и электрофоретической подвижности (ЭФП) проводили на установке «Дзета-90». Диапазон измерения ξ-потенциала – ±5–80 мВ, погрешность измерений – ±5 %, длительность измерений – до 300 с, разрешающая способность в светлом поле – 3–50 мкм, объем пробы – 5–50 мл. Значение ξ-потенциала и ЭФП при этом определяли по формуле Гельмгольца – Смолуховского [9].

Эмульсии получали путем диспергирования ингредиентов на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-3МПР (Россия) в режиме работы диссольвера при скорости вращения ротора 1 000–7 000 об/мин, используя методы и прямого и обратного эмульгирования. При этом исследовали влияние на эффективность эмульгирования, тип и устойчивость эмульсий концентрации исходного и модифицированного тальков. Во всех случаях применения для стабилизации эмульсий суспензий талька, приготовленных предварительно как в водной, так и углеводородной среде, были получены только обратные эмульсии вода–масло. В результате всех проведенных исследований были установлены оптимальные условия получения устойчивой к коалесценции и седиментации эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера в воде 2-рода: масляная фаза – разбавленная смола CHS-EPOXX 530 ксилолом до 70 %, водная фаза – суспензия талька в воде с концентрацией 6г/100мл (вода + масло), объемное соотношение фаз – 1 : 1, время эмульгирования – 15 мин (введение суспензии талька в раствор смолы) при 7 000 об/мин и температуре 293 К.

Для характеристики устойчивости эмульсий использовали эмульсионный индекс $E_i$ [6]:

$$E_i = \frac{V_{em}}{V_{total}},$$

где $V_{em}$ – объем эмульсии, $V_{total}$ – общий объем смеси в мерном цилиндре.

Концентрацию талька в системе ($C_i$) выражали в граммах на 100 мл жидкой фазы (суммарный объем масла и воды). $C_i$ рассчитывали по формуле:

$$C_i = \frac{m_i}{V_W + V_{gm}},$$

где $m_i$ – масса талька, $V_W$ – объем воды, $V_{gm}$ – объем (масло + ксилол).

Тип эмульсии определяли следующими методами: разбавлением капли эмульсии в пробирке с водой (если капля равномерно распределяется в воде, то это эмульсия масло–вода; капля эмульсии вода–масло в воде диспергироваться не будет); нанесением капли эмульсии на пластину, покрытую слоем парафина (если капля растекается по поверхности, то эмульсия обратного типа, если не растекается, то прямого).

Размеры капель дисперсной фазы эмульсий и их объемную локализацию исследовали с применением оптического микроскопа «Альтами МЕТ 1Д» с цифровой микрокамерой E3CMOS6300KPA (ООО «Альтами») при увеличении 200–2 000 крат. С целью формирования пленок эмульсии наносили на листы полиэтилена низкого давления марки 20808-024 (ОАО «Промпласт»), а затем полученные пленки отделяли от подложки для исследований. Процесс отверждения эмульсий проводили с использованием аминового аддукта Telalit 180. Покрытия получали на пластинах размером 100 × 50 × 2 мм из стали марки Ст3 (ОАО «Белорусский металлургический завод»). Для этого эмульсию наносили в один слой толщиной 120 мкм.

Кинетику отверждения изучали по изменению содержания гель-фракции экстрагированием растворимой части эпоксидного олигомера ацетоном (АО «ЭКОС-1») в аппарате Сокслета. Твердость образованных покрытий измеряли с использованием твердомера МТЛ 2124 (ОАО «Точприбор»).

**Результаты и их обсуждение.** На приведенных ИК-спектрах исходного талька (рис. 2, *a*) – силиката со слоистым кремний-кислородным мотивом – зафиксированы полосы поглощения средней интенсивности в областях 3 640–3 680 $см^{-1}$ и 1 600–1 700 $см^{-1}$, присущих валентным и деформационным колебаниям структурных и адсорбированных ОН-групп. В более низкочастотной области наблюдается интенсивная при 1 020 $см^{-1}$ полоса, принадлежащая симметричным колебаниям $v_s$ Si–O и асимметричным $v_{as}$ Si–O–Si связей соответственно. Менее интенсивная полоса (при 670 $см^{-1}$) соответствует симметричным валентным колебаниям $v_s$ Si–O–Si. Ниже 500 $см^{-1}$ проявляются полосы деформационных колебаний связей S–O–Si и Si–O–Me.

На ИК-спектрах модифицированного талька с применением LEUKONÖL LBA-2 (рис 2, *b, c*) и ОАДА (рис. 2, *d*) появляются новые полосы поглощения при 2 910 и 3 048 $см^{-1}$ (*b, c*) и при 2 990 и 2 925 $см^{-1}$ (*d*), присущие симметричным и асимметричным колебаниям $CH_2$-групп углеродной цепи ПАВ, интенсивность которых возрастает до определенного предела с увеличением концентрации этих ПАВ в модифицирующей ванне (см. рис. 2, *b, c*). Все эти изменения могут свидетельствовать об адсорбции данных ПАВ поверхностью минерала.

Подтверждением этому служат также результаты дериватографического исследования (рис. 3) и данные измерения дзета-потенциала частиц талька (рис. 4). На рис. 3 зафиксировано смещение эндоэффекта талька при 608 °С в область более низких температур, рост потери массы образцов с увеличением концентрации анионного ПАВ в модифицирующей ванне. Такую же картину наблюдали на дериватограммах талька, обработанного ОАДА. Процесс модификации талька обоими ПАВ, как установлено, сопровождается монотонным снижением по абсолютной величине электрокинетического потенциала его частиц (рис. 4, кривые *1, 2*), что может указывать на дополнительную гидрофобизацию поверхности минерала [10]. Полученные результаты позволяют высказать предположение о механизме адсорбции данных ПАВ тальком. Процесс адсорбции LEUKONÖL LBA-2 протекает преимущественно за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между гидрофобным радикалом углеродной цепи и базальной поверхностью адсорбента. Возможно также образование водородных связей с участие ОН-групп боковых граней талька с кислородом сульфогрупп анионного ПАВ (появление полос поглощения при 3 555 $см^{-1}$ и 3 412 $см^{-1}$) (см. рис. 2, *a, b, c*). Окись алкилдиметиламина, имея положительный заряд при атоме азота, наряду с дисперсионным взаимодействием его $CH_2$-групп с базальной поверхностью данного минерала, способен также адсорбироваться и на боковой поверхности за счет электростатических кулоновских сил.

Полученные эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера, стабилизированные тальком, модифицированным LEUKONÖL LBA-2 концентрацией 0,5 %, во всех случаях были только 2-го рода (рис. 5). С увеличением содержания модифицированного талька их устойчивость увеличивается, достигая максимума при содержании его 6 г на 100 мл (масло + вода), о чем свидетельствует неизменность в течение продолжительного времени эмульсионного индекса эмульсий (рис. 5, кри-

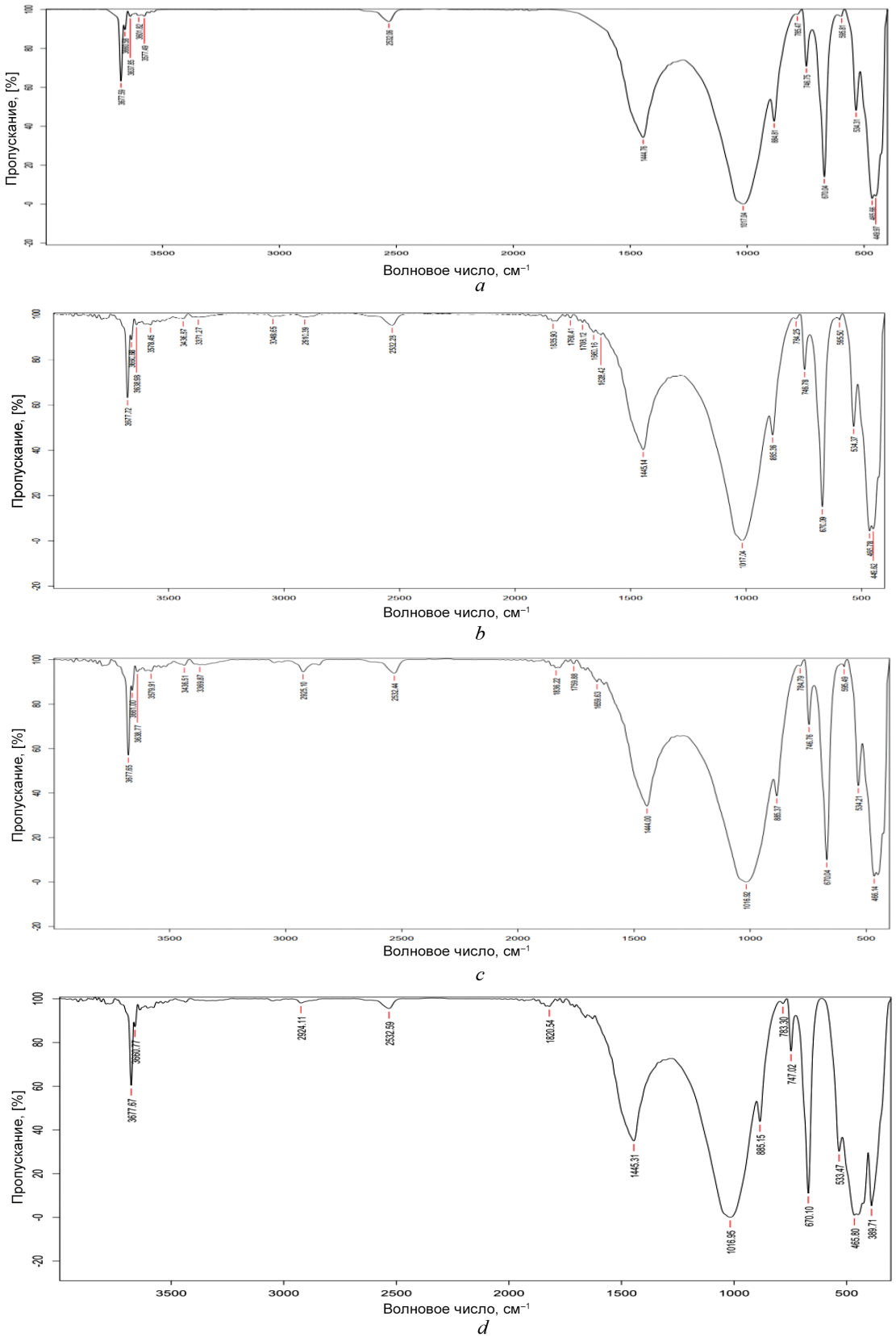



Рис. 2. ИК-спектры исходного талька *(a)*, талька, модифицированного в ванне, содержащей 0,05 мас.% LEUKONÖL LBA-2 *(b)*, 2 мас.% *(c)*, талька, модифицированного в ванне, содержащей 0,05 мас.% N-окиси алкилдиметиламина *(d)*.

Fig. 2. IR spectra of the original talc *(a)*, talc modified in a bath containing 0.05 wt.% LEUKONÖL LBA-2 *(b),* 2 wt.% *(c)*, talc modified in a bath containing 0.05 wt.% N-oxide of alkyldimethylamine *(d).*

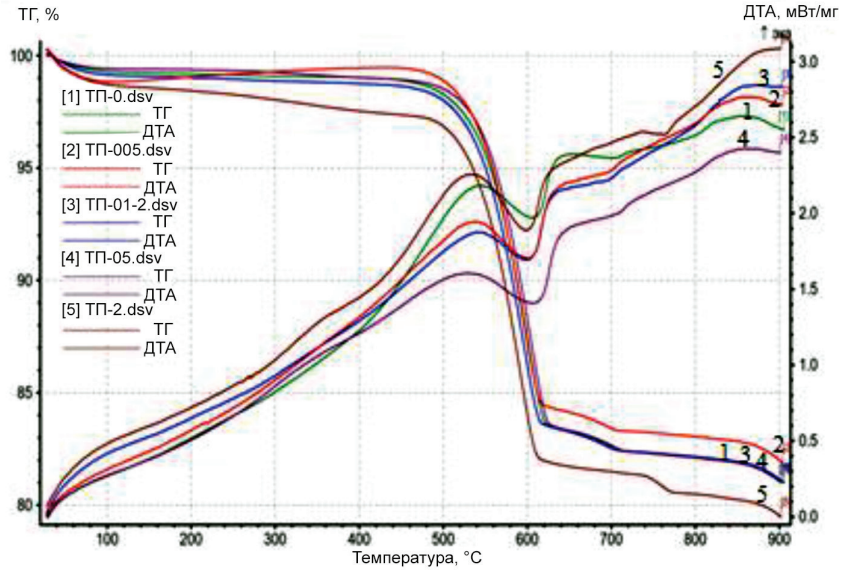



Рис. 3. Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые талька, модифицированного LEUKONÖL LBA-2 различной концентрации: *1* – 0, *2* – 0,05, *3* – 0,1, *4* – 0,5, *5* – 2 %

Fig. 3. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric (TG) curves of talc modified with different concentrations of LEUKONÖL LBA-2: *1* – 0, *2* – 0.05, *3* – 0.1, *4* – 0.5, *5* – 2%°

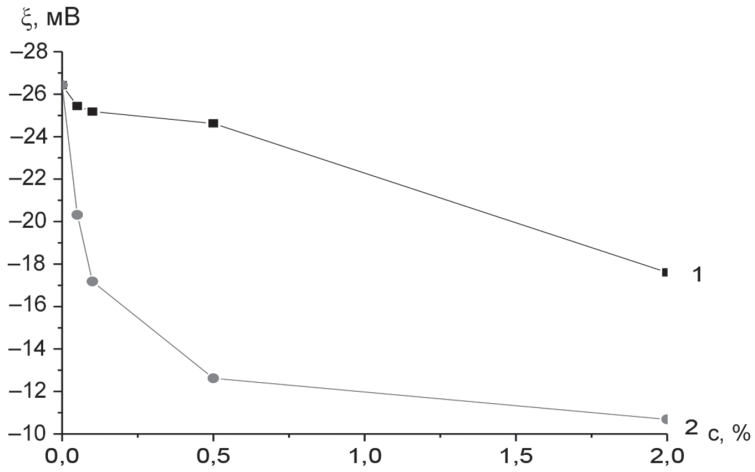



Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала микрочастиц талька, модифицированного LEUKONÖL LBA-2 *(1)* и окисью алкилдиметиламина *(2)* с различной концентрацией их в модифицирующей ванне

вая *1*). Подобную зависимость устойчивости к коагуляции эмульсий 2-го рода наблюдали и при изменении содержания в них талька, модифицированного ОАДА.

Несмотря на близкую по величине стабильность эмульсии 2-го рода, стабилизированные немодифицированным и модифицированным тальком, существенно различаются по своей структуре (рис. 6). Так, для эмульсий, стабилизированных не модифицированным (исходным) тальком, характерно наличие многочисленных капель дисперсной фазы круглой формы преимущественно размером 0,5–3 мкм (рис. 6, *a*) и небольшого количества образований более крупных размеров выпуклой шаровидной формы, напоминающей коллоидосомы размером 6–15 мкм, наблюдаемые при более высоком увеличении (рис. 6, *b*). Структура эмульсий, стабилизированных, в частности, тальком, модифицированным анионообменным ПАВ, является менее упорядоченной с высокой

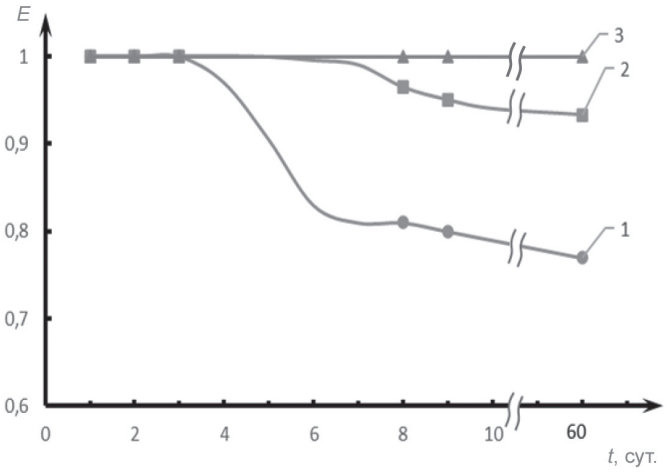



Рис. 5. Зависимость эмульсионного индекса от времени хранения эмульсии вода/масло с концентрацией эпоксидного олигомера 70 % от содержания модифицированного 0,5%-ным LEUKONÖL LBA-2 талька: *1* – 2, *2* – 4, *3* – 6 г / 100 мл

Fig. 5. Dependence of the emulsion index on the storage time of a water/oil emulsion with a concentration of epoxy oligomer of 70 % of the content of talc modified with 0.5 % LEUKONÖL LBA-2: *1* – 2, *2* – 4, *3* – 6 g / 100 ml

полидисперсностью и более высокой концентрацией капель размером 0,08–1 мкм, а также присутствием коллоидосом диаметром 4–30 мкм (рис. 6, *c, d*). Достаточно хорошую стабильность этих эмульсий, несмотря на наличие относительно высокой концентрации крупных капель, по-видимому, можно объяснить образованием микроэмульсий с размером капель 0,02–0,08 мкм, локализованных вблизи более крупных и препятствующих их коагуляции [11].

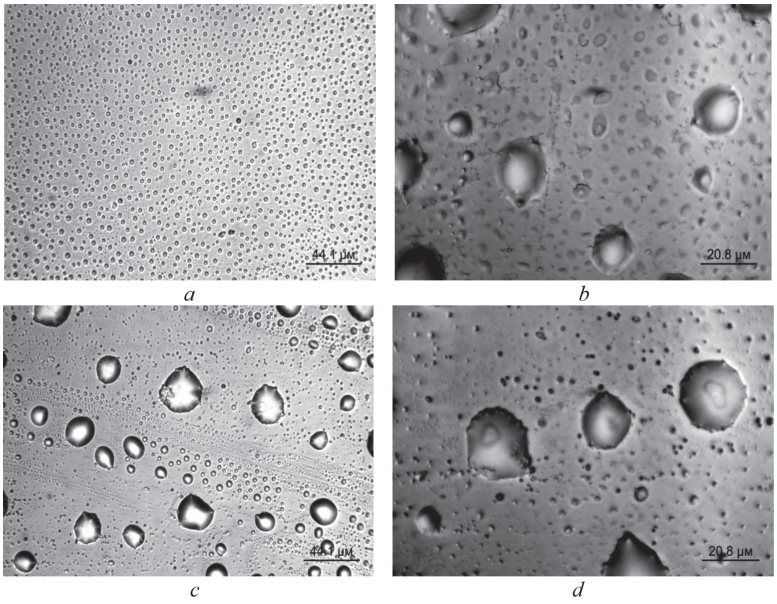
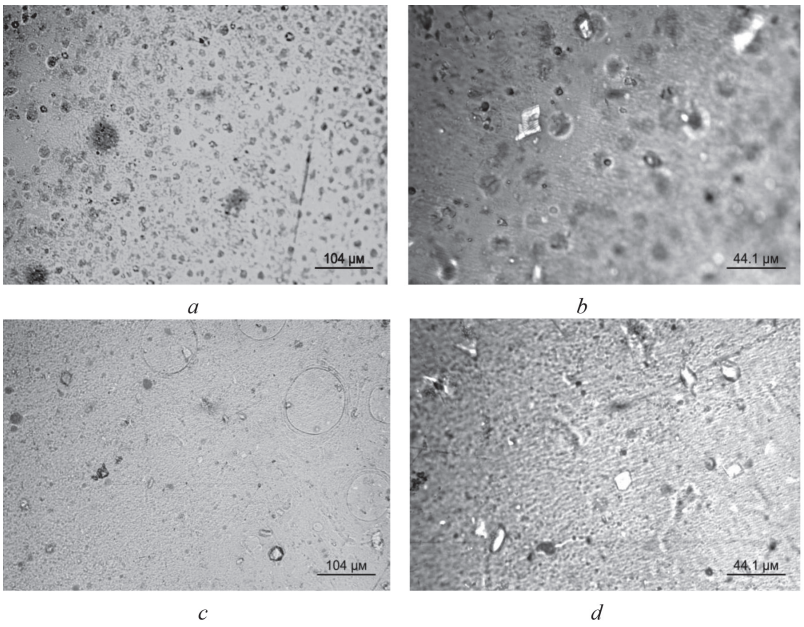



Рис. 6. Изображения эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера типа вода/масло, стабилизированной микрочастицами исходного талька *(a, b)* и модицированного LEUKONÖL LBA с концентрацией 0,5 % *(c, d)*. Содержание талька – 6 г/100 мл (масло + вода). Масляная фаза – 70%-ный раствор эпоксидного олигомера в ксилоле, время диспергирования – 15 мин при 7 000 об/мин$^{-1}$

Fig. 6. Images of the Pickering emulsion of a water/oil type epoxy oligomer stabilized with microparticles of the original talc *(a, b)* and modified with LEUKONÖL LBA at a concentration of 0.5% *(c, d)*. Talc content – 6 g / 100 ml (oil + water). Oil phase – 70 % solution of epoxy oligomer in xylene, dispersion time – 15 min at 7 000 rpm




*a* *b* *c* *d*

Рис. 7. Изображения пленок, полученных отверждением эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера 2-го рода в течение двух суток, стабилизированных немодифицированным тальком *(a, b)* и модифицированным LEUKONÖL LBA с концентрацией 0,5 % *(c, d)*. Состав эмульсии: масляная фаза – 70%-я концентрация смолы CHS-EPOXX 530 в ксилоле, водная фаза – суспензия талька в воде концентрацией 6 г/100 мл (вода + масло), объемное соотношение фаз – 1 : 1

Fig. 7. Images of films obtained by curing Pickering's emulsion of an epoxy oligomer of the 2nd kind for 2 days, stabilized with unmodified talc *(a, b)* and modified LEUKONÖL LBA with a concentration of 0.5% *(c, d)*. The composition of the emulsion: oil phase – 70 % concentration of CHS-EPOXX 530 resin in xylene, aqueous phase - suspension of talc in water with a concentration of 6 g/100 ml (water + oil), volume ratio of phases – 1 : 1

В процессе формирования пленок при отверждении эмульсий обоих видов отвердителем Telalit 180 структура эмульсий претерпевает существенные изменения (рис. 7, *a, b*). Так, на фотографии пленки отвержденной эмульсии, стабилизированной немодифицированным тальком, наблюдается наличие частиц, размером 4–17 мкм, несколько превышающих размеры капель эмульсий.

Структура пленок, полученных отверждением эмульсии Пикеринга 2-го рода, стабилизированной модифицированным тальком, значительно более однородная (рис. 7, *c, d*), не содержит микрочастиц с четкими межфазными границами и более крупных частиц, напоминающих коллоидосомы, что, по-видимому, вызвано либо снижением их размеров в результате испарения воды, либо частичным разрушением их при сшивке макромолекул эпоксидного олигомера. Есть все основания предполагать, что такая пленка будет обладать низкой пористостью и повышенными механическими свойствами. В некоторой степени это подтверждается данными таблицы, в которой приведены сравнительные величины степени отверждения эмульсий эпоксидного олигомера 2-го рода, стабилизированных немодифицированным и модифицированным тальками, а также адгезии и твердости получаемых покрытий на их основе.

Анализ таблицы свидетельствует о том, что проведенная модификация поверхности талька заметно улучшает условия пленкообразования при отверждении стабилизированных им эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера, что позволяет рекомендовать их в качестве пленкообразователей при разработке рецептур лакокрасочных покрытий, а также для инкапсулирования химически активных гидрофильных соединений (ингибиторы коррозии, интумесцентные добавки) с целью доставки в защитные покрытия и придания им свойств «самозалечивания».

**Заключение.** Разработана методика модифицирования талька анионо- и катионообменными ПАВ LEUKONÖL LBA и N-окиси алкилдиметиламина. На основании полученных данных с применением ИК-спектроскопии, дериватографии и дзета-метрии предложен вероятный механизм адсорбции данных ПАВ тальком. LEUKONÖL LBA может адсорбироваться преимущественно за

**Свойства пленок, получаемых путем химической сшивки эмульсий Пикеринга 2-го рода, стабилизированных не модифицированным и модифицированным LEUKONÖL LBA тальком**

**Properties of films obtained by chemical crosslinking of Pickering 2-vegetable garden emulsion stabilized with unmodified and modified LEUKONÖL LBA talc**

| Составы, мл | Степень отверждения пленок через двое суток при 20 °С, % | Степень отверждения пленок через 3 ч при 80 °С, % | Адгезия* покрытия, баллы | Твердость покрытия (отверждение при 293 К, двое суток), усл. ед. |
|---|---|---|---|---|
| Эмульсия, стабилизированная немодифицированным тальком, с концентрацией талька 6 г/100 мл; объемное соотношение эмульсия : отвердитель Telalit 180 = 1 : 1 | 77,15 | 81,47 | 1–2 | 0,58 |
| Эмульсия, стабилизированная модифицированным LEUKONÖL LBA тальком с концентрацией 6 г/100мл; объемное соотношение эмульсия : отвердитель Telalit 180 = 1 : 1 | 84,63 | 91,23 | 0–1 | 0,68 |

*Адгезию определяли методом решетчатых надрезов.

счет сил Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между углеродным радикалом его углеродной цепи ПАВ и базальной гидрофобной поверхностью минерала, а также образованием водородной связи с участием ОН-групп боковой грани талька и сульфогрупп ПАВ. Адсорбция же окиси алкилдиметиламина протекает преимущественно на боковой грани талька благодаря электростатическому взаимодействию противоположно заряженных полярных групп адсорбата и адсорбента, а также дисперсионному взаимодействию $CH_2$-групп углеводородной цепи с его базальной поверхностью. В обоих случаях это приводит к дополнительной гидрофобизации поверхности минерала.

С использованием модифицированных таким образом микрочастиц талька в качестве стабилизатора получены стабильные к коагуляции и седиментации эмульсии Пикеринга 2-ого рода эпоксидного олигомера при следующих условиях: масляная фаза – 70 % концентрация смолы CHS-EPOXX 530 в ксилоле, водная фаза – суспензия талька, модифицированного 0,5%-ным раствором ПАВ с концентрацией его 6 г/100 мл (вода + масло), объемное соотношение фаз – 1 : 1, эмульгирование – в течение 15 мин при 293 К и скорости вращения ротора 7 000 об/мин.

Установлены существенные различия структуры эмульсий, стабилизированных модифицированным и немодифицированным тальками, по гранулометрическому составу, форме и локализации дисперсной фазы, влияющие на степень их химической сшивки с применением аминосодержащего отвердителя и механические свойства образующихся пленок и покрытий.

## Список использованных источников

1. Нуштаева, А. В. Стабилизация эмульсий микрочастицами талька / А. В Нуштаева // Коллоид. журн. – 2019. – Т. 81, № 4. – С. 487–492. https://doi.org/10.1134/S0023291219040104

2. Тарасевич, Ю. И. Гидрофобность базальной поверхности талька / Ю. И. Тарасевич, Е. В. Аксененко // Коллоид. журн. – 2014. – Т. 76, № 6. – С. 526–532. https://doi.org/10.7868/S0023291214040144

3. Яковлева, А. А. Анализ методов повышения адсорбционной способности талька / А. А. Яковлева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 254–260. https://doi.org/10.1134/S0044185619030288

4. Mao, Zh. Molecular mimetric self–assembly colloidal particles / Zh. Mao, H. Xu., D. Wang // Adv. Funct. Mater. – 2010. – Vol. 20, № 7. – P. 1053–1074. https://doi.org/10.1002/adfm.200902076

5. Kruglyakov, P. A. About mechanism of foam stabilization by solid particles / P. A. Kruglyakov, S. I. Elaneva, N. G. Vilkova // Adv. Colloid Interface Sci. – 2011. – Vol. 165, iss. 2. – P. 108–116. https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.02.003

6. Нуштаева, А. В. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами / А. В. Нуштаева. – М.: Инфра-М, 2014. – 320 с.

7. Кошевар, В. Д. Стабилизация водной дисперсии эпоксидного олигомера микрочастицами органической природы / В. Д. Кошевар // Докл. НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 6. – С. 68–73.

8. Шинкарева, Е. В. Влияние адсорбции неионных ПАВ на стабилизирующую способность латексов при получении эпоксидных эмульсий / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, О. А. Пликус // Журн. прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 8. – С. 1348–1355.

9. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 508 с.

10. Frelichowska, J. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions / J. Frelichowska, M. A. Bolzinger, Y. Chevalier // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 351, № 2. – P. 348–356. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.019

11. Таубман, А. Б. Микроэмульсии и стабилизация эмульсий эпоксидной смолы поверхностно-активными веществами / А. Б. Таубман, Л. И. Перегудова // Коллоид. журн. – 1979. – Т. 41, № 4. – С. 604–608.

## References

1. Nushtaeva A. V. Emulsion stabilization with talc microparticles. *Kolloidnyj zhurnal = Colloid journal,* 2019, vol. 81, no. 4, p. 425–430. https://doi.org/10.1134/S1061933X19040100

2. Tarasevich Yu. I., Aksenenko E. V. Hydrophobicity of talc basal surface. *Kolloidnyj zhurnal = Colloid journal*. 2014, vol. 76, no. 6, pp. 483–489. https://doi.org/10.1134/S1061933X14040140

3. Yakovleva A. A. Analysis of techniques for improving the adsorption capacity of talc. *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov = Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces,* 2019, vol. 55, no. 3, pp. 439–444. https://doi.org/10.1134/S2070205119030286

4. Mao Zh., Xu. H., Wang D. Molecular mimetric self–assembly colloidal particles. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, no. 7, pp. 1053–1074. https://doi.org/10.1002/adfm.200902076

5. Kruglyakov P. A., Elaneva S. I., Vilkova N. G. About mechanism of foam stabilization by solid particles. *Advances in Colloid and intervace Science,* 2011, vol. 165, iss. 2, pp. 108–116. https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.02.003

6. Nushtaeva A. V. *Emulsions stabilized by solid particles*. Moscow, Infra-M Publ., 2014. 320 p. (in Russian).

7. Koshevar V. D. Stabilization of water dispersion of an epoxy oligomer by microparticles of the organic nature. *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus,* 2014, vol. 58, no. 6, pp. 68–73 (in Russian).

8. Shinkareva E. V., Koshevar V. D., Plikus O. A. Effect of adsorption of nonionic surfactants on the stabilizing ability of latexes in preparation of epoxy emulsions. *Zhurnal prikladnoj himii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 8, pp. 1282–1288. https://doi.org/10.1134/S1070427212080241

9. Friedrichsberg D. A. *Course of colloidal chemistry*. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 508 p. (in Russian).

10. Frelichowska J., Bolzinger M. A., Chevalier Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. *Journal of colloid and interface science,* 2010, vol. 351, no. 2, pp. 348–356. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.019

11. Taubman A. B., Peregudova L. I. Microemulsions and stabilization of epoxy resin emulsions with surface+-active substances. *Kolloidnyj zhurnal = Colloid journal,* 1979, vol. 41, no. 4, pp. 604–608 (in Russian).

## Информация об авторах

*Кошевар Василий Дмитриевич* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Шкадрецова Валентина Георгиевна* – старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

*Письменская Александра Сергеевна* – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корпус 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

## Information about the authors

*Koshevar Vasily D.* – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head. Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9, Surganov Str., building 1, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Shkadretsova Valentina G.* – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9, Surganov Str., building 1, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

*Pismenskaya Alexandra S.* – Research. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9, Surganov Str., building 1, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: as.pismenskaya@mail.ru

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

## *АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ*

## *ANALYTICAL CHEMISTRY*

УДК 543.05
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-295-301

Поступила в редакцию 13.04.2023
Received 13.04.2023

**Т. Н. Бочко[1], Ю. П. Дубовик[1], Ю. А. Савельева[2]**

*[1]Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
*[2]ОАО «АромаЛаб», Минск, Беларусь*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЛАВАНДЫ *LAVANDULA* SPP.

**Аннотация.** Приводятся результаты определения компонентного состава и выявления веществ искусственного происхождения образцов эфирного масла лаванды *Lavandula* spp. методом газовой хромато-масс-спектрометрии и рефрактометрии. Осуществлен анализ биологически активных веществ в эфирных маслах лаванды, проведен скрининг выделенных компонентов масел на предел допустимых концентраций и их химической природы согласно ГОСТ, определены показатели преломления.

**Ключевые слова:** эфирное масло лаванды, вещества искусственного происхождения, хроматография

**Для цитирования.** Бочко, Т. Н. Определение компонентного состава эфирных масел лаванды *Lavandula* spp. / Т. Н. Бочко, Ю. П. Дубовик, Ю. А. Савельева // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 295–301. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-295-301

**T. N. Bochko[1], Iu. P. Dubovik[1], Iu. A. Savelieva[2]**

*[1]A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
*[2]AromaLab JSC, Minsk, Belarus*

# DETERMINATION OF COMPONENT COMPOSITION OF LAVENDER ESSENTIAL OILS *LAVANDULA* SPP.

**Abstract.** The paper presents the results of determining the component composition and identifying substances of artificial origin in the samples of lavender essential oil *Lavandula* spp. by gas chromatography-mass spectrometry and refractometry. The analysis of biologically active substances in lavender essential oils was carried out, the isolated components of the oils were screened for the limit of permissible concentrations and their chemical nature according to GOST, the refractive indices were determined.

**Keywords:** lavender essential oil, substances of artificial origin, chromatography

**For citation.** Bochko T. N., Dubovik Iu. P., Savelieva Iu. A. Determination of component composition of lavender essential oils *Lavandula* spp. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 295–301 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-295-301

**Введение.** Эфирные масла содержат биологически активные вещества растительного происхождения, относящиеся к различным классам низкомолекулярных, душистых и летучих органических соединений. История производства эфирных масел известна еще с древних времен. С развитием технологий отрасль обрела массовое распространение, в результате чего улучшилось качество конечного продукта, упростилось производство и снизилась его стоимость [1]. Натуральные эфирные масла – уникальные природные вещества, которые невозможно идентично синтезировать, поэтому эфирные масла, содержащие вещества искусственного происхождения, не могут иметь общих полезных характеристик с настоящими. Использование в пищевых, ароматерапев-

© Бочко Т. Н., Дубовик Ю. П., Савельева Ю. А., 2023

тических или медицинских целях низкокачественных эфирных масел может быть опасным для здоровья человека, так как их подлинный химический состав неизвестен. В связи с этим установление их качества имеет большое значение.

Качество эфирных масел ухудшается при введении синтетических добавок, особенно дешевых синтетических душистых веществ. Так, синтетические линалоол и линалилацетат добавляют в эфирное масло для удешевления конечного продукта, полученного из низкокачественного сырья и содержащего эти компоненты в концентрациях ниже нормы, предусмотренной ГОСТ ISO 3515-2017 «Масло эфирное лавандовое» и ГОСТ ISO 212-2014 «Масла эфирные. Отбор проб».

Основная проблема применения некачественных эфирных масел заключается в использовании веществ искусственного происхождения, так как эфирные масла имеют низкомолекулярную структуру, а значит являются энхансерами и обладают высокой реагентной активностью с органами, системами и тканями человека. Эфирные масла, а вместе с ними синтетические низкомолекулярные добавки могут свободно проникать также и вглубь дермы, способны вызывать аллергическую реакцию, оксидативный стресс и другие нежелательные реакции. Кроме того, синтетические компоненты могут вступать в синергию с другими составляющими продукта, что может повышать биологическую активность большинства имеющихся компонентов данного состава, вследствие чего негативная реакция синтетических элементов усилится.

Добавка изолятов в эфирное масло является причиной нарушения функциональности синергетического баланса его компонентов, в результате чего значительно сокращается их биоактивность. Это происходит из-за неестественного преобладания добавленных компонентов и функционального подавления компонентов малой концентрации, которые нередко играют более важную роль, чем основные компоненты. При обогащении изолятами в эфирное масло добавляют компонент, выделенный из других эфирных масел, с целью стандартизации его для коммерческих целей, что снижает себестоимость конечного продукта.

Целью работы является установление основных составляющих эфирного масла лаванды, проведение их анализа на предел допустимых концентраций и определение их химической природы.

**Материалы и методы исследования.** Все исследуемые образцы отвечали требованиям ГОСТ ISO 3515-2017 «Масло эфирное лавандовое» по органолептическим признакам, таким как внешний вид, консистенция, цвет, запах.

Проведен физико-химический анализ трех образцов методом рефрактометрии. Показатель преломления использовался как константа для установления подлинности и чистоты исследуемых веществ, который мог свидетельствовать, в частности, о своевременности сбора сырья. Точно также при длительном хранении ввиду окисления, полимеризации и других процессов, протекающих в масле, рефракция его увеличивалась. Испытание проводили в соответствии с ОФС «Рефрактометрия».

*Пробоподготовка.* Изучены образцы эфирного масла лаванды французского (образец 1), английского (образец 2) и российского (образец 3) производителей. Перед определением компонентного состава образца методом газовой хромато-масс-спектрометрии эфирное масло лаванды растворяли в гексане в объемном соотношении 1 : 10.

*Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС).* Для качественного и количественного определения компонентного состава образцов использован метод газовой хроматографии с масс-спектрометрией. В качестве газа-носителя использовали гелий (скорость потока – 1 мл/мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл. Температурный градиент: 80 °С (выдержка 3 мин), с 80 до 300 °С со скоростью 10 °С /мин, 300 °С (выдержка 20 мин). Параметры масс-спектрометрического детектора: ионизация электронным ударом, энергия ионизации – 70 эВ, температура ионного источника – 230 ºС, температура квадруполя – 150 ºС. Идентификацию соединений проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST17 в режиме полного сканирования масс-детектора по временам удерживания компонентов. Суммарная площадь пиков принята за 100 %. Коэффициенты чувствительности для всех веществ были условно приняты равными 1.

**Результаты и их обсуждение.** При изготовлении эфирного масла используют все наземные части лаванды.

На рис. 1 представлена хроматограмма эфирного масла лаванды образца 1, компонентный состав которого представлен в таблице.

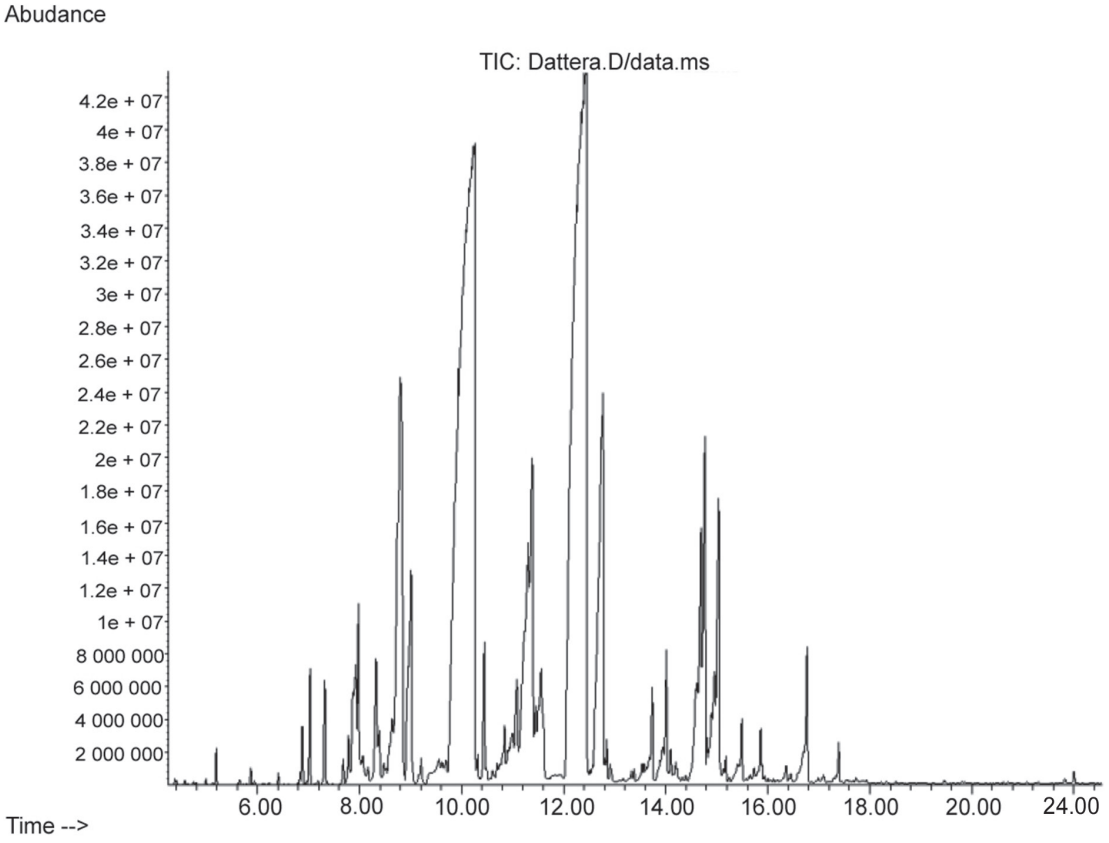



Рис. 1. Хроматограмма эфирного масла лаванды образца 1

Fig. 1. Chromatogram of lavender essential oil sample 1

Хроматограмма эфирного масла лаванды образца 2 показана на рис. 2, компонентный состав исследуемого образца отображен в таблице.

На рис. 3 изображена хроматограмма эфирного масло лаванды образца 3, компонентный состав представлен в таблице.

Показатели преломления для образцов 1, 2 и 3 составили 1,46139; 1,46142 и 1,47939, в то время как согласно нормативным документам допустимый диапазон значений составляет не более 1,4660. Таким образом, образец 3 не соответствует стандарту ГОСТ ISO 3515-2017 «Масло эфирное лавандовое», а значит не может считаться натуральным продуктом природного происхождения, заявленным как натуральное эфирное масло лаванды.

Обнаружено, что состав эфирных масел варьируется в зависимости от страны производителя, но во всех образцах были обнаружены репрезентативные компоненты. В среднем в образцах было выявлено до 100 различных соединений. Как указано в ГОСТ ISO 3515-2017 «Масло эфирное лавандовое» и ГОСТ ISO 212-2014 «Масла эфирные. Отбор проб», основным компонентом исследованных образцов является линалоол.

Следует отметить, что только образец 1 содержит линалилацетат. Что касается образца 3, то альтернативный линалилацетату компонент – 1,6-октадиен-3-ол, 3,7-диметил-2-аминобензоат – линалиламинобензоат или антранилатлиналоол. Производные антраниловой кислоты являются синтетическими и применяются в производстве душистых веществ [3].

Лавандулол и лавандулилацетат были идентифицированы только в образце 1, что свидетельствует о природном происхождении данного эфирного масла.

Цис-β-оцимен и транс-β-оцимен – ненасыщенные соединения, поэтому они чувствительны к окислению воздухом. Совместное их нахождение было обнаружено только в образце 1, что подтверждает следующее: окислительная деструкция является одним из наиболее существенных факторов, влияющих на изменение состава эфирного масла в процессе хранения растительного

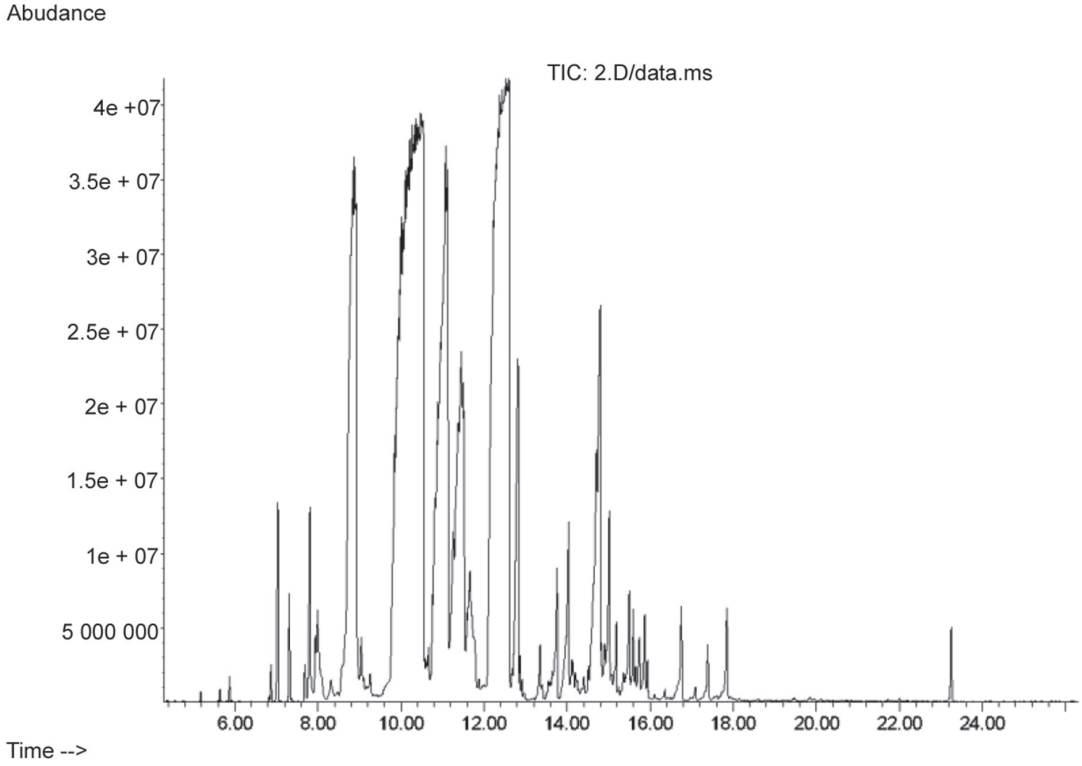



Рис. 2. Хроматограмма эфирного масла лаванды образца 2

Fig. 2. Chromatogram of lavender essential oil sample 2

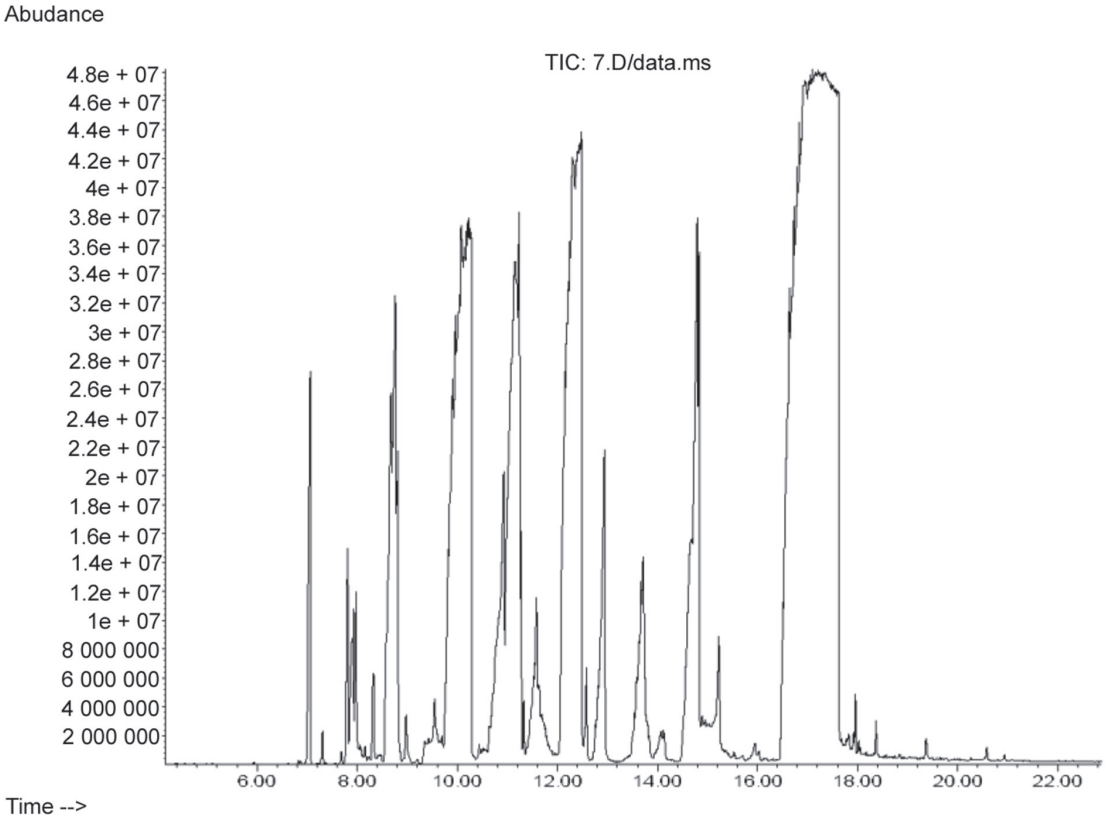



Рис. 3. Хроматограмма эфирного масла лаванды образца 3

Fig. 3. Chromatogram of lavender essential oil sample 3

**Компонентный состав исследуемых образцов эфирных масел лаванды**

**Component composition of the studied samples of lavender essential oils**

| Соединение | Относительное содержание, % | | |
|---|---|---|---|
| | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 |
| alpha-Pinene | 0,07 | 0,02 | 1,19 |
| alpha-Thujene | 0,07 | 0,09 | – |
| Camphene | 0,44 | 0,53 | 0,07 |
| beta-Thujene | 0,02 | 0,03 | – |
| Sabinene | 0,14 | – | – |
| beta-Pinene | 0,37 | 0,81 | 0,55 |
| beta.-Myrcene | 0,64 | – | 0,45 |
| D-Limonene | – | – | 2,33 |
| .beta.-Phellandrene | 11,08 | 0,71 | 0,03 |
| (+)-3-Carene | 0,19 | 0,22 | 0,28 |
| trans-.beta.-Ocimene | 11,7 | 11,5 | – |
| .beta.-Ocimene | 2,83 | 2,93 | 0,17 |
| Terpinene | 0,16 | 0,11 | 0,01 |
| Linalool | 30,18 | 30,21 | 15,36 |
| 2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl- | 1,06 | 1,19 | – |
| Eucalyptol | 0,33 | 0,11 | 0,6 |
| Lavandulol | 4,52 | 0,21 | – |
| (+)-2-Bornanone | – | – | 1,83 |
| iso-Borneol | 0,12 | 0,23 | 0,38 |
| Iso-pulegol | 1,27 | 1,71 | – |
| .alpha.-Terpineol | 2,12 | 0,13 | 1,67 |
| 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, 2-aminobenzoate | – | – | 15,38 |
| 1,5-Dimethyl-1-vinyl-4-hexenyl butyrate | – | 24,18 | – |
| Isobornyl acetate | – | – | 2,08 |
| (+)-4-Carene | – | – | 1,12 |
| (R)-lavandulyl acetate | 26,3 | 4,9 | – |
| Borneol | 0,34 | 0,12 | 0,09 |
| Nerol acetate | 1,14 | 2,1 | – |
| Geranyl acetate | 1,98 | 2,12 | 0,23 |
| alpha-Farnesene | 0,15 | 0,08 | – |
| 4,7-Methano-1H-indenol, hexahydro- | – | – | 6,0 |
| Alloaromadendrene | 3,66 | – | – |
| Caryophyllene | 2,47 | 6,54 | – |
| cis-.beta.-Farnesene | 3,12 | 4,0 | – |
| Humulene | 0,12 | 0,25 | 0,50 |
| .gamma.-Muurolene | 0,23 | – | – |
| Caryophyllene oxide | 0,38 | 0,04 | – |
| beta.-Bisabolene | – | 0,13 | – |
| Linalyl butanoate | – | 24,18 | – |
| Bicyclo[3.1.1]heptane, 6-methyl-2-methylene-6-(4-methyl-3-pentenyl)-, | – | 0,05 | – |
| Diethyl Phthalate | – | – | 38 |

сырья [2]. Следовательно, возникает предположение, что образцы 2 и 3 были произведены гораздо раньше и, возможно, имеет место истечение срока годности данных эфирных масел.

α-Терпинеол – летучий монотерпеноидный спирт – является компонентом эфирных масел нескольких видов ароматических растений. α-Терпинеол был обнаружен во всех образцах, но только в образцах 2 и 3 концентрации соответствовали необходимому пределу по ГОСТ ISO 3515-2017 «Масло эфирное лавандовое». 1,8-цинеол – моноциклический монотерпен – был обнаружен во всех образцах, вероятнее всего элюировался совместно с β-феландреном [1]. Еще одно название данного компонента – эвкалиптол.

Нерол и 2,6-октадиен-1-ол были обнаружены в образце 1. Нахождение нерола чаще всего свидетельствует об использовании именно французской лаванды при создании эфирного масла. В образце 2 также присутствует диастереомер нерола – гераниол и неролацетат [4]. Дополнительным доказательством искусственного происхождения является то, что в ходе природных метаболических процессов в растениях гераниол и нерол всегда присутствуют вместе [3].

Наличие в образце 3 диэтилфталата (около 38 %) не соответствует нормативным документам. Указанное вещество выполняет функцию фиксатора запаха и является токсичным соединением [5].

**Заключение.** Определены органолептические и физико-химические свойства трех образцов эфирных масел лаванды *Lavandula* spp. французского, английского и российского происхождения. В исследуемых образцах эфирных масел обнаружены монотерпены, монотерпенолы, сесквитерпены, эфиры и кетоны. Установлено, что все образцы отвечают требованиям стандарта по органолептическим характеристикам. По показателю преломления прошли тест только образцы эфирных масел французского и английского производителей. Несоответствие данного параметра и содержание диэтилфталата в образце российского производителя указывают на очевидный факт его низкого качества.

По результатам ГХ-МС анализа показано, что основными компонентами исследуемых образцов эфирных масел лаванды является линалоол, 1,8-цинеол, цис-β-оцимен и α-терпинеол.

Обнаружено, что эфирное масло лаванды Lavandula spp. французского производителя содержит такие вещества природного происхождения, как лавандулилацетат, лавандулол, терпен-4-ол, линалилацетат, β-фелландрен, нерол и цис-β-оцимен, которые отсутствуют в других исследуемых образцах. Таким образом, данное эфирное масло соответствует указанным нормам и нормативным документам, имеет природное происхождение по его хемотипу.

В ходе расшифровки хроматограмм всех образцов была установлена природа репрезентативных компонентов и описаны искусственно синтезированные компоненты в эфирных маслах лаванды российского происхождения.

## Список использованных источников

1. Эфирные масла: методы определения подлинности и выявления фальсификации / И. В. Лапко [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 445–475. https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.010

2. Изменение состава эфирного масла при разных сроках хранения сырья / А. В. Ткачев [и др.] // Химия раст. сырья. – 2002. – № 1. – С. 19–30.

3. Efficacy and safety of lavender essential oil (Silexan) capsules among patients suffering from anxiety disorders: A network meta-analysis / Wuan Shuen Yap [et al.] // Sci. Rep. – 2019. – Vol. 9, № 9. – P. 1–11. https://doi.org/10.1038/s41598-019-54529-9

4. Ткачев, А. В. Исследование летучих веществ растений / А. В. Ткачев. – Новосибирск: Офсет, 2008. – 969 с.

5. Comparison of phenolic acids and flavonoids contents in various cultivars and parts of common lavender (Lavandula angustifolia) derived from Poland / M. Adaszyńska-Skwirzyńska, M. Dzięcioł // Nat. Prod. Res. – 2017. – Vol. 31, № 21. – P. 2575–2580. https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1320792

## References

1. Lapko I. V., Aksenova Yu. B., Kuznecova O. V., Vasilevskij S. V., Aksenov A. V., Taranchenko V. F., Antohin A. M., Ihalajnen A. A. Essential oils: the review of the methods for determining the authenticity and detecting adulteration. *Analitika i kontrol' = Analytics and Control*, 2019, vol. 23, no. 4, pp. 444–475 (in Russian). https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.010

2. Tkachev A. V., Korolyuk E. A., Yusubov M. S., Gur''ev A. M. Change in the composition of essential oil at different storage periods of raw materials. *Khimija rastitel'nogo syr'ja = Chemistry of plant raw material*, 2002, vol. 1, pp. 19–30 (in Russian).

3. Yap W. S., Dolzhenko A. V., Jalal Z., Hadi M. A., Khan T. M. Efficacy and safety of lavender essential oil (Silexan) capsules among patients suffering from anxiety disorders: A network meta-analysis. *Scientific Reports*, 2019, no. 9, pp. 1–11. https://doi.org/10.1038/s41598-019-54529-9

4. Tkachev A. V. *Investigation of plant volatile substances*. Novosibirsk, Ofset, 2008. 969 p. (in Russian).

5. Adaszyńska-Skwirzyńska M., Dzięcioł M. Comparison of phenolic acids and flavonoids contents in various cultivars and parts of common lavender (Lavandula angustifolia) derived from Poland. *Natural Product Research*, 2017, vol. 31, no. 21, pp. 2575–2580. https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1320792

## Информация об авторах

*Бочко Татьяна Николаевна* – кандидат химических наук, доцент. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

*Дубовик Юлия Петровна* – инженер. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: juliadvk3@gmail.com

*Савельева Юлия Александровна* – сотрудник ОАО «АромаЛаб» (пр-т Машерова, 25, 220002, Минск, Республика Беларусь).

## Information about the authors

*Bochko Tatsiana M.* – Ph. D. (Chemistry), Associate professor. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tatiana-susliako@mail.ru

*Dubovik Julia P.* – Engineer. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).E-mail: juliadvk3@gmail.com

*Savelieva Iulia A.* – Employee of AromaLab JSC (25, Masherova Ave., 220002, Minsk, Republic of Belarus).

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 543.054
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-302-311

Поступила в редакцию 17.03.2023
Received 17.03.2023

**С. М. Лещев[1], Ю. Г. Походня[2], О. Н. Чеховская[2], А. А. Агабалаев[3], М. Ф. Заяц[1]**

*[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*
*[2]Национальная антидопинговая лаборатория, аг. Лесной, Минский р-н, Беларусь*
*[3]Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении, Минск, Беларусь*

# ЭКСТРАКЦИЯ АНАБОЛИЧЕСКИХ СТЕРОИДОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**Аннотация.** При 20 °С изучена экстракция ряда анаболических стероидов (тестостерон; эпитестостерон; эпиметендиол; 17α-метилтестостерон; 19-норэтиохоланолон; 18-норметенол; 19-норандростерон; 3α-гидрокси-2α-метил-5α-андростан-17-он; 9α-фтор-17,17-диметил-18-норандростан-4,13-диен-11β-ол-3-он; 1α-метил-5α-андростан-3α-ол-17-он; 1α-метил-5α-андростан-3α,17β-диол; эпиоксандролон; метастерон; оксандролон; форместан; 16β-гидроксифуразабол) органическими растворителями из воды и водно-солевых растворов. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны константы распределения анаболических стероидов (АС), которые были использованы для оптимизации стандартной методики пробоподготовки в процессе определения анаболических андрогенных стероидов (ААС) и их метаболитов в моче спортсменов. Установлено, что наиболее селективным экстрагентом из водных и водно-солевых растворов является гексан, извлекающий большинство ААС. Для повышения степени экстракции плохо извлекаемых гексаном ААС целесообразно применять высаливание сульфатом натрия или аммония и использовать более активные органические экстрагенты – хлористый метилен или диэтиловый эфир. Разработана экстракционная методика пробоподготовки мочи спортсменов для последующего определения в ней анаболических стероидов и их метаболитов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Предложенная методика характеризуется стандартным отклонением 10–15 % и пределом обнаружения около 10 нг/мл мочи.

**Ключевые слова:** анаболические стероиды, метаболиты, моча, экстракция, константы распределения, газовая хромато-масс-спектрометрия

**Для цитирования.** Экстракция анаболических стероидов органическими растворителями из водных растворов / С. М. Лещев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 302–311. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-302-311

**S. M. Leschev[1], Yu. G. Pakhadnia[2], O. N. Tchekhovskaya[2], A. A. Ahabalayeu[3], M. F. Zayats[1]**

*[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus*
*[2]National Anti-Doping Laboratory, Liasny, Minsk region, Belarus*
*[3]Center for Examinations and Tests in Health Service, Minsk, Belarus*

# ORGANIC SOLVENT EXTRACTION OF ANABOLIC STEROIDS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

**Abstract.** The extraction of anabolic steroids (testosterone; epitestosterone; epimethenediol; 17α-methyltestosterone; 19-norethiocholanolone; 18-normethenol; 19-norandrosterone; 3α-hydroxy-2α-methyl-5α-androstan-17-one; 9α-fluoro-17,17-dimethyl-18-norandrostan-4,13-dien-11β-ol-3-one; 1α-methyl-5α-androstan-3α-ol-17-one; 1α-methyl-5α- androstan-3α,17β-diol; epioxandrolone; methasterone; oxandrolone; formestane; 16β-hydroxyfurazabol) with organic solvents from water and aqueous salt solutions was studied at 20 ° C. Based on the experimental data obtained, the partition ratios of anabolic steroids (AS) were calculated, which were used to optimize the standard sample preparation procedure in the process of determining anabolic androgenic steroids (AAS) and their metabolites in the urine of athletes. It was found that the most selective extractant from aqueous and aqueous salt solutions is hexane, which extracts the majority of AAS. To increase the recovery of AAS, poorly extracted by hexane, it is advisable to use salting out with sodium or ammonium sulfate and use more active organic extractants – methylene chloride or diethyl ether. An extraction sample preparation technique has been developed for the subsequent determination of anabolic steroids and their metabolites in athletes' urine by gas chromatography with mass spectrometric detection method. The proposed method is characterized by a standard deviation of 10 – 15 % and a detection limit of about 10 ng/ml of urine.

**Keywords:** anabolic steroids, metabolites, urine, extraction, partition ratios, gas chromatography-mass spectrometry

**For citation.** Leschev S. M., Pakhadnia Yu. G., Tchekhovskaya O. N., Ahabalayeu A. A., Zayats M. F. Organic solvent extraction of anabolic steroids from aqueous solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 302–311 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-3-302-311

**Введение.** Повышение спортивных результатов спортсменов за счет употребления запрещенных препаратов является глобальной проблемой современного мира [1–6]. Из-за большого числа запрещенных веществ разработаны серии скрининговых процедур, направленных на обнаружение широкого круга веществ и их метаболитов с близкими физико-химическими свойствами [1]. Из всех классов соединений, запрещенных к применению, ААС занимают первое место по частоте употребления спортсменами [1].

Для выявления экзогенных АС достаточно проведения их качественного определения. В случае ААС, которые могут присутствовать в организме в качестве эндогенных, выполняется количественное определение данных соединений с дальнейшим определением изотопной структуры для подтверждения их экзогенного либо эндогенного происхождения [1]. В настоящее время в анализе ААС широко используется хромато-масс-спектрометрия, в том числе метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» (ГХ-МС-МС), работающий в режиме мониторинга множественных реакций (Multiple reaction monitoring, далее MRM) [7–14].

На аналитическом этапе допинг-контроля определяют не только исходные анаболические агенты, входящие в состав препаратов в качестве действующего вещества, но и их метаболиты [14–19]. Основным объектом исследования антидопинговых лабораторий является моча. Большинство ААС полностью метаболизируются в человеческом организме, и только небольшое количество исходного препарата в неизмененном виде выводится с мочой [14–20]. Стоит отметить, что, несмотря на высокую чувствительность и селективность методов, применяемых для определения ААС в пробах спортсменов, результаты анализа во многом зависят от эффективности предварительной пробоподготовки [7, 14–19, 21, 22].

Выведение большинства ААС и их метаболитов с мочой происходит после конъюгирования стероида с глюкуроновой кислотой или сульфатом с образованием нелетучих полярных соединений. Ввиду того что определение анаболических стероидов обычно осуществляется методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС), конъюгаты стероидов должны подвергаться гидролизу перед анализом [14, 19, 23]. Для данной цели широко используется фермент глюкуронидаза из *E. coli*. Ферментативный гидролиз выполняют при pH от 6,3 до 6,5 (в среде фосфатного буфера) и температуре 56 ºС.

Присутствие гидроксильных и кетогрупп в ААС и их метаболитах приводит к трудностям при их ГХ-МС определении, что связано главным образом с их недостаточным хроматографическим разрешением и термодеструкцией ААС в инжекторе, поэтому ААС перед ГХ-МС анализом обычно дериватизируют реакцией с N-метил-N(триметилсилил)трифторацетамидом (MSTFA) [7, 19, 21, 22].

Гидроксильные функциональные группы количественно реагируют с MSTFA, образуя стабильные триметилсилильные (ТМС) эфиры. Достоинство этого реагента заключается в том, что он одновременно служит растворителем и может непосредственно вводиться в инжектор газового хроматографа.

Сегодня MSTFA является самым распространенным реагентом при допинг-контроле для определения АС. Для образования ТМС-производных АС с кетогруппами посредством реакции с их енольными формами применяют триметилсилилиодид (ТМСИ) в качестве катализатора. При этом использование иодида аммония ($NH_4I$) одновременно с MSTFA позволяет получать ТМСИ непосредственно в реакционной смеси. Для повышения выхода реакции также рекомендуется добавлять восстановитель, например дитиотреитол (DTT), что сводит к минимуму образование йода в среде указанного выше реагента [21].

Одним из важных этапов пробоподготовки наряду с гидролизом конъюгатов и дериватизацией является жидко-жидкостная экстракция (ЖЖЭ) анализируемых соединений из мочи (основной тип матрицы, используемой для анализа) [19, 21]. Моча представляет собой достаточно сложную по составу матрицу, в которой могут присутствовать низкомолекулярные продукты метаболизма аминокислот и сахаров (амины, мочевина, карбоновые кислоты, соли карбоновых кислот и др.), небольшие количества пептидов, стероидов, пигмента уробилина, окрашивающего мочу в желтый цвет. Жидкостную экстракцию используют для удаления мешающих компонентов

матрицы и перевода определяемых веществ в неводную среду, в которой возможна реакция получения ТМС-производных данных веществ [19, 21]. При этом экстракция ААС в настоящее время недостаточно хорошо изучена, поэтому выбор экстракционной системы для пробоподготовки часто осуществляется эмпирически.

Исходя из вышеуказанного цель данной работы – определение константы распределения ряда ААС, основной характеристики экстракционных процессов, в системах гексан–вода и водно-солевые растворы, диэтиловый эфир–вода, хлористый метилен–вода и на основе полученных данных подбор оптимальных условий экстракции АС из воды и мочи спортсменов при проведении допинг-анализа.

**Экспериментальная часть.** *Реактивы.* Использовали стандартные образцы следующих веществ (рисунок): тестостерон (USP Reference Standard, 46923, США), ≥ 98,0 %; эпитестостерон (USP Reference Standard, 1646031, США), ≥ 98,0 %; эпиметендиол (National measurement Institute, Австралия), 97,0 %; 17α-метилтестостерон (Sigma-Aldrich, США), ≥ 98,0 %; 19-норэтиохоланолон (National measurement Institute, Австралия), 99,8 %; 17,17-диметил-18-нор-5β-андростан-1,13-диен-3α-ол (National measurement Institute, Австралия), ≥ 98,0 %; 19-норандростерон (LGC GMBH, Германия), 99,6 %; 2α-метил-5α-андростан-3α-ол-17-он (National measurement Institute, Австралия), ≥ 98,0 %; 9α-фтор-17,17-диметил-18-норандростан-4,13-диен-11β-ол-3-он (National measurement Institute, Австралия), 99,6 %; 1α-метил-5α-андростан-3α-ол-17-он (National measurement Institute, Австралия), ≥ 98,0 %; 1α-метил-5α-андростан-3α,17β-диол (TRC, Канада), ≥ 98,0 %; 17-эпиоксандролон (National measurement Institute, Австралия), 99,3 %; метастерон (National measurement Institute, Австралия), 97,6 %; оксандролон (Dr.Ehrenstorfer GmbH, Германия), 99,0 %; форместан (Sigma-Aldrich, США), ≥ 98,0 %; 16β-гидроксифуразабол (National measurement Institute, Австралия), ≥ 98,0 %.

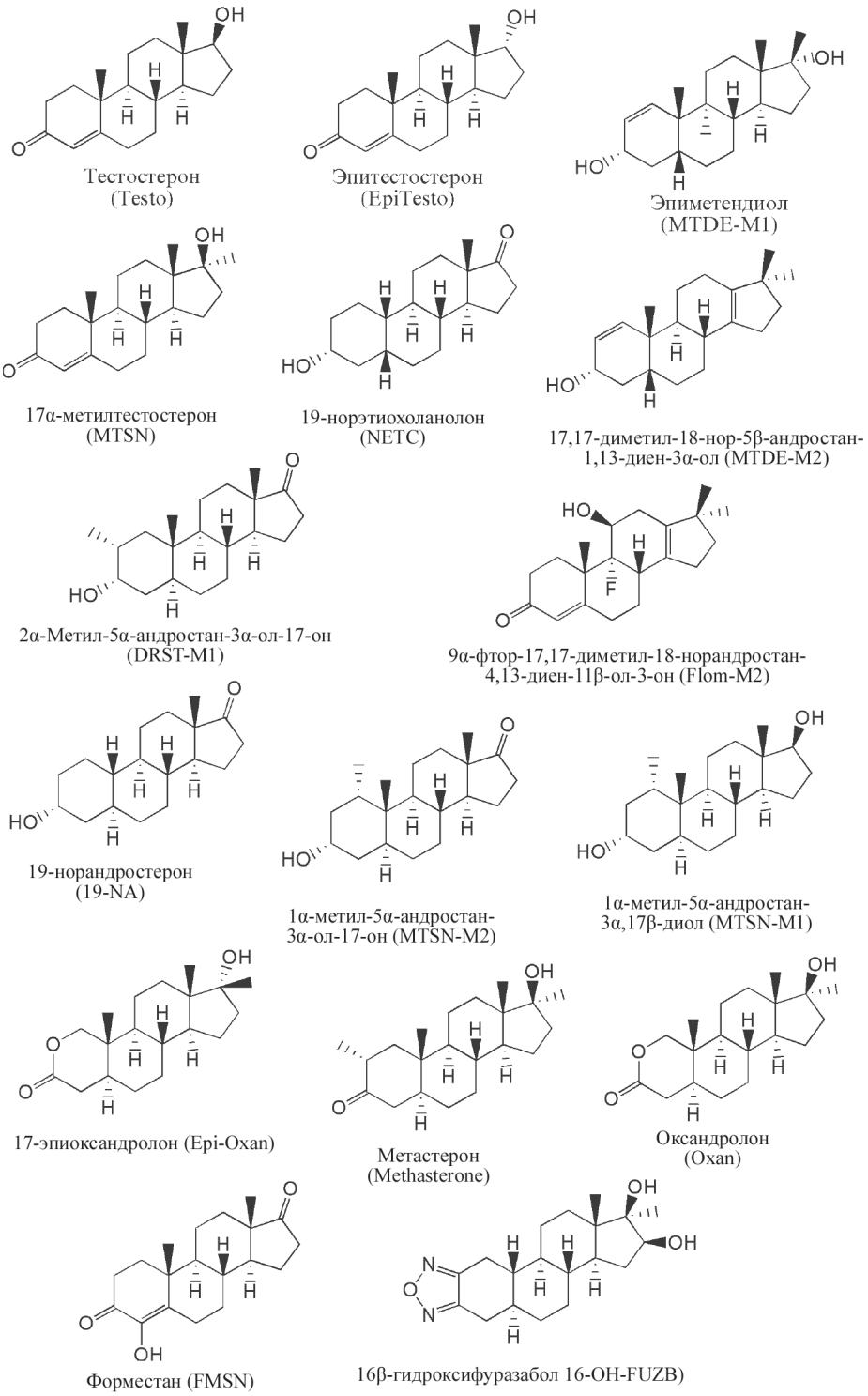
Использовали растворители: гексан (х. ч., ЭКОС-1, Россия), ≥ 99,9 %; метанол для ВЭЖХ/МС (Fisher Chemicals, США), ≥ 99,9 %; ацетонитрил для ВЭЖХ/МС (Fisher Chemicals, США), ≥ 99,9 %; диэтиловый эфир (ч. д. а., ЛенРеактив, Россия), ≥ 98,0 %; метилтретбутиловый эфир (ч. д. а., ЭКОС-1, Россия), ≥ 99,0 %; хлористый метилен (х. ч., ЭКОС-1, Россия), ≥ 99,8 %. Деионизированную воду получали с помощью системы подготовки воды Direct-Q 3 UV System (Millipore, США). В качестве газа – носителя для ГХ использовали гелий (НИИ КМ, Россия), 99,9999 %, в качестве газа столкновения – азот (Крион, Беларусь), 99,999 %, а также β-глюкуронидазу из *E. coli* K12 (BGALS-RO Roche, Cat. No. 03 707 601 001, Швейцария); N-метил-N-(триметилсилил)трифторацетамид для ГХ-дериватизации (LiChropur, Германия), ≥ 98,5 %.

*Аппаратура.* ГХ-МС-МС-анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 (Agilent Technologies, США) с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» Agilent 7000 (Agilent Technologies, США) и устройством автоматического ввода жидких проб Autosampler 7693 (Agilent Technologies, США). Разделение веществ осуществляли на капиллярной колонке длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с нанесенной неподвижной фазой VF-1-MS толщиной 0,25 мкм (Agilent, США).

*Условия хроматографического разделения и детектирования.* В испаритель вводили 1 мкл образца в режиме без деления потока. Температуру испарителя поддерживали постоянной на уровне 280 °С, поток газа-носителя также был постоянным (1,2 мл/мин). Вещества разделяли в режиме градиентного поднятия температуры термостата колонки: 140 °С (0 мин) – 290 °С (16,7 мин) – 310 °С (20,7 мин) – 310 °С (21,7 мин). Температуру линии передачи масс-детектора поддерживали на уровне 310 °С. Ионизацию осуществляли электронным ударом (70 эВ) при температуре источника 230 °С. Данные получали в режиме MRM для положительно заряженных ионов с 10-й минуты после ввода пробы. Время детектирования одного иона составляло 20 мс.

Качественный и количественный анализ проводили с использованием внутреннего стандарта – метилтестостерона (MTSN).

Программное обеспечение MassHunter GC/MS Acquisition (версия B.06.00.1116) использовали для управления прибором; для обработки данных программное обеспечение MassHunter Workstation Software Quantitative Analysis (версия B.05.00), редактор таблиц – Microsoft Office Excel 2007 (версия 12.0.4518.1014).




Структурные формулы изученных соединений и их обозначения

Structural formulas of the studied compounds and their designations

*Определение констант распределения.* Константы распределения стероидов в исследованных экстракционных системах определяли при температуре 20 ± 1 °С при равновесной концентрации стероидов в органической фазе от 10 до 350 нг/мл. Для экстракционных систем диэтиловый эфир–вода и хлористый метилен–вода проводили предварительное взаимное насыщение фаз. Для систем гексан–вода и гексан–водно-солевые растворы взаимное насыщение фаз не осу-

Таблица 1. **Константы распределения (*P*) анаболических стероидов в системе гексан–вода и степени извлечения (*R*) стероидов гексаном из воды при однократной экстракции и равном соотношении объемов фаз**

Table 1. **Distribution constants (*P*) of anabolic steroids in the hexane–water system and the recovery (*R*) of steroids by hexane from water with a single extraction and an equal ratio of phase volumes**

| Соединение | *P* | *R*, % |
|---|---|---|
| 17,17-диметил-18-нор-5β-андростан-1,13-диен-3α-ол | > 200 | > 99 |
| Эпиметендиол | 20 | 95 |
| 19-норандростерон | 9,2 | 90 |
| 19-норэтиохоланолон | 7,6 | 88 |
| 2α-метил-5α-андростан-3α-ол-17-он | 26 | 96 |
| 9α-фтор-17,17-диметил-18-норандростан-4,13-диен-11β-ол-3-он | 17 | 94 |
| 1α-метил-5α-андростан-3α-ол-17-он | 33 | 97 |
| Эпитестостерон | 5,1 | 84 |
| 1α-метил-5α-андростан-3α,17β-диол | 17 | 94 |
| Тестостерон | 3,3 | 77 |
| 17-эпиоксандролон | 4,5 | 82 |
| Метастерон | 50 | 98 |
| Оксандролон | 0,96 | 49 |
| Форместан | 7,8 | 89 |
| 16β-гидроксифуразабол | 8,2 | 89 |
| 17α-метилтестостерон (внутренний стандарт) | 5,0 | 83 |

ществлялось. Экстракцию проводили путем перемешивания на ротационном миксере при скорости вращения 25 об/мин в течение 10 мин.

Константы распределения анализируемых соединений рассчитаны в редакторе Microsoft Office Excel, исходя из относительных площадей (с учетом внутреннего стандарта бис-ТМС-17-α-метилтестостерона) соответствующих пиков, полученных на хроматограммах. Среди характеристических MRM-переходов для конкретного вещества выбирали наиболее интенсивный пик.

Константы распределения ААС в экстракционных системах органический растворитель–вода и гексан–водные растворы солей рассчитывали по убыли концентрации стероида из органической фазы по уравнению

$$P = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{орг}}^{\text{исх}} - C_{\text{орг}}} \cdot \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{орг}}$, $C_{\text{водн}}$ – равновесные концентрации распределяемого вещества в органической и водной фазах соответственно; $C_{\text{орг}}^{\text{исх}}$ – исходная концентрация распределяемого вещества в органической фазе; $V_{\text{водн}}$, $V_{\text{орг}}$ – объемы водной и органической фаз соответственно, выбираемые таким образом, чтобы убыль концентрации вещества в органическом растворе была не менее 30 %.

Перед хроматографическим определением концентраций ААС в гексановых растворах их подвергали дериватизации с получением ТМС-производных в идентичных условиях. Для этого исходные и равновесные растворы стероидов в органическом растворителе, а также органические экстракты из равновесных водных растворов объемом 50 мкл выпаривали досуха в токе азота при температуре 40 °С. Затем к сухому остатку в пробирках автоматической пипеткой добавляли по 50 мкл раствора внутреннего стандарта (MTSN) в метаноле с концентрацией 100 нг/мл и снова выпаривали досуха в токе азота при температуре 40 °С. К сухому остатку в пробирках автоматической пипеткой добавляли 50 мкл раствора для дериватизации (MSTFA : $NH_4I$ : DTT = 2000 : 4 : 3, мкл/мг/мкл) и перемешивали полученный раствор с использованием шейкера. Затем пробирки плотно закрывали крышкой и нагревали в блочном термостате при 70 °С в течение

20 мин. После этого пробирки охлаждали до комнатной температуры и переносили растворы автоматической пипеткой в стеклянные виалы с конусными вставками.

Раствор для дериватизации готовили растворением 5,0 мг $NH_4I$ и 3,8 мг DTT в 250 мкл MSTFA с последующим разбавлением полученного раствора в 10 раз MSTFA. Относительные стандартные отклонения рассчитанных констант распределения *P* не превышали 30 % и составляли в среднем 15 %.

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 приведены полученные значения констант распределения 16 исследованных стероидов в экстракционной системе гексан–вода, а также рассчитанные по константам распределения степени извлечения ААС гексаном при соотношении объемов фаз гексан–вода, равном 1 : 1.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что почти все изученные стероиды – умеренно гидрофобные вещества, величины их констант распределения в системе гексан–вода больше единицы и составляют от 3 до 50, а в случае 17,17-диметил-18-нор-5β-андростан-1,13-диен-3α-ола (18-норметенола, MTDE-M2) константа больше 200. Гидрофобность ААС связана с наличием в структуре их молекул гидрофобного циклопентанпергидрофенантренового фрагмента и углеводородных радикалов.

Благодаря гидрофобности извлечение стероидов из воды и водных растворов, к которым относятся биологические жидкости, представляется довольно простой задачей. Об этом свидетельствуют рассчитанные по константам распределения высокие степени извлечения ААС гексаном из воды при однократной экстракции и равном соотношении объемов фаз. Степени извлечения превышают 77 % (для тестостерона) и составляют в среднем 90 %. Исключением является оксандролон, имеющий константу 0,96 и извлекающийся гексаном из равного объема воды при однократной экстракции на 49 %. Для повышения полноты экстракционного извлечения оксандролона из воды, наименее гидрофобного из изученных ААС, целесообразно повысить его константу распределения, что легко достигается применением эффекта высаливания или при использовании более активных растворителей.

Константы распределения наименее гидрофобных из изученных ААС тестостерона и оксандролона между гексаном и водными растворами сульфата натрия, сульфата аммония и карбонат калия, а также рассчитанные по константам распределения степени извлечения ААС гексаном, при соотношении объемов фаз гексан–водная фаза, равном 1 : 1, приведены в табл. 2. Видно, что уже при относительно невысокой концентрации высаливателей (0,5–1,0 моль/л), благодаря значительному росту констант распределения ААС обеспечивается высокая степень извлечения данных веществ гексаном ($R > 85$ %).

Таблица 2. **Константы распределения (*P*) тестостерона и оксандролона в системах гексан–водные растворы неорганических солей и степени извлечения (*R*) ААС гексаном из водной фазы при однократной экстракции и равном соотношении объемов фаз**

Table 2. **Distribution constants (*P*) of testosterone and oxandrolone in systems hexane–aqueous solutions of inorganic salts and the recovery (*R*) of AAS by hexane from the aqueous phase with a single extraction and an equal ratio of phase volumes**

| Соль | Концентрация соли, моль/л | Тестостерон | | Оксандролон | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | *P* | *R*, % | *P* | *R*, % |
| $Na_2SO_4$ | 0,5 | 24 | 96 | 7 | 88 |
| | 1 | > 120 | > 99 | 47 | 98 |
| $(NH_4)_2SO_4$ | 0,5 | 15 | 94 | 4 | 80 |
| | 1 | 68 | 99 | 18 | 95 |

Для повышения степени извлечения оксандролона и эпиоксандролона не следует применять такой сильный высаливатель, как карбонат калия. При его растворении в водных растворах создается сильно щелочная среда, что может приводить к гидролизу молекул данных стероидов по лактонной группе, что и наблюдалось в ходе проведения эксперимента. Замена гексана на более активные растворители – диэтиловый эфир и хлористый метилен также позволяет значительно

повысить константы распределения ААС, а следовательно, и степени их извлечения из водных растворов (табл. 3).

Таблица 3. **Константы распределения (*P*) тестостерона и оксандролона в системах диэтиловый эфир–вода, хлористый метилен–вода и степени извлечения (*R*) ААС органическим растворителем из водной фазы при однократной экстракции и равном соотношении объемов фаз**

Table 3. **Distribution constants (*P*) of testosterone and oxandrolone in systems diethyl ether–water, methylene chloride–water and the recovery (*R*) of AAS by an organic solvent from the aqueous phase with a single extraction and an equal ratio of phase volumes**

| Экстракционная система | Тестостерон | | Оксандролон | |
|---|---|---|---|---|
| | *P* | *R*, % | *P* | *R*, % |
| Диэтиловый эфир–вода | 33 | 97 | 12,1 | 92 |
| Хлористый метилен–вода | 42 | 98 | 23 | 96 |

Полученные данные по распределению ААС в исследованных экстракционных системах свидетельствуют о возможности эффективного извлечения большинства изученных стероидов из воды и водных матриц гексаном. В случае наименее гидрофобных ААС для повышения степени их извлечения можно эффективно использовать эффект высаливания, а также применять более активные растворители, такие как диэтиловый эфир и хлористый метилен.

*Определение анаболических стероидов и их метаболитов в моче спортсменов.* На основании полученных констант распределения разработана методика пробоподготовки для определения ААС и их метаболитов в моче спортсменов.

Данная методика включает в себя отбор аликвоты мочи, добавление фосфатного буферного раствора с pH 6,5 ± 0,1, гидролиз метаболитов при действии фермента β-глюкуронидазы из *E. coli* при температуре 56 °С в течение 70 мин. Затем к раствору добавляют сульфат натрия, тщательно перемешивают и извлекают ААС гексаном. В случае менее гидрофобных АС, таких как оксандролон, для повышения степени извлечения можно использовать более активные органические экстрагенты – хлористый метилен или диэтиловый эфир. При этом экстрагируются ААС и гидрофобные компоненты матрицы, а гидрофильные примеси отделяются. Степень извлечения исследуемых стероидов из водного раствора в соответствии с величинами констант распределения в данных условиях превышает 95 %. Водную фазу отделяют после центрифугирования и замораживания жидким азотом, а органический экстракт выпаривают досуха в токе азота. Дальнейший этап заключается в проведении реакции дериватизации с получением ТМС-производных стероидов. Затем полученный раствор анализируют методом ГХ-МС-МС.

Следует отметить, что использование гексана и высаливания более предпочтительно по сравнению с экстракцией целевых компонентов эфиром и хлористым метиленом без применения высаливания. Это обусловлено наибольшей селективностью гексана и минимальной экстракцией матричных компонентов мочи, которые могут отрицательно влиять на получаемые результаты.

Предложенная методика апробирована на образцах мочи, содержащих изученные ААС и их метаболиты, позволила однозначно идентифицировать исследуемые аналиты, отличается стандартным отклонением 10–15 % и пределом обнаружения ААС и их метаболитов около 10 нг/мл мочи.

**Заключение.** Установлено, что большинство исследованных анаболических стероидов эффективно экстрагируется из водных сред, в том числе мочи, гексаном. Для повышения степени извлечения ААС, особенно менее гидрофобных, таких как оксандролон, целесообразно применять высаливание сульфатом натрия или аммония и использовать более активные органические экстрагенты – хлористый метилен или диэтиловый эфир.

На основе полученных данных разработана усовершенствованная методика пробоподготовки для определения ААС и их метаболитов в моче спортсменов, основанная на гидролизе метаболитов при действии фермента β-глюкуронидазы из *E. coli*, экстракционном извлечении анаболических стероидов из анализируемого образца мочи гексаном в присутствии сульфата натрия, выпаривании органического экстракта досуха и силилировании перед анализом методом

ГХ-МС-МС. Апробация разработанной методики на образцах мочи, содержащих изученные ААС, показала возможность ее применения на аналитическом этапе допинг-контроля на содержание анаболических стероидов и их метаболитов. Методика характеризуется стандартным отклонением 10–15 % и пределом обнаружения АС и их метаболитов около 10 нг/мл мочи.

## Список использованных источников


1. Рожкова, Е. И. Анаболические стероиды как допинги в спорте / Е. И. Рожкова, Р. З. Сейфулла // Казан. мед. журн. – 2009. – Т. 90, № 4. – С. 601–604.
2. Грундинг, П. Анаболические стероиды / П. Грундинг, М. Бахманн. – М.: Спорт, 1994. – 92 с.
3. Фармакология спорта / Н. А. Горчакова [и др.]; под общ. ред. С. А. Олейника, Л. М. Гуниной, Р. Д. Сейфуллы. – К.: Олимп. лит., 2010. – 640 с.
4. Kuhn, C. M. Anabolic steroids / C. M. Kuhn // Recent Progress in Hormone Research. – 2002. – Vol. 57, № 1. – P. 411–434. https://doi.org/10.1210/rp.57.1.411
5. Kicman, A. T. Anabolic steroids in sport: biochemical, clinical and analytical perspectives / A. T. Kicman, D. B. Gower // Ann. Clin. Biochem. – 2003. – Vol. 40, № 4. – P. 321–356. https://doi.org/10.1258/000456303766476977
6. Bahrke, M. S. Abuse of anabolic androgenic steroids and related substances in sport and exercise / M. S. Bahrke, C. E. Yesalis // Curr. Opin. Pharmacol. – 2004. – Vol. 4. – P. 614–620. https://doi.org/10.1016/j.coph.2004.05.006
7. Determination of reference intervals for urinary steroid profiling using a newly validated GC-MS/MS method / W. de Jong [et al.] // Clin. Chem. Lab. Med. (CCLM). – 2018. – Vol 56, iss. 1. – P. 103–112. https://doi.org/10.1515/cclm-2016-1072
8. Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) remains a pre-eminent discovery tool in clinical steroid investigations even in the era of fast liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) / N. Krone [et al.] // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. – 2010. –Vol. 121, Iss. 3–5. – P. 496–504. https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2010.04.010
9. Doping control analysis of anabolic steroids in equine urine by gas chromatography-tandem mass spectrometry / A. S. Y. Wong [et al.] // Drug Test. Analysis. – 2017. – Vol. 9, № 9. – P. 1320–1327. https://doi.org/10.1002/dta.2090
10. Determination of nandrolone metabolites in human urine: comparison between liquid chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry / F. Buiarelli [et. al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2010. – Vol. 24, № 13. – P. 1881–1894. https://doi.org/10.1002/rcm.4583
11. Determination of four anabolic steroid metabolites by gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization and tandem mass spectrometry / M. H. Choi [et al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 1998. – Vol. 12, № 22. – P. 1749–1755. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0231(19981130)12:22<1749::aid-rcm395>3.0.co;2-s
12. A Method for Determination of One Hundred Endogenous Steroids in Human Serum by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry / M. Hill [et al.] // Physiol. Res. – 2019. – Vol. 68. – P. 179–207. https://doi.org/10.33549/physiolres.934124
13. Shackleton, C. GC/MS in Recent Years Has Defined the Normal and Clinically Disordered Steroidome: Will It Soon Be Surpassed by LC/Tandem MS in This Role? / C. Shackleton, O. J. Pozo, J. Marcos // Journal of the Endocrine Society. – 2018. – Vol. 2, iss. 8. – P. 974–996. https://doi.org/10.1210/js.2018-00135
14. Hydrolysis of conjugated steroids by the combined use of beta-glucuronidase preparations from helix pomatia and ampullaria: determination of urinary cortisol and its metabolites / H. Shibasaki [et al.] // Steroids. – 2001. – Vol. 66, iss. 11. – P. 795–801. https://doi.org/10.1016/s0039-128x(01)00118-0
15. Catlin, D. H. Detection of norbolethone, an anabolic steroid never marketed, in athletes' urine / D. H. Catlin, B. D. Ahrens, Y. Kucherova // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2002. – Vol. 16, iss. 13. – P. 1273–1275. https://doi.org/10.1002/rcm.722
16. Tetrahydrogestrinone: discovery, synthesis, and detection in urine / D. H. Catlin [et al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2004. – Vol. 18, № 12. – P. 1245–1249. https://doi.org/10.1002/rcm.1495
17. Another designer steroid: discovery, synthesis, and detection of 'madol' in urine / M. H. Sekera [et al.] // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2005. – Vol. 19, iss. 6. – P. 781–784. https://doi.org/10.1002/rcm.1858
18. Schemes of metabolic patterns of anabolic androgenic steroids for the estimation of metabolites of designer steroids in human urine / A. G. Fragkaki [et al.] // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. – 2009. – Vol. 115, iss. 1–2. – P. 44–61. https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2009.02.016
19. New Insights into the Metabolism of Methyltestosterone and Metandienone: Detection of Novel A-Ring Reduced Metabolites / S. Loke [et al.] // Molecules. – 2021. – Vol. 26, iss. 5. – P. 1354. https://doi.org/10.3390/molecules26051354
20. Schänzer, W. Metabolism of anabolic androgenic steroids / W. Schänzer // Clin. Chem. – 1996. – Vol. 42, № 7. – P. 1001–1020. https://doi.org/10.1093/clinchem/42.7.1001
21. Segura, J. Derivatization procedures for gas chromatographic–mass spectrometric determination of xenobiotics in biological samples, with special attention to drugs of abuse and doping agents / J. Segura, R. Ventura, C. Jurabo // J. Chromatogr. B. – 1998. – Vol. 713, iss. 1. – P. 61–90. https://doi.org/10.1016/s0378-4347(98)00089-9
22. McDonald, J. G. Steroid profiling by gas chromatography-mass spectrometry and high performance liquid chromatography-mass spectrometry for adrenal diseases / J. G. McDonald, S. Matthew, R. J. Auchus // Horm Cancer. – 2011. – Vol. 2, № 6. – P. 324–332. https://doi.org/10.1007/s12672-011-0099-x
23. Graf, V. Hydrolysis of steroid glucuronides with ß-glucuronidase preparations from bovine liver, Helix pomatia and E. coli / V. Graf, E. Furuya, O. Nishikaze // Clin. Chem. – 1977. – Vol. 23, iss. 3. – P. 532–535. https://doi.org/10.1093/clinchem/23.3.532

## References

1. Rozhkova E. I., Seyfulla R. Z., Ordzhonikidze G. Z., Panyushkin V. V., Kuznetsov Yu. M. *Anabolic steroids as doping in sports*. *Kazanskii meditsinskii zhurnal = Kazan medical journal,* 2009, vol. 90, no. 4, pp. 601–604 (in Russian).

2. Grunding P., Bachmann M. *Anabolic steroids*. Moscow: Sport Publ., 1994. 92 p. (in Russian).

3. Gorchakova N. A., Gudivok Ya. S., Gunina L. M. [et al.]. *Pharmacology of sports*; Ed. by S. A. Oleinik, L. M. Gunina, R. D. Seifulli. Kiev, Olimpiiskaya literature Publ., 2010. 640 p. (in Russian).

4. Kuhn C. M. Anabolic steroids. *Recent Progress in Hormone Research*, 2002, vol. 57, no. 1, pp. 411–434. https://doi.org/10.1210/rp.57.1.411

5. Kicman A. T., Gower D. B. Anabolic steroids in sport: biochemical, clinical and analytical perspectives. *Annals of Clinical Biochemistry*, 2003, vol. 40, no. 4, pp. 321–356. https://doi.org/10.1258/000456303766476977

6. Bahrke M. S., Yesalis C. E. Abuse of anabolic androgenic steroids and related substances in sport and exercise. *Current Opinion in Pharmacology*, 2004, vol. 4, pp. 614–620. https://doi.org/10.1016/j.coph.2004.05.006

7. de Jong W., Buitenwerf E., Pranger A., Riphagen I., Wolffenbuttel B., Kerstens M., Kema I. Determination of reference intervals for urinary steroid profiling using a newly validated GC-MS/MS method. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine* (CCLM), 2018, vol. 56, iss. 1, pp. 103–112. https://doi.org/10.1515/cclm-2016-1072

8. Krone N., Hughes B. A., Lavery G. G., Stewart P. M., Arlt W., Shackleton C. H. L. Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) remains a pre-eminent discovery tool in clinical steroid investigations even in the era of fast liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2010, vol. 121, iss. 3–5, pp. 496–504. https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2010.04.010

9. Wong A. S. Y., Leung G. N. W., Leung D. K. K., Wan T. S. M. Doping control analysis of anabolic steroids in equine urine by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Drug Testing and Analysis*, 2017, vol. 9, iss. 9, pp. 1320–1327. https://doi.org/10.1002/dta.2090

10. Buiarelli F., Giannetti L., Jasionowska R., Cruciani C., Neri B. Determination of nandrolone metabolites in human urine: comparison between liquid chromatography/tandem mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2010, vol. 24, no. 13, pp. 1881–1894. https://doi.org/10.1002/rcm.4583

11. Choi M. H., Chung B. C., Kim M., Choi J., Kim Y. Determination of four anabolic steroid metabolites by gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization and tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1998, vol. 12, no. 2, pp. 1749–1755. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0231(19981130)12:22<1749::aid-rcm395>3.0.co;2-s

12. Hill M., Hána V. Jr., Velíková M., Pařízek A., Kolátorová L., Vítků J., et al. A Method for Determination of One Hundred Endogenous Steroids in Human Serum by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Physiological Research*, 2019, vol. 68, pp. 179–207. https://doi.org/10.33549/physiolres.934124

13. Shackleton C., Pozo O. J., Marcos J. GC/MS in Recent Years Has Defined the Normal and Clinically Disordered Steroidome: Will It Soon Be Surpassed by LC/Tandem MS in This Role. *Journal of the Endocrine Society*, 2018, vol. 2, iss. 8, pp. 974–996. https://doi.org/10.1210/js.2018-00135

14. Shibasaki H., Tanabe C., Furuta T., Kasuya Y. Hydrolysis of conjugated steroids by the combined use of beta-glucuronidase preparations from helix pomatia and ampullaria: determination of urinary cortisol and its metabolites. *Steroids*, 2001, vol. 66, no. 11, pp. 795–801. https://doi.org/10.1016/s0039-128x(01)00118-0

15. Catlin D. H., Ahrens B. D., Kucherova Y. Detection of norbolethone, an anabolic steroid never marketed, in athletes' urine. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002, vol. 16, iss. 13, pp. 1273–1275. https://doi.org/10.1002/rcm.722

16. Catlin D. H., Sekera M. H., Ahrens B. D., Starcevic B., Chang Y.-C., Hatton C. K. Tetrahydrogestrinone: discovery, synthesis, and detection in urine. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, vol. 18, no. 12, pp. 1245–1249. https://doi.org/10.1002/rcm.1495

17. Sekera M. H., Ahrens B. D., Chang Y.-C., Starcevic B., Georgakopoulos C., Catlin D. H. Another designer steroid: discovery, synthesis, and detection of 'madol' in urine. *Rapid Communications in Mass Spectrometry,* 2005, vol. 19, iss. 6, pp. 781–784. https://doi.org/10.1002/rcm.1858

18. Fragkaki A. G., Angelis Y. S., Tsantili-Kakoulidou A., Koupparis M., Georgakopoulos C. Schemes of metabolic patterns of anabolic androgenic steroids for the estimation of metabolites of designer steroids in human urine. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2009, vol. 115, iss. 1–2, pp. 44–61. https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2009.02.016

19. Loke S., Liu L., Wenzel M., Scheffler H., Iannone M., de la Torre X., et al. New Insights into the Metabolism of Methyltestosterone and Metandienone: Detection of Novel A-Ring Reduced Metabolites. *Molecules*, 2021, vol. 26, iss. 5, pp. 1354. https://doi.org/10.3390/molecules26051354

20. Schanzer W. Metabolism of anabolic androgenic steroids. *Clinical Chemistry,* 1996, vol. 42, no. 7, pp. 1001–1020. https://doi.org/10.1093/clinchem/42.7.1001

21. Segura J., Ventura R., Jurabo C. Derivatization procedures for gas chromatographic–mass spectrometric determination of xenobiotics in biological samples, with special attention to drugs of abuse and doping agents. *Journal of Chromatography B*, 1998, vol. 713, iss. 1, pp. 61–90. https://doi.org/10.1016/s0378-4347(98)00089-9

22. McDonald J. G., Matthew S., Auchus R. J. Steroid profiling by gas chromatography-mass spectrometry and high performance liquid chromatography-mass spectrometry for adrenal diseases. *Hormones and Cancer*, 2011, vol. 2, no. 6, pp. 324–332. https://doi.org/10.1007/s12672-011-0099-x

23. Graef V., Furuya E., Nishikaze O. Hydrolysis of steroid glucuronides with beta-glucuronidase preparations from bovine liver, Helix pomatia, and E. coli. Clinical Chemistry, 1977, vol. 23, no. 3, pp. 53–535. https://doi.org/10.1093/clinchem/23.3.532

## Информация об авторах

*Лещев Сергей Михайлович* – доктор химических наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5378-1718

*Походня Юрий Георгиевич* – кандидат биологических наук, директор. Национальная антидопинговая лаборатория (аг. Лесной, 31, 223040, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: director@antidoping.by, https://orcid.org/0000-0002-7972-7784

*Чеховская Ольга Николаевна* – ведущий химик. Национальная антидопинговая лаборатория (аг. Лесной, 31, 223040, Минская область, Республика Беларусь). E-mail: testing@antidoping.by, https://orcid.org/0000-0002-8293-5840

*Агабалаев Александр Андреевич* – кандидат химических наук, заместитель заведующего лабораторией. Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении (пр-т Дзержинского, 83/15, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexandrmailbox@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0003-3201-3511

*Заяц Михаил Федорович* – доктор химических наук, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhail_zayats@tut.by, https://orcid.org/0000-0002-8400-6359

## Information about the authors

*Leschev Sergey M.* – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-5378-1718

*Pakhadnia Yury G.* – Ph. D. (Biology), Director. National Anti-Doping Laboratory (31, Liasny, 223040, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: director@antidoping.by, https://orcid.org/0000-0002-7972-7784

*Tchekhovskaya N. Olga* – Leading Chemist. National Anti-Doping Laboratory (31, Liasny, 223040, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: testing@antidoping.by, https://orcid.org/0000-0002-8293-5840

*Ahabalayeu Aliaksandr A.* – Ph. D. (Chemistry). Deputy Head of the Laboratory. Center for Examinations and Tests in Health Service (83/15, Dzerzhinsky Ave., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexandrmailbox@inbox.ru, https://orcid.org/0000-0003-3201-3511

*Zayats Mikhail F.* – D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhail_zayats@tut.by, https://orcid.org/0000-0002-8400-6359

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

## *АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ*
## *ORGANIC CHEMISTRY*

УДК 574:539.1.04
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-312-317

Поступила в редакцию 21.12.2022
Received 21.12.2022

**Е. А. Дикусар[1], А. Л. Пушкарчук[1], Т. В. Безъязычная[1], Е. А. Акишина[1], Е. Г. Косандрович[1], А. Г. Солдатов[2], С. А. Кутень[3], С. Г. Стёпин[4], А. П. Низовцев[5], С. Я. Килин[5], В. А. Кульчицкий[6], В. И. Поткин[1]**

*[1]Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
*[2]Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
*[3]Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
*[4]Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь*
*[5]Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
*[6]Институт физиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск Беларусь*

# ТЕТРАЭЙКОЗАГИДРОКСИФУЛЛЕРЕН $C_{60}(OH)_{24}$: ОПТИМИЗИРОВАННЫЙ ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

**Аннотация.** Тетраэйкозагидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24}$ обладает широким спектром уникальных и целительных свойств, позволяющих с успехом использовать его в целом ряде отраслей народного хозяйства. Внимание к этому соединению обусловлено его чрезвычайно высоким биологическим потенциалом, проявляющимся в потенцирующем действии химиопрепаратов против злокачественных новообразований (в частности, при совместном применении с препаратом цисплатин), а также в качестве агента доставки радиоактивных изотопов в радиационной медицине. Представлена легко масштабируемая методика синтеза и очистки тетраэйкозагидроксифуллерена $C_{60}(OH)_{24}$ путем каталитического бромирования фуллерена $C_{60}$ в среде жидкого брома в присутствии металлического железа. Разработана технология очистки целевого продукта с использованием ионообменных смол АВ-17-8 и ТОКЕМ-100.

**Ключевые слова:** фуллерен, тетраэйкозагидроксифуллерен, тетраэйкоза бромфуллерен, цисплатин, потенцирующее действие

**Для цитирования.** Тетраэйкозагидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24}$: оптимизированный препаративный синтез, свойства и примеры применения / Е. А. Дикусар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 312–317. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-312-317

**E. A. Dikusar[1], A. L. Pushkarchuk[1], T. V. Bezyazychnaya[1], E. A. Akishina[1], E. G. Kasandrovich[1], A. G. Soldatov[2], S. A. Kuten[3], S. G. Stepin[4], A. P. Nizovtsev[5], S. Ya. Kilin[5], V. A. Kulchitsky[6], V. I. Potkin[1]**

*[1]Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
*[2]Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
*[3]Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus*
*[4]Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Vitebsk, Belarus*
*[5]B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
*[6]Institute of Physiology of theNational Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

# TETRAEICOSAHYDROXYFULLERENE $C_{60}(OH)_{24}$: OPTIMIZED PREPARATIVE SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATIONS

**Abstract.** Tetraeicosahydroxyfullerene $C_{60}(OH)_{24}$ has a wide range of unique and useful properties that allow it to be successfully used in a number of sectors of the national economy. Interest in this compound is due to its extremely high biological potential, which manifests itself in a potentiating effect against malignant neoplasms (when used together with

cisplatin) and as an agent for the delivery of radioactive isotopes in radiation medicine. This paper presents a convenient and easily scalable procedure for the synthesis and purification of $C_{60}(OH)_{24}$ tetraeicosahydroxyfullerene by catalytic bromination of $C_{60}$ fullerene in liquid bromine in the presence of metallic iron. The technology of purification of the target product using ion exchange resins AB-17-8 and TOKEM-100 has been developed.

**Keywords:** fullerene, tetraeicosahydroxyfullerene, tetraeicosa bromofullerene, cisplatin, potentiating action

**For citation.** Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Akishina E. A., Kasandrovich E. G., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Kulchitsky V. A., Potkin V. I. Tetraeicosahydroxyfullerene $C_{60}(OH)_{24}$: optimized preparative synthesis, properties and applica-tions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 312–317 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-312-317

Тетраэйкозагидроксифуллерен $C_{60}(OH)_{24}$ **3** обладает широким спектром уникальных и полезных свойств, позволяющих с успехом его использовать в некоторых отраслях народного хозяйства (для адресной доставки лекарственных препаратов в клетки-мишени, в биологии, медицине и сельском хозяйстве) [1−6]. Интерес к этому соединению обусловлен его чрезвычайно высоким биологическим потенциалом, проявляющимся в потенцирующем действии против злокачественных новообразований (при совместном применении с препаратом цисплатин) [7] и в качестве агента доставки радиоактивных изотопов в радиационной медицине [8–10].

В настоящей работе представлена удобная и легко масштабируемая методика синтеза и очистки тетраэйкозагидроксифуллерена $C_{60}(OH)_{24}$ **3** путем каталитического бромирования фуллерена $C_{60}$ **1** в среде жидкого брома в присутствии металлического железа. Полученный тетраэйкозабромфуллерен $C_{60}Br_{24}$ **2** был подвергнут гидролизу 0,1 М раствором едкого натра, в результате чего был получен разбавленный водный раствор целевого соединения **3**, содержащий NaBr и NaOH:

$$\underset{\mathbf{1}}{C_{60}} \xrightarrow[Fe]{Br_2} \underset{\mathbf{2}}{C_{60}Br_{24}} \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \underset{\mathbf{3}}{C_{60}(OH)_{24}}$$

Очистка **3** от неорганических примесей проводилась путем пропускания водного раствора через две колонки, заполненные сильноосновным анионитом АВ-17 в $OH^-$-форме и сильнокислым катионитом ТОКЕМ-100 в $H^+$-форме (рис. 1). Полученный после пропускания через ионообменные смолы деионизированный водный раствор **3** был сконцентрирован путем отгонки воды при




Рис. 1. Очистка тетраэйкозагидроксифуллерена $C_{60}(OH)_{24}$ **3** от неорганических примесей путем пропускания водного раствора через колонки, заполненные анионитом АВ-17 в $OH^-$-форме (*1*) и катионитом ТОКЕМ-100 в $H^+$-форме (*2*)

Fig. 1. Purification of tetraeicosahydroxyfullerene $C_{60}(OH)_{24}$ **3** from inorganic impurities by passing an aqueous solution through columns filled with AV-17 anion exchanger in the $OH^-$ form (*1*) and TOKEM-100 cation exchanger in the $H^+$ form (*2*)

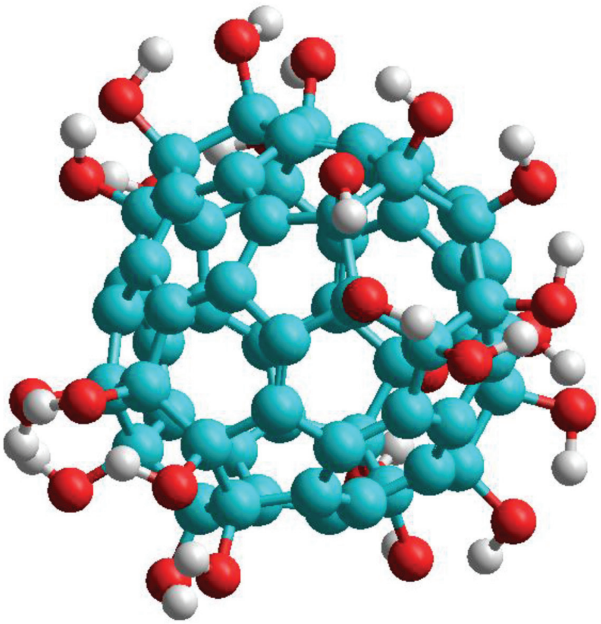


Рис. 2. Строение тетраэйкозагидроксифуллерена $C_{60}(OH)_{24}$ **3** [11]

Fig. 2. Structure of of tetraeicosahydroxyfullerene $C_{60}(OH)_{24}$ **3** [11]

атмосферном давлении в условиях защиты от воздействия света. Целевой тетраэйкозагидроксифуллерен **3** в индивидуальном состоянии был получен методом лиофильной сушки в вакууме.

Наиболее вероятным и термодинамически выгодным строением соединения **3** является симметричное тетраэдрическое пространственное расположение [4 × $C_6(OH)_6$]-групп (рис. 2).

**Экспериментальная часть.** ИК-спектр записан на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nikolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Элементный анализ выполняли на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube V1.9.7. Определение остаточного содержания Na и Br проводили на атомно-эмиссионном спектрометре на индуктивно-связанной плазме Vista-PRO. Лиофильную сушку выполняли на приборе LYOQUEST-85 Telsar Technologies, S.L. Фуллерен $C_{60}$ с чистотой 99,5 % использовали компании ЗАО «ИЛИП» (Санкт-Петербург, Россия). Реагенты бром, вода, метанол, железо в виде фольги (толщиной 0,1 мм) имели чистоту 99,9 %. Жидкие реагенты подвергали двойной фракционной перегонке. Использовали сильноосновный стиролдивинилбензольный анионит АВ-17-8 в Cl-форме (ПО «ТОКЕМ», ГОСТ 20301-74) и стиролдивинилбензольный сульфокатионит в $H^+$-форме ТОКЕМ-100 (ПО «ТОКЕМ», ТУ 2227-023-72285630-2011).

**Тетраэйкозабромфуллерен 2.** Суспензию 2,0 г (2,77531 ммоль) фуллерена $C_{60}$ **1** в 50 мл (1,0 моль) жидкого брома в присутствии 3,0 г (53,7 ммоль) железной фольги толщиной 0,1 мм помещали в круглодонную герметично закрытую пробкой колбу на 5 суток в защищенном от света месте при 25 °C, периодически перемешивая путем осторожного встряхивания. Целевой продукт отфильтровывали на плотном стеклянном фильтре Шотта S5 (с отверстиями диаметром 1,0−1,5 мкм) после испарения остаточного количества брома (избыток брома может быть использован повторно после перегонки), осадок **2** и непрореагировавшая железная фольга 20 раз по 20 мл при тщательном перемешивании промывались метанолом. Полученный светло-желтый пылевидный продукт **2** сушился на воздухе при 25 °C 2 суток в защищенном от света месте. Вес продукта составил 7,2 г (выход 98,3 %). Найдено, %: C 27,20; Br 72,88. $C_{60}Br_{24}$. Вычислено, %: C 27,31; Br 72,69. *M* 2 638,34.

**Тетраэйкозагидроксифуллерен 3.** Суспензию 6,0 г (2,27420 ммоль) тетраэйкозабромфуллерена **2** в 1 л 0,1 *M* водного раствора NaOH перемешивали на магнитной мешалке 2 суток в защищенном от света месте при 25 °C. Полученный черно-коричневый раствор пропускали через две колонки, заполненные: 130 г сильноосновного анионита АВ-17-8 в $Cl^-$-форме (перед работой

анионит был переведен в $OH^-$-форму обработкой водным раствором ~1 М NaOH в динамичном режиме с последующей отмывкой ионита от реагентов дистиллированной водой) и 130 г сильнокислотного сульфостирольного катионита ТОКЕМ-100 в $H^+$-форме. Предполагалось, что емкость ионообменных смол будет использована не более чем на 50 %, поэтому они были взяты в большом избытке (~2,5 раза). Пропускание очищаемого от ионов $Na^+$, $Br^-$ и $OH^-$ раствора **3** (см. рис. 1) проводилось вначале через колонку с анионитом (*1*), а затем – с катионитом (*2*), что было необходимо для предотвращения загрязнения фильтрата аминами, а также недопущения образования HBr. Полученный после пропускания через ионообменные смолы деионизированный водный раствор **3** был сконцентрирован путем отгонки воды при атмосферном давлении в условиях защиты от воздействия света. Целевой тетраэйкозагидроксифуллерен **3** в индивидуальном состоянии был получен методом лиофильной сушки в вакууме. Вес продукта – 2,0 г (выход – 77,9 %). ИК- спектр, ν, $см^{-1}$: 3 409 (OH), 2 956, 2 921, 2 853, 1 713 (C=C), 1 624 (C=C), 1 372, 1 342, 1 320, 1 168, 1 058 (C–O), 1038 (C–O), 526, 469. Найдено, %: C 64,07; H 2,20. $C_{60}H_{24}O_{24}$. Вычислено, %: C 63,84, H 2,14. *M* 1 128,82. Содержание ионов $Na^+$ и $Br^-$, определенное методом атомно-эмиссионной спектрометрии на индуктивно-связанной плазме, не превышало $10^{-4}$ %.

**Выводы.** Разработана удобная, легко масштабируемая методика синтеза и очистки тетраэйкозагидроксифуллерена с использованием достаточно доступного и относительно дешевого сырья (фуллерена $C_{60}$) и вспомогательных материалов (ионообменных смол АВ-17-8 и ТОКЕМ-100). Целевой продукт имеет чистоту около 99,99 % и по своим характеристикам превосходит коммерчески доступные образцы.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция 2025».

**Acknowledgements.** This work has been performed with the financial support of SSRP “Convergence 2025”.

## Список использованных источников

1. Противоопухолевая активность производных фуллерена и возможности их использования для адресной доставки лекарств / М. А. Орлова [и др.] // Онкогематология. – 2013. − № 2. – С. 83−89.

2. Тетракозагидроксибакминстерфуллеренол – реагент будущего / Е. А. Дикусар [и др.] // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: XXXI Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2018», 2–4 окт. 2018 г., Минск, Беларусь: тез. докл. – Минск: Беларуская навука, 2018. – С. 22.

3. Пиотровский, Л. Б. Фуллерены в биологии / Л. Б. Пиотровский, О. И. Киселев. – СПб.: Росток, 2006. – 335 с.

4. Đorđević, A. Fullerenol: A new nanopharmaceutic? / A. Đorđević, G. Bogdanović // Archive of Oncology. – 2008. – Vol. 16, iss. 3–4. – P. 42–45. https://doi.org/10.2298/AOO0804042D

5. Производные фуллерена стимулируют продукционный процесс, рост и устойчивость к окислительному стрессу у растений пшеницы и ячменя / Г. Г. Панова [и др.] // Сельскохоз. биология. – 2018. – Т. 53, вып. 1. – С. 38–49. https://doi.org/10.15389/agrobiology.2018.1.38rus

6. Semenov, K. N. Fullerenol synthesis and identification. Properties of fullerenol water solutions / K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. A. Keskinov // J. Chem. Eng. Data. – 2011. – Vol. 56, iss. 2. – P. 230–239. https://doi.org/10.1021/je100755v

7. DFT Study of the Biological Activity of Fullerenol – Cisplatin Conjugate as an Antitumor Therapy Agent / A. Pushkarchuk [et al.] // J. Biomed. Res. Environ. Sci. – 2023. – Vol. 4, iss. 2. – P. 179–183. https://doi.org/10.37871/jbres1661

8. Квантово-химическое моделирование кортизон-фуллереноловых агентов терапии онкологических заболеваний / Е. А. Дикусар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 400–407. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-400-407

9. Перспективы создания радонсодержащих агентов радионуклидной терапии / Е. А. Дикусар [и др.] // Вестн. фармации. – 2021. – № 3 (93). – С. 64–72. https://doi.org/10.52540/2074-9457.2021.3.64

10. Квантово-химическое моделирование доксорубицин-фуллереноловых агентов терапии онкологических заболеваний / Е. А. Дикусар [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 4. – С. 369–378. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-4-369-378

11. Теоретическое и экспериментальное исследование молекул и ионов фуллеренола $C_{60}(OH)_{24-n}(OL)_n$ и $C_{60}(OH)_{24-n}(OL)_nL^+$, последовательно замещенных атомами щелочных металлов L (n = 1−24) / О. П. Чаркин [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, вып. 4. – С. 623–633.

## References

1. Orlova M.A., Trofimova T.P., Orlov A.P., Shatalov O.A., Napolov Yu.K., Svistunov A.A., Chekhonin V.P. Antitumor activity of fullerene derivatives and their possible use for target drug delivery. *Onkogematologija = Oncohematology*, 2013, no. 2, pp. 83−92. https://doi.org/10.17650/1818-8346-2013-8-2-83-92 (in Russian).

2. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Kasandrovich E. G., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya. Tetracosehydroxybuckminsterfullerenol is a reagent of the future. Chemical reagents, reagents and processes of small-scale chemistry. – Abstracts of the XXXI International scientific and technical conference "React-2018". – October 2–4, 2018, Minsk, Belarus. Minsk: Belarusian Science, 2018, p. 22 (in Russian).

3. Piotrovskiy L. B., Kiselev O. I. *Fullerenes in biology*. St. Petersburg, Rostock, 2006. 335 p. (in Russian).

4. Đorđević A., Bogdanović G. Fullerenol: A new nanopharmaceutic? *Archive of Oncology*, 2008, vol. 16, no. 3–4, pp. 42–45. https://doi.org/10.2298/AOO0804042D

5. Panova G. G., Kanash E. V., Semenov K. N., Charykov N. A., Khomyakov Yu. V., Anikina L. M., Artem'eva A. M., Kornyukhin D. L., Vertebnyi V. E., Sinyavina N. G., Udalova O. R., Kulenova N. A., Blokhina S. Yu. Fullerene derivatives stimulate the production process, growth and resistance to oxidative stress in wheat and barley plants. *Sel'skohozjajstvennaja biologija = Agricultural Biology*, 2018, vol. 53, no. 1, pp. 38–49. doi: 10.15389/agrobiology.2018.1.38rus (in Russian).

6. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. Fullerenol synthesis and identification. Properties of fullerenol water solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2011, vol. 56, nn. 2, pp. 230–239. doi: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je100755v

7. Pushkarchuk A., Bezyazychnaya T., Potkin V., Dikusar E., Soldatov A., Kilin S., Nizovtsev A., Kuten S., Ermak D., Pushkarchuk V., Zhou H., Kulchitsky V. DFT Study of the Biological Activity of Fullerenol – Cisplatin Conjugate as an Antitumor Therapy Agent. *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*, 2023, vol. 4, no. 2, pp. 179–183. doi: 10.37871/jbres1661

8. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Akishina E. A., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Potkin V. I. Quantum-chemical modeling of cortisone-fullerenol agents of cancer therapy. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 400–407 (doi: https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-400-407 (in Russian).

9. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Akishina E. A., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Babichev L. F., Potkin V. I. Prospects for creating radon containing agents in radionuclide therapy. *Vestnik farmacii = Pharmacy bulletin*, 2021, no. 3 (93), pp. 64–72 (in Russian).

10. Dikusar E. A., Pushkarchuk A. L., Bezyazychnaya T. V., Akishina E. A., Soldatov A. G., Kuten S. A., Stepin S. G., Nizovtsev A. P., Kilin S. Ya., Kulchitsky V. A., Potkin V. I. Quantum-chemical modeling of doxorubicino-fullerenol agents of cancer therapy. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 369–378 (in Russian).

11. Charkin O. P., Klimenko N. M., Wang Y.-S., Wang C.-C., Chen C.-H., Lin S. H. Theoretical and experimental study of fullerenol molecules and ions $C_{60}(OH)_{24-N}$ $(OL)_N$ and $C_{60}(OH)_{24-N}(OL)_N$ $L^+$ successively substituted by alkali metal atoms l (N = 1-24). *Zhurnal neorganicheskoj himii = Russian journal of inorganic chemistry*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 623–633 (in Russian).

## Информация об авторах

*Дикусар Евгений Анатольевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

*Пушкарчук Александр Леонидович* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexp51@bk.ru

*Безъязычная Татьяна Владимировна* – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by

*Акишина Екатерина Александровна* – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

*Косандрович Евгений Генрихович* – доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

*Солдатов Андрей Геннадьевич* – заведующий лабораторией. Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreisoldatov@mail.ru.

## Information about the authors

*Dikusar Evgenij A.* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

*Pushkarchuk Alexander L.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexp51@bk.ru

*Bezyazychnaya Tatsiana V.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvant@ifoch.bas-net.by

*Akishina Ekaterina A.* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

*Kasandrovich Evgenij G.* – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

*Soldatov Andrei G.* – Head of the Laboratory. Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreisoldatov@mail.ru

*Кутень Семен Адамович* – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией. Институт ядерных проблем БГУ (ул. Бобруйская, 11, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kut@inp.bsu.by

*Стёпин Святослав Генрихович* – кандидат химических наук, доцент. Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет (пр-т Фрунзе, 27, 210023, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: stepins@tut.by

*Низовцев Александр Павлович* – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: apniz@ifanbel.bas-net.by

*Килин Сергей Яковлевич* – академик, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий центром. Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси (Минск, пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь); E-mail: kilin@ifanbel.bas-net.by

*Кульчицкий Владимир Адамович* – академик, доктор медицинских наук, профессор, руководитель центра. Институт физиологии НАН Беларуси (ул. Академическая, 28, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vladi@fizio.bas-net.by

*Поткин Владимир Иванович* – академик, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

*Kutsen Siamion A.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University (11, Bobruiskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kut@inp.bsu.by

*Stepin Svjatoslav G.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor. Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University (17, Frunze Ave., 210023, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: stepins@tut.by

*Nizovtsev Alexander P.* – D. Sc. (Physics and Mathematics), Leading Researcher. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: apniz@ifanbel.bas-net.by

*Kilin Sergei Ya.* – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Center. B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kilin@ifanbel.bas-net.by

*Kulchitsky Vladimir A.* – Academician, D. Sc. (Medicine), Professor, Head of the Center (28, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladi@fizio.bas-net.by

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

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

## *ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ*

## *TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*

УДК 544.431+62-977
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-318-333

Поступила в редакцию 04.04.2023
Received 04.04.2023

**С. В. Василевич, Е. А. Шапорова, С. О. Стойко**

*Белорусская государственная академия авиации, Минск, Беларусь*

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ АВИАЦИОННЫХ МАСЕЛ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**Аннотация.** Обсуждаются результаты кинетического исследования термического разложения авиационных масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 в условиях непрерывного нагрева с постоянной скоростью 5 К/мин до температуры 1 073 К. Для описания механизма реакции и определения макрокинетических параметров применялся интегральный метод. Установлено, что с феноменологической точки зрения усредненная реакция термоконверсии авиамасел в условиях опытов соответствует реакционной модели, описываемой уравнением реакции, ограниченной поверхностью (МС-8П), степенным законом (ТН-98), и модели, описываемой уравнением реакции, ограниченной трехмерной диффузией (ТН-600). При разделении усредненной реакции на две реакции (первая завершается при температуре 550–600 К, вторая – 638–655 К) определено, что первая реакция описывается уравнением реакции 2-го порядка (МС-8П), 1-го порядка (ТН-98) и уравнением реакции одномерной диффузии (ТН-600), а вторая – уравнением реакции 1-го порядка (три типа масла). При этом энергия активации первой реакции составила 99 кДж/моль (МС-8П), 145,6 кДж/моль (ТН-98) и 57,4 кДж/моль (ТН-600), значение предэкспоненциального фактора – 144 241 567 мин$^{-1}$ (МС-8П), 62 161 395 942 мин$^{-1}$ (ТН-98) и 236,16 мин$^{-1}$ (ТН-600). Энергия активации второй реакции равна 160 кДж/моль (МС-8П), 91,6 кДж/моль (ТН-98) и 127,1 кДж/моль (ТН-600), предэкспоненциальный фактор – $8{,}81 \cdot 10^{11}$ мин$^{-1}$ (МС-8П), $1{,}26 \cdot 10^{4}$ мин$^{-1}$ (ТН-98) и $2{,}04 \cdot 10^{8}$ мин$^{-1}$ (ТН-600). Показано, что использование этих значений энергии активации и предэкспоненциального фактора приводит к согласию расчетных значений степени разложения изученных образцов масла с экспериментальными в интервале значений степени разложения от 0 до 1.

**Ключевые слова:** термическая конверсия, авиационное масло, кинетика, механизм реакции, аррениусовские параметры

**Для цитирования.** Василевич, С. В. Исследование кинетики термической конверсии авиационных масел в неизотермических условиях / С. В. Василевич, Е. А. Шапорова, С. О. Стойко // Вес. Нац. акад. Навук Беларусі. Сер. химич. навук. – Т. 59, № 4. – С. 318–333. https:// https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-318-333

**S. V. Vasilevich, E. A. Shaporova, S. O. Stoyko**

*Belarusian State Aviation Academy, Minsk, Belarus*

# STUDY OF THE KINETICS OF AVIATION OILS THERMAL CONVERSION UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

**Abstract.** The paper discusses the results of a kinetic study of the thermal decomposition of MS-8P, TN-98, and TN-600 aviation oils under conditions of continuous heating at a constant rate of 5 K/min to a temperature of 1 073 K. An integral method was used to describe the reaction mechanism and determine the macrokinetic parameters. It has been established that, from a phenomenological point of view, the average reaction of aviation oils conversion under the experimental conditions corresponds to the reaction model described by the surface-limited reaction equation (MS-8P), the power law (TN-98) and the model described by the three-dimensional diffusion-limited reaction equation (TN-600). When dividing the averaged reaction into two reactions (the first is completed at a temperature of 550–600 K, the second at a temperature of 638–655 K), it is determined that the first reaction is described by the reaction equation of the 2nd order (MS-8P), the first order (TN-98) and the reaction equation of one-dimensional diffusion (TN-600), and the second - the reaction equation of the first order (three types

© Василевич С. В., Шапорова Е. А., Стойко С. О., 2023

of oil). The activation energy of the first reaction was 99 kJ/mol (MS-8P), 145.6 kJ/mol (TN-98) and 57.4 kJ/mol (TN-600), the value of the pre-exponential factor was – 144 241 567 $min^{-1}$ (MS-8P), 62 161 395 942 $min^{-1}$ (TN-98) and 236.16 $min^{-1}$ (TN-600). The activation energy of the second reaction is 160 kJ/mol (MS-8P), 91.6 kJ/mol (TN-98) and 127.1 kJ/mol (TN-600), the pre-exponential factor is $8.81 \cdot 10^{11}$ $min^{-1}$ (MS-8P), $1.26 \cdot 10^{4}$ $min^{-1}$ (TN-98) and $2.04 \cdot 10^{8}$ $min^{-1}$ (TN-600). It is shown that the use of these values of the activation energy and the pre-exponential factor leads to agreement between the calculated values of the degree of decomposition of the studied oil samples and the experimental ones in the range of values of the degree of decomposition from 0 to 1.

**Keywords:** thermal conversion, aviation oil, kinetics, reaction mechanism, Arrhenius parameters

**For citation.** Vasilevich S. V., Shaporova E. A., Stoyko S. O. Study of the kinetics of aviation oils thermal conversion under non-isothermal conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 318–333 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-318-333

**Введение.** Авиационные масла – жидкости, применяемые для смазки двигателей и редукторов силовых установок летательных аппаратов [1]. Они работают при разных режимах трения, высоких температурах, нагрузках, скоростях, в контакте с различными конструкционными материалами, в условиях высокой аэрации.

Так, современные газотурбинные двигатели характеризуются жесткими условиями работы: высокие температуры – до 300 °С и выше, большие частоты вращения турбин – 12 000–20 000 $мин^{-1}$. Напряженность работы масла в таких условиях эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) определяется количеством тепла, которое необходимо отвести от поверхностей трения деталей, и при прочих равных условиях характеризуется скоростью прокачивания масла через двигатель [2, 3].

Температура масла на входе в ГТД колеблется от 20 до 50 °С, а на выходе зависит от теплонапряженности двигателя, которая достигает 125 °С при полетах с дозвуковыми скоростями и 200 °С при скорости полета с числом Маха М = 2. Для исключения перегрева узлов трения масло непрерывно подводится к таким элементам двигателя, как подшипники, зубчатые колеса, контактные уплотнители и шлицевые соединения. При этом наиболее высокий уровень тепловыделения наблюдается в подшипниках роторов ГТД, воспринимающих осевую нагрузку [3, 4].

В процессе нагрева масел происходит их термическая конверсия, в результате чего меняются их физико-химические свойства. В этой связи представляется необходимым исследование кинетики термоконверсии масел с целью выяснения механизма их термического превращения, а также влияния температур на скорость конверсии.

Целью данной работы было определение механизма реакции термического разложения авиационного масла, а также макрокинетических параметров (энергия активации и предэкспоненциальный фактор) с применением интегрального метода на примере масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600.

**Описание методики эксперимента.** Экспериментальное исследование разложения авиационных масел при неизотермических условиях выполнялось с использованием термогравиметрического метода при нагреве со скоростью 5 К/мин от комнатной температуры до 1 073 К в атмосфере углекислого газа.

Для проведения исследования разложения горючего материала с определением макрокинетических характеристик процесса конверсии применялась установка для дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) «Thermoscan-2» (USB, ТГА модификация).

В качестве исследуемого материала использовались авиационные масла МС-8П, ТУРБОНИКОЙЛ 98 (ТН-98) и ТУРБОНИКОЙЛ 600 (ТН-600), широко используемые в настоящее время в гражданской авиации Республики Беларусь.

Исследование проводилось следующим образом.

При изучении разложения масла в кювете термогравиметрического прибора помещалась навеска исследуемого вещества (318 мг) и подавался углекислый газ для вытеснения воздуха. Затем устанавливался режим нагрева с постоянной скоростью (5 К/мин) от температуры окружающей среды до 1 073 К. В процессе нагрева аппаратуры непрерывно снимались показания температуры и изменения массы образца через определенные промежутки времени (1,56 с).

Анализ экспериментальных данных термического разложения масла выполнялся на основе степени конверсии:

$$\alpha_m = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0}, \quad (1)$$

где $m_0$ и $m_t$ – масса навеки масла в начальный момент времени и в момент времени $t$ соответственно, г.

На рис. 1 представлены графики изменения степени конверсии масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) при непрерывном нагреве со скоростью 5 К/мин до 1 073 К.

В ходе замеров было снято 4 335 показаний температуры и потери массы масел при их нагреве в атмосфере углекислого газа.

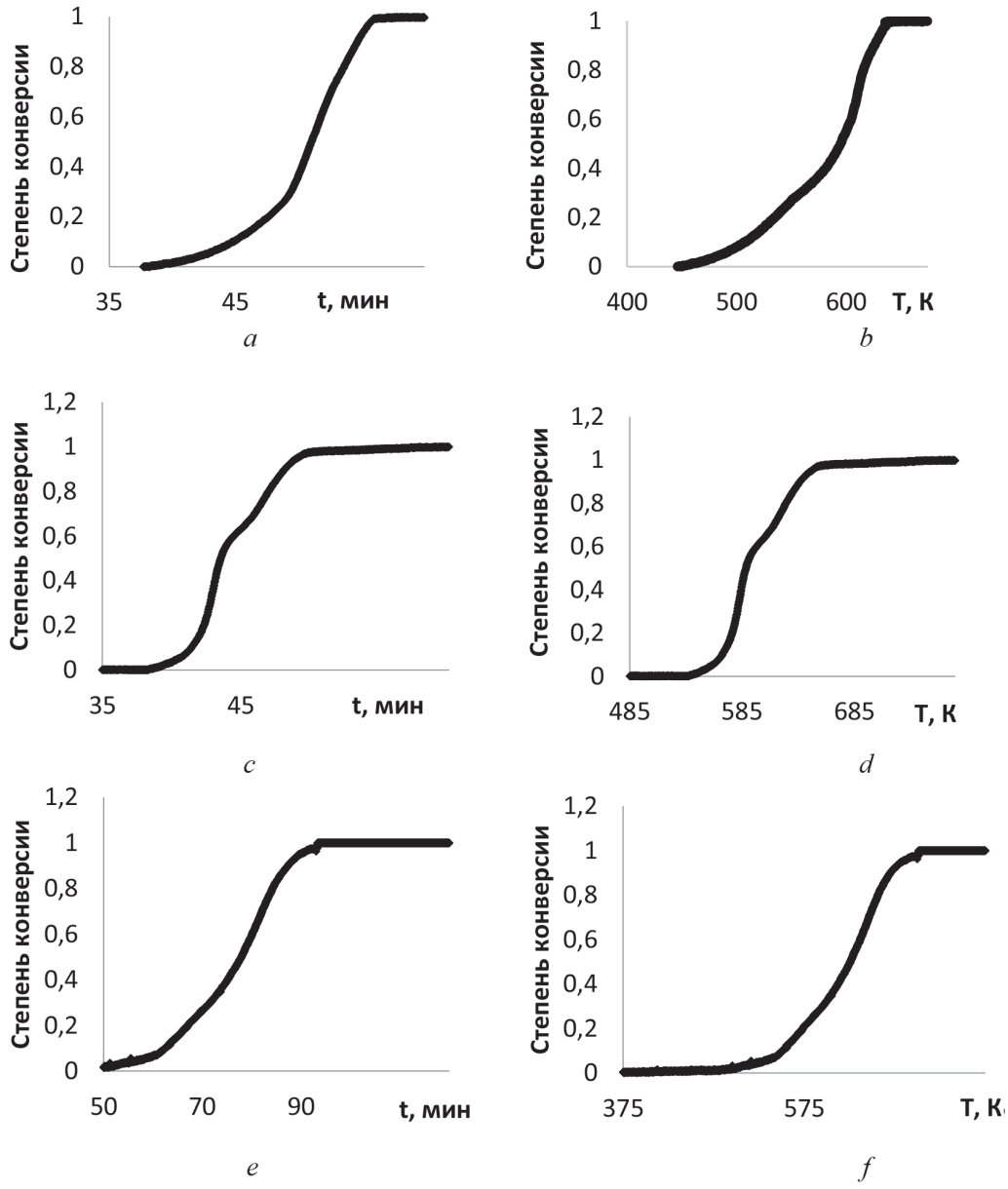



Рис. 1. Зависимость степени разложения масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) от времени и температуры

Fig. 1. Dependence of the degree of decomposition of oils MS-8P (*a*), (*b*), TN-98 (*c*), (*d*) and TN-600 (*e*), (*f*) on time and temperature

Из рис. 1 видно, что заметное разложение масла МС-8П начинается при температуре примерно 425 К, масла ТН-98 – при температуре 475 К, масла ТН-600 – при температуре 505 К. Начиная с этой температуры степень разложения масел изменяется с ростом температуры почти по линейному закону. После достижения температуры примерно 600 К (для всех трех масел) наблюдается заметное изменение скорости разложения образцов. Это видно по наличию перегиба на кривых α – *T* и α – *t*. Вероятно, перегиб характеризует момент изменения механизма реакции либо изменения макрокинетических параметров, что может быть вызвано вовлечением в реакционный процесс более стабильных компонентов масла.

**Описание усредненной реакции.** В связи со сложностью состава масел при рассмотрении усредненной реакции конверсии авиационных масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 анализ кинетики разложения выполнялся на основании предположения, что термическое разложение включает ряд параллельных химических реакций, которые можно заменить некоторой формальной реакцией:

$$\text{Масло} \rightarrow \text{продукты}, k, \tag{2}$$

где *k* – константа скорости реакции термического разложения, мин$^{-1}$.

Такой подход сводит набор параллельных и последовательных реакций, в которых участвуют различные углеводороды, к некоторой единой химической реакции с константой скорости *k* и энергией активации *E*, представляющих эффективное разложение всей группы тяжелых углеводородов.

Указанное предположение позволяет использовать для анализа кинетики разложения масел методы исследования, применяемые в условиях нагрева с постоянной скоростью.

Известно несколько методов анализа разложения материала в условиях нагрева с постоянной скоростью. Среди наиболее известных – метод Киссинджера, Акахиры и Санозе [5, 6], метод Фридмена [7], метод Флинна, Уолла и Озавы [8, 9], метод Коутса и Редферна [10] и метод Криадо [11].

В настоящей работе был использован интегральный метод [12–14], сущность которого заключается в следующем.

Константа скорости реакции термического разложения определяется по выражению:

$$k = \frac{g_i^*(\alpha_m)}{t}, \tag{3}$$

где $g_i^*(\alpha_m)$ – значение интегральной функции, рассчитанное по экспериментальному значению степени разложения; *t* – время реакции, мин.

В табл. 1 представлены интегральные функции *g*(α), соответствующие различным механизмам разложения исследуемого материала [5–20].

Для каждой модели реакции строится график зависимости логарифма константы скорости от величины обратной температуры (*Ln(k) = f(1 / T)*). График, характеризуемый наилучшей линейной аппроксимацией, соответствует модели реакции, наиболее адекватно описывающей механизм конверсии. Значения энергии активации и предэкспоненты определяются из уравнения аппроксимации:

$$y = -a \cdot x + b,$$

где *y* и *x* – переменные величины; *a* – постоянный множитель при *x*; *b* – свободный член уравнения.

Так как константа скорости определяется из уравнения Аррениуса ($k = A \cdot Exp(E / RT)$), линейная аппроксимация графика зависимости логарифма константы скорости от величины обратной температуры даст выражение $Ln(k) = LnA - E / RT$.

Энергия активации *E* высчитывается путем умножения постоянного множителя *a* на значение *R* (универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К). Величина предэкспоненты *A* рассчитывается возведением числа *e* (число Эйлера) в степень, равную значению свободного члена уравнения аппроксимации.

В ходе исследований было выявлено, что общая усредненная реакция термического разложения исследуемых масел наиболее точно описывается следующими законами:

МС-8П – законом $R_2$ (модель реакции, ограниченной поверхностью);

ТН-98 – степенным законом $P_1$;

ТН-600 – законом $D_3$ (модель реакции, ограниченной трехмерной диффузией).

Таблица 1. **Интегральные кинетические функции, соответствующие различным механизмам химических реакций**

Table 1. **Integral kinetic functions corresponding to various mechanisms of chemical reactions**

| Модель реакции | Обозначение | g(α) |
|---|---|---|
| Степенной закон | $P_1$ | α |
| Степенной закон | $P_{3/2}$ | $\alpha^{2/3}$ |
| Степенной закон | $P_2$ | $\alpha^{1/2}$ |
| Степенной закон | $P_3$ | $\alpha^{1/3}$ |
| Степенной закон | $P_4$ | $\alpha^{1/4}$ |
| Аврами–Ерофеев | $A_{3/2}$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ |
| Аврами–Ерофеев | $A_2$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ |
| Аврами–Ерофеев | $A_3$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ |
| Аврами–Ерофеев | $A_4$ | $[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$ |
| Проут–Томкинс | $B_1$ | $\ln[\alpha / (1-\alpha)]$ |
| Поверхность | $R_2$ | $1-(1-\alpha)^{1/2}$ |
| Объем | $R_3$ | $1-(1-\alpha)^{1/3}$ |
| Одномерная диффузия | $D_1$ | $\alpha^2$ |
| Двумерная диффузия | $D_2$ | $(1-\alpha)\cdot\ln(1-\alpha)+\alpha$ |
| Трехмерная диффузия | $D_3$ | $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ |
| Реакция 1-го порядка | $F_1$ | $-\ln(1-\alpha)$ |
| Реакция 2-го порядка | $F_2$ | $(1-\alpha)^{-1}-1$ |
| Реакция 3-го порядка | $F_3$ | $[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$ |

На рис. 2 представлены графики зависимости логарифма константы скорости реакции, установленные при использовании интегрального метода для случаев модели реакции, ограниченной поверхностью (*a*), степенного закона $P_1$ (*b*) и модели реакции, ограниченной диффузией (*c*) от обратной величины температуры.

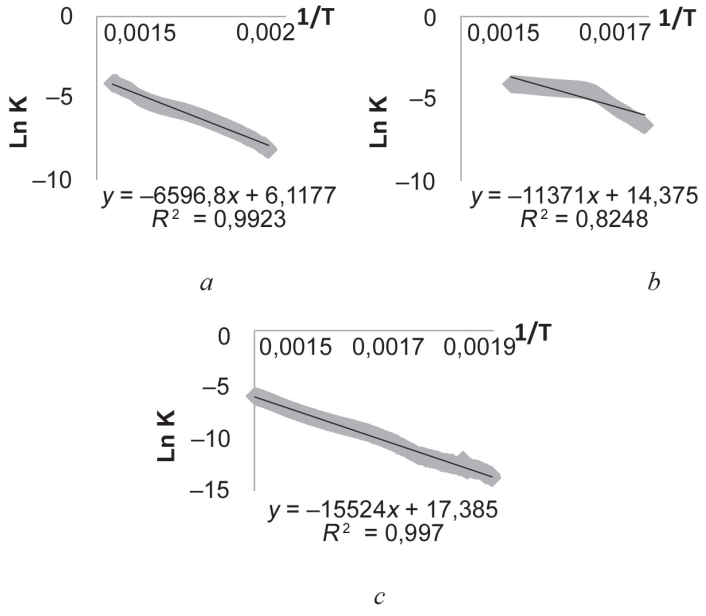



Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости термического разложения масла МС-8П (*a*), ТН-98 (*b*) и ТН-600 (*c*) от величины обратной температуры

Fig. 2. Dependence of the logarithm of the rate constant of thermal decomposition of oil MS-8P (*a*), TN-98 (*b*) and TN-600 (*c*) on the value of the return temperature

Для масла МС-8П выражение для степени конверсии рассматриваемых масел имеет вид:

$$a_c = 1 - (1 - kt)^2. \quad (4)$$

Уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -6\ 596{,}8 \cdot x + 6{,}1177. \quad (5)$$

Постоянный множитель равен (по модулю) 6 596,8. Тогда энергия активации определяется следующим образом: $E = 6\ 596{,}8 \cdot 8{,}314 = 54\ 845{,}8$ Дж/моль.

Свободный член уравнения равен 6,1177. Предэкспонента определяется как $A = e^{6{,}1177} = 453{,}8197$мин$^{-1}$.

Выражение для константы скорости усредненной реакции термического разложения авиационного масла МС-8П выглядит следующим образом:

$$k = 453{,}8197 \cdot Exp(-54\ 845{,}8 / RT). \quad (6)$$

Таким же образом определялись значения энергии активации и предэкспоненты для масел ТН-98 и ТН-600.

Для масла ТН-98 выражение для степени конверсии рассматриваемых масел имеет вид:

$$a_c = kt, \quad (7)$$

уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -1\ 1371 \cdot x + 14{,}375. \quad (8)$$

$E = 11\ 371 \cdot 8{,}314 = 94\ 538{,}5$ Дж/моль. $A = e^{14{,}375} = 1\ 749\ 778{,}9$ мин$^{-1}$.

Выражение для константы скорости усредненной реакции термического разложения авиационного масла ТН-98 имеет следующий вид:

$$k = 1\ 749\ 778{,}9 \cdot Exp(-94\ 538{,}5 / RT) \quad (9)$$

Для масла ТН-600 для степени конверсии рассматриваемых масел применяется следующее выражение:

$$\alpha_c = 1 - \left(1 - \sqrt{kt}\right)^3 \quad (10)$$

Уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -15\ 524 \cdot x + 17{,}385. \quad (11)$$

$E = 15\ 524 \cdot 8{,}314 = 129\ 066{,}5$ Дж/моль. $A = e^{17{,}385} = 35\ 498\ 465$ мин$^{-1}$.

Выражение для константы скорости усредненной реакции термического разложения авиационного масла ТН-600 выглядит следующим образом:

$$k = 35\ 498\ 465 \cdot Exp(-129\ 066{,}5 / RT). \quad (12)$$

На рис. 3 приведены сравнительные графики зависимости степени конверсии авиационных масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) от времени и температуры.

Экспериментально полученные значения степени конверсии сравнивались с данными, рассчитанными с использованием описанных выше формул. Оценка применимости формул осуществлялась сравнением значений относительных среднеквадратических отклонений (СКО). Относительное СКО определялось по формуле:

$$\delta = \frac{\sigma}{\alpha_{max} - \alpha_{min}}, \quad (13)$$

где σ – СКО, определяемое по формуле (14); $\alpha_{max}$ – наибольшее значение степени конверсии в массиве данных; $\alpha_{min}$ – наименьшее значение степени конверсии в массиве данных.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\alpha_{i,c} - \alpha_{i,m}\right)^2}, \quad (14)$$

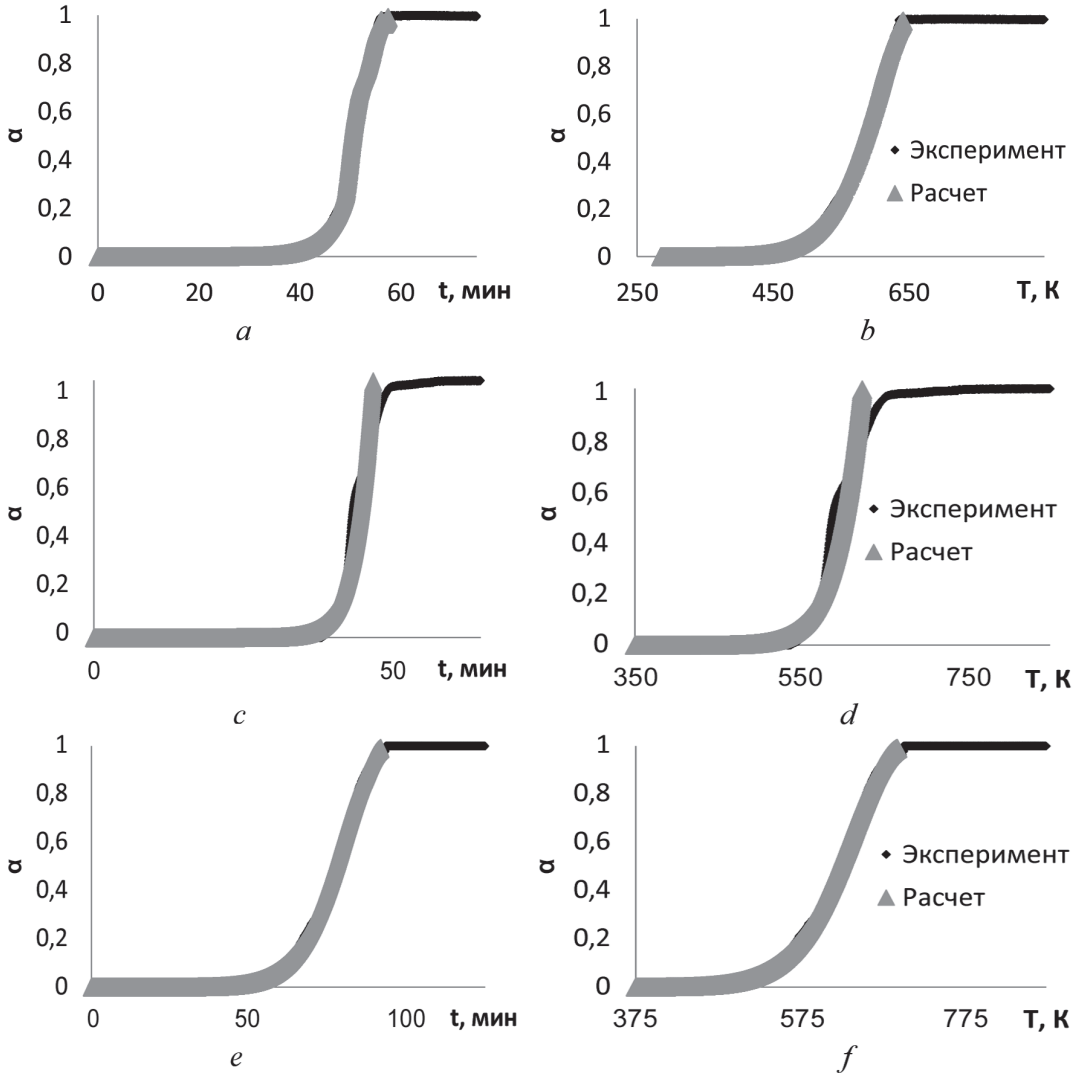



Рис. 3. Сравнительные графики изменения степени конверсии авиационных масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) от времени и температуры

Fig. 3. Comparative graphs of changes in the degree of conversion of aviation oils MS-8P (*a*), (*b*), TN-98 (*c*), (*d*) and TN-600 (*e*), (*f*) from time and temperature

где $n$ – количество экспериментальных точек; $\alpha_{i,c}$ – расчетное значение степени конверсии; $\alpha_{i,m}$ – измеренное значение степени конверсии.

Было определено, что относительное СКО экспериментальных значений степени конверсии от рассчитанных по уравнению для усредненной реакции составило: для масла МС-8П – 0,0205 (2,05 %); для масла ТН-98 – 0,0435 (4,35 %); для масла ТН-600 – 0,00883 (0,88 %).

Диапазон применимости формул (4) – (12) по температуре: 293–638 К (МС-8П); 293–622 К (ТН-98); 293–678 К (ТН-600).

Диапазон применимости формул (4) – (12) по времени разложения: 0–55 мин (МС-8П); 0–47 мин (ТН-98); 0–88 мин (ТН-600).

**Описание отдельных реакций.** Как видно из рис. 1, график изменения степени конверсии авиационного масла МС-8 характеризуется наличием перегиба, соответствующего температуре 550 К (для масла МС-8П), 600 К (для масла ТН-98) и 575 (для масла ТН-600).

Для более точного математического описания процесса термоконверсии масел общая усредненная реакция была рассмотрена как две усредненные реакции, протекающие независимо друг от друга.

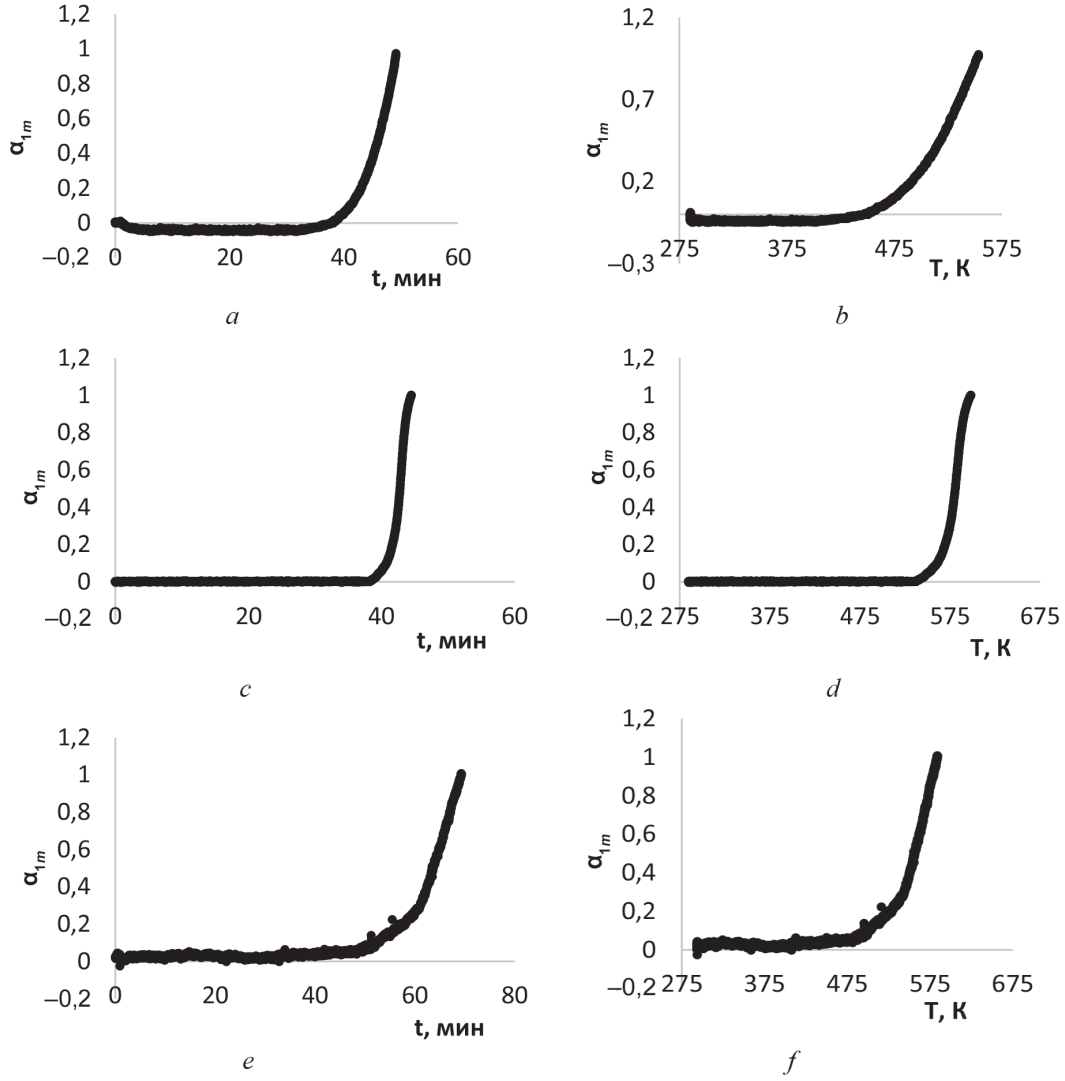



Рис. 4. Зависимость степени конверсии (первой реакции) авиационных масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) от времени и температуры

Fig. 4. Dependence of the degree of conversion (first reaction) of aviation oils MS-8P (*a*), (*b*), TN-98 (*c*), (*d*) and TN-600 (*e*), (*f*) on time and temperature

Первая завершается при температуре 550 К (масло МС-8П), 600 К (масло ТН-98) и 575 К (масло ТН-600), вторая – при температуре 638 К (масло МС-8П), 655 К (масло ТН-98) и 685 К (масло ТН-600).

Для этого вначале были определены значения степени конверсии для первой реакции:

$$\alpha_{1m} = \frac{\alpha_m}{\alpha_1^*}, \tag{15}$$

где $\alpha_1^*$ – степень конверсии масла, соответствующая перегибу на графике (завершению первой реакции).

Для масла МС-8П: $\alpha_1^* = 0{,}35$; для масла ТН-98: $\alpha_1^* = 0{,}55$; для масла ТН-600: $\alpha_1^* = 0{,}25$.

Графики зависимости степени конверсии от времени и от температуры для первой реакции разложения масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 приведены на рис. 4.

Было определено, что процесс термического разложения авиационного масла МС-8П наиболее точно описывается уравнением реакции 2-го порядка:

$$\alpha_{1c} = 1 - (1 / (1 + k_1 t). \tag{16}$$

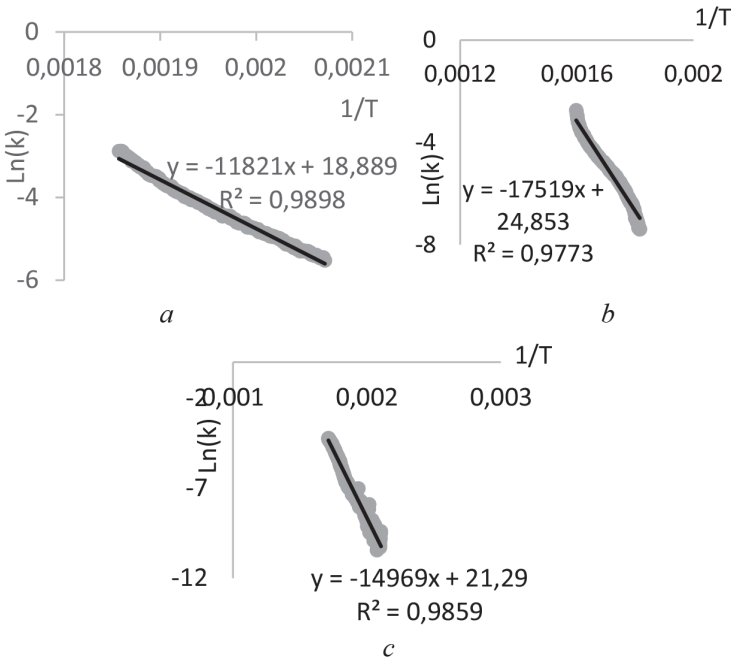



Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости первой реакции термического разложения масла МС-8П (*a*), ТН-98 (*b*) и ТН-600 (*c*) от величины обратной температуры

Fig. 5. Dependence of the logarithm of the rate constant of the first reaction of thermal decomposition of oil MS-8P (*a*), TN-98 (*b*) and TN-600 (*c*) on the reciprocal temperature

Термическое разложение авиационного масла ТН-98 наиболее точно соответствует уравнению реакции 1-го порядка:

$$\alpha_{1c} = 1 - Exp(-k_1 t). \quad (17)$$

Для случая термического разложения авиационного масла ТН-600 наиболее точно подходит уравнение одномерной диффузии:

$$\alpha_{1c} = (k_1 t)^{1/2}. \quad (18)$$

На рис. 5 представлены графики зависимости логарифма константы скорости первой реакции разложения масел МС-8П (*a*), ТН-98 (*b*) и ТН-600 (*c*), установленные при использовании интегрального метода для случая реакции 2-го порядка (для масла МС-8П), реакции 1-го порядка (для масла ТН-98) и реакции одномерной диффузии (для масла ТН-600) от обратной величины температуры.

Для масла МС-8П уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -11\ 821 \cdot x + 18{,}889. \quad (19)$$

$E = 11\ 821 \cdot 8{,}314 = 98\ 280$ Дж/моль, $A = e^{18{,}889} = 159\ 730\ 727$ мин$^{-1}$.

Выражение константы скорости первой реакции термического разложения масла имеет следующий вид:

$$k_1 = 159\ 730\ 727 \cdot Exp(-98\ 280 / RT). \quad (20)$$

Уравнение аппроксимации для масла ТН-98 выглядит следующим образом:

$$y = -17\ 519 \cdot x + 24{,}853. \quad (21)$$

$E = 17\ 519 \cdot 8{,}314 = 145\ 653$ Дж/моль, $A = e^{20{,}759} = 62\ 161\ 395\ 942$ мин$^{-1}$.

Константу скорости первой реакции термического разложения масла можно выразить так:

$$k_1 = 62\ 161\ 395\ 942 \cdot Exp\ (-145\ 653 / RT). \quad (22)$$

Для масла ТН-600 уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -14\,969 \cdot x + 21{,}29. \quad (23)$$

$E = 14\,969 \cdot 8{,}314 = 124\,452$ Дж/моль, $A = e^{21{,}29} = 1\,762\,501\,599$ мин$^{-1}$.

Выражения для константы скорости первой реакции термического разложения масла имеют следующий вид:

$$k_1 = 1\,762\,501\,599 \cdot Exp\,(-124\,452 / RT). \quad (24)$$

Значение степени конверсии второй реакции определялось следующим образом:

$$\alpha_{2m} = (\alpha_m - \alpha_{1c} \cdot \alpha_1^*) / (1 - \alpha_1^*). \quad (25)$$

Графики зависимости степени конверсии от времени и от температуры для второй реакции термического разложения масел МС-8П, ТН-98 и ТН-600 приведены на рис. 6.

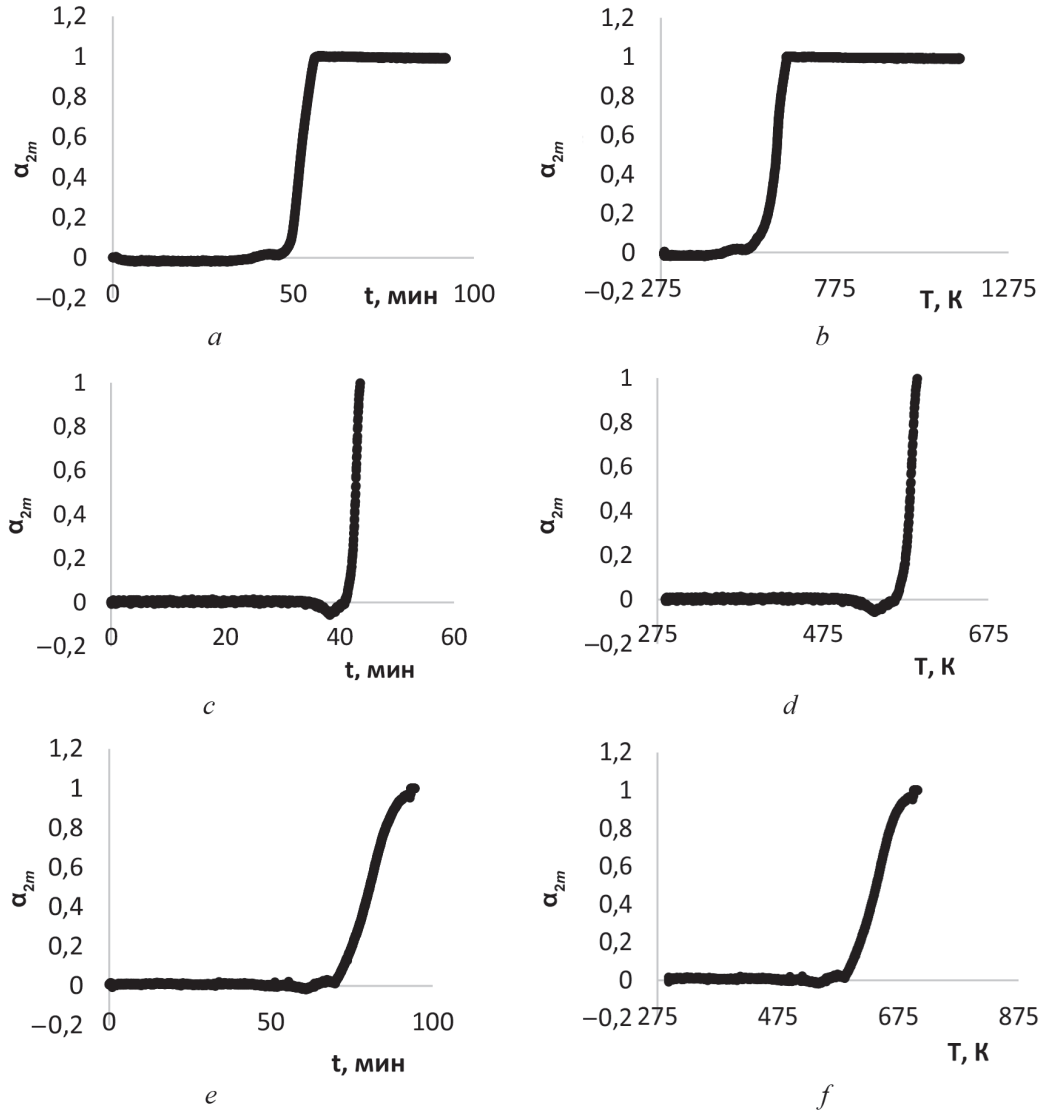



Рис. 6. Зависимость степени конверсии (второй реакции) авиационных масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) от времени и температуры

Fig. 6. Dependence of the degree of conversion (second reaction) of aviation oils MS-8P (*a*), (*b*), TN-98 (*c*), (*d*) and TN-600 (*e*), (*f*) on time and temperature

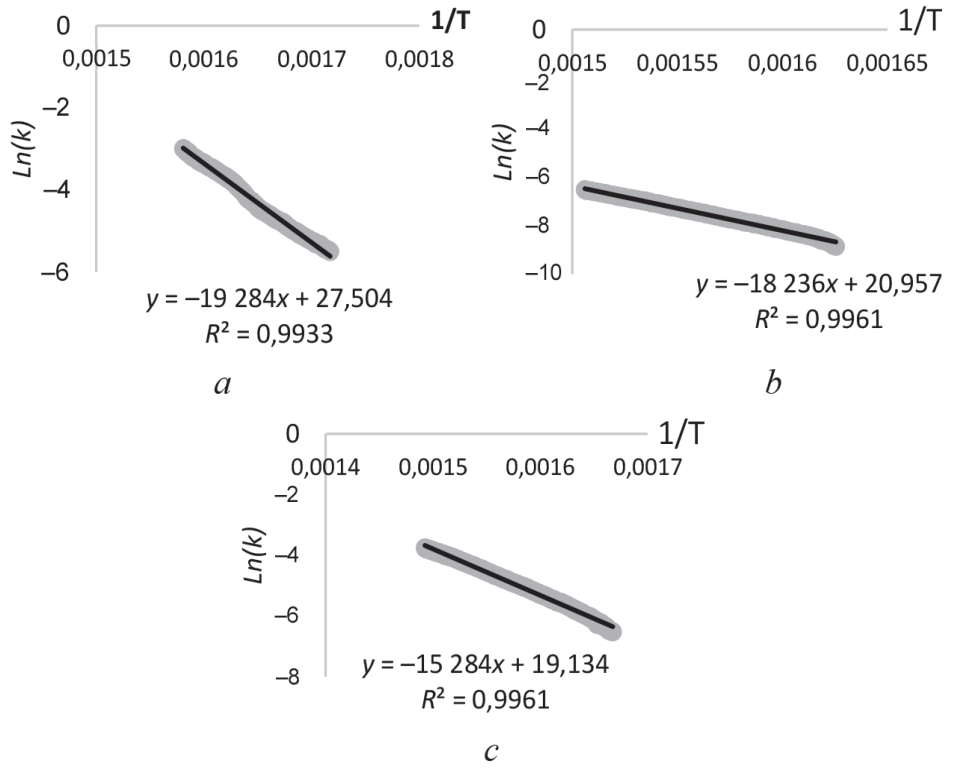



Рис. 7. Зависимость логарифма константы скорости второй реакции термического разложения авиационных масел МС-8П (*a*), ТН-98 (*b*) и ТН-600 (*c*) от величины обратной температуры

Fig. 7. Dependence of the logarithm of the rate constant of the second reaction of thermal decomposition of aviation oils MS-8P (*a*), TN-98 (*b*) and TN-600 (*c*) on the reciprocal temperature

Вторая реакция (для всех трех масел) наиболее точно описывается уравнением реакции 1-го порядка:

$$\alpha_{2c} = 1 - e^{-k_2 t}. \tag{26}$$

На рис. 7 представлены графики зависимости логарифма константы скорости второй реакции термического разложения масел МС-8П (*a*), ТН-98 (*b*) и ТН-600 (*c*), установленные при использовании интегрального метода для случая реакции 1-го порядка, от обратной величины температуры.

В случае использования масла МС-8П уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -19\,284 \cdot x + 27{,}504. \tag{27}$$

$E = 19\,284 \cdot 8{,}314 = 160\,327$ Дж/моль, $A = e^{27{,}504} = 8{,}807 \cdot 10^{11}$ мин$^{-1}$.

Константа скорости второй реакции термического разложения масла вычисляется по формуле:

$$k_2 = 8{,}807 \cdot 10^{11} \cdot Exp(-160\,327 / RT). \tag{28}$$

Уравнение аппроксимации для масла ТН-98:

$$y = -18\,236 \cdot x + 20{,}957. \tag{29}$$

$E = 18\,236 \cdot 8{,}314 = 151\,614$ Дж/моль, $A = e^{25{,}052} = 75\,848\,214\,304$ мин$^{-1}$.

Выражение для константы скорости второй реакции термического разложения масла имеет следующий вид:

$$k_2 = 75\,848\,214\,304 \cdot Exp(-151\,614 / RT). \tag{30}$$

Для случая масла ТН-600 уравнение аппроксимации имеет вид:

$$y = -15\,284 \cdot x + 19{,}134. \quad (31)$$

$E = 15\,284 \cdot 8{,}314 = 127\,071{,}2$ Дж/моль, $A = e^{19{,}134} = 204\,075\,381{,}4$ мин$^{-1}$.

Выражение константы скорости второй реакции термического разложения масла:

$$k_2 = 204\,075\,381{,}4 \cdot Exp(-127\,071{,}2 / RT). \quad (32)$$

Видно, что энергия активации второй реакции больше энергии активации первой. Это можно объяснить, тем, что первая реакция характеризует термическим разложением менее стабильных компонентов масел, а вторая реакция – более стабильных.

Полное уравнение, описывающее термоконверсию масел с учетом обеих реакций, имеет следующий вид:

$$\alpha_c = \alpha_1^* \cdot \alpha_{1c} + \left(1 - \alpha_1^*\right) \cdot \alpha_{2c}. \quad (33)$$

С учетом полученных экспериментальных данных итоговые выражения для степени конверсии (без учета разделения реакции на первую и вторую, отдельно для каждой реакции и полное уравнение с учетом разделения реакции) конверсии исследованных авиационных масел и констант скорости приведены в табл. 2.

Таблица 2. **Выражения для степени конверсии авиационных масел и констант скорости**

Table 2. **Equations for the degree of conversion of aviation oils and rate constants**

| Наименование масла | Выражение для степени конверсии | Выражение для константы скорости, мин$^{-1}$ |
|---|---|---|
| **Без учета разделения реакции на первую и вторую** | | |
| МС-8П | $\alpha_c = 1 - (1 - kt)^2$ | $k = 453{,}8197 \cdot Exp(-54\,845{,}8 / RT)$ |
| ТН-98 | $\alpha_c = kt$ | $k = 1\,749\,778{,}9 \cdot Exp(-94\,538{,}5 / RT)$ |
| ТН-600 | $\alpha_c = 1 - \left(1 - \sqrt{kt}\right)^3$ | $k = 35\,498\,465 \cdot Exp(-129\,066{,}5 / RT)$ |
| **С учетом разделения реакции (первая реакция)** | | |
| МС-8П | $\alpha_{1c} = 1 - (1 / (1 + k_1 t))$ | $k_1 = 159\,730\,727 \cdot Exp\ (-98\,280 / RT)$ |
| ТН-98 | $\alpha_{1c} = 1 - e^{-k_1 t}$ | $k_1 = 62\,161\,395\,942 \cdot Exp\ (-145\,653 / RT)$ |
| ТН-600 | $\alpha_{1c} = (k_1 t)^{1/2}$ | $k_1 = 1\,762\,501\,599 \cdot Exp\ (-124\,452 / RT)$ |
| **С учетом разделения реакции (вторая реакция)** | | |
| МС-8П | $\alpha_{2c} = 1 - e^{-k_2 t}$ | $k_2 = 8{,}807 \cdot 10^{11} \cdot Exp\ (-160\,327 / RT)$ |
| ТН-98 | | $k_2 = 1\,263\,308\,613 \cdot Exp\ (-151\,614 / RT)$ |
| ТН-600 | | $k_2 = 204\,075\,381{,}4 \cdot Exp\ (-127\,071{,}2 / RT)$ |
| **Полное уравнение (с учетом разделения реакции на первую и вторую)** | | |
| МС-8П | $\alpha_c = 0{,}35 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + k_1 t}\right) + 0{,}65\left(1 - e^{-k_2 t}\right)$ | $k_1 = 144\,241\,567 \cdot Exp\ (-99\,011 / RT)$<br>$k_2 = 8{,}807 \cdot 10^{11} \cdot Exp\ (-160\,327 / RT)$ |
| ТН-98 | $\alpha_c = 0{,}55 \cdot \left(1 - e^{-k_1 t}\right) + 0{,}45\left(1 - e^{-k_2 t}\right)$ | $k_1 = 62\,161\,395\,942 \cdot Exp\ (-145\,653 / RT)$<br>$k_2 = 75\,848\,214\,304 \cdot Exp\ (-151\,614 / RT)$ |
| ТН-600 | $\alpha_c = 0{,}25 \cdot \left(\left(k_1 t\right)^{\frac{1}{2}}\right) + 0{,}75\left(1 - e^{-k_2 t}\right)$ | $k_1 = 1\,762\,501\,599 \cdot Exp\ (-124\,452 / RT)$<br>$k_2 = 204\,075\,381{,}4 \cdot Exp\ (-127\,071{,}2 / RT)$ |

На рис. 8 приведены сравнительные графики изменения степени конверсии авиационных масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*). Темная линия – экспериментальные данные, светлая – значения, полученные расчетным путем с помощью уравнения (33).

Диапазон применимости формулы (33) по температуре: 293–775 К (МС-8П); 293–775 К (ТН-98); 293–775 К (ТН-600).

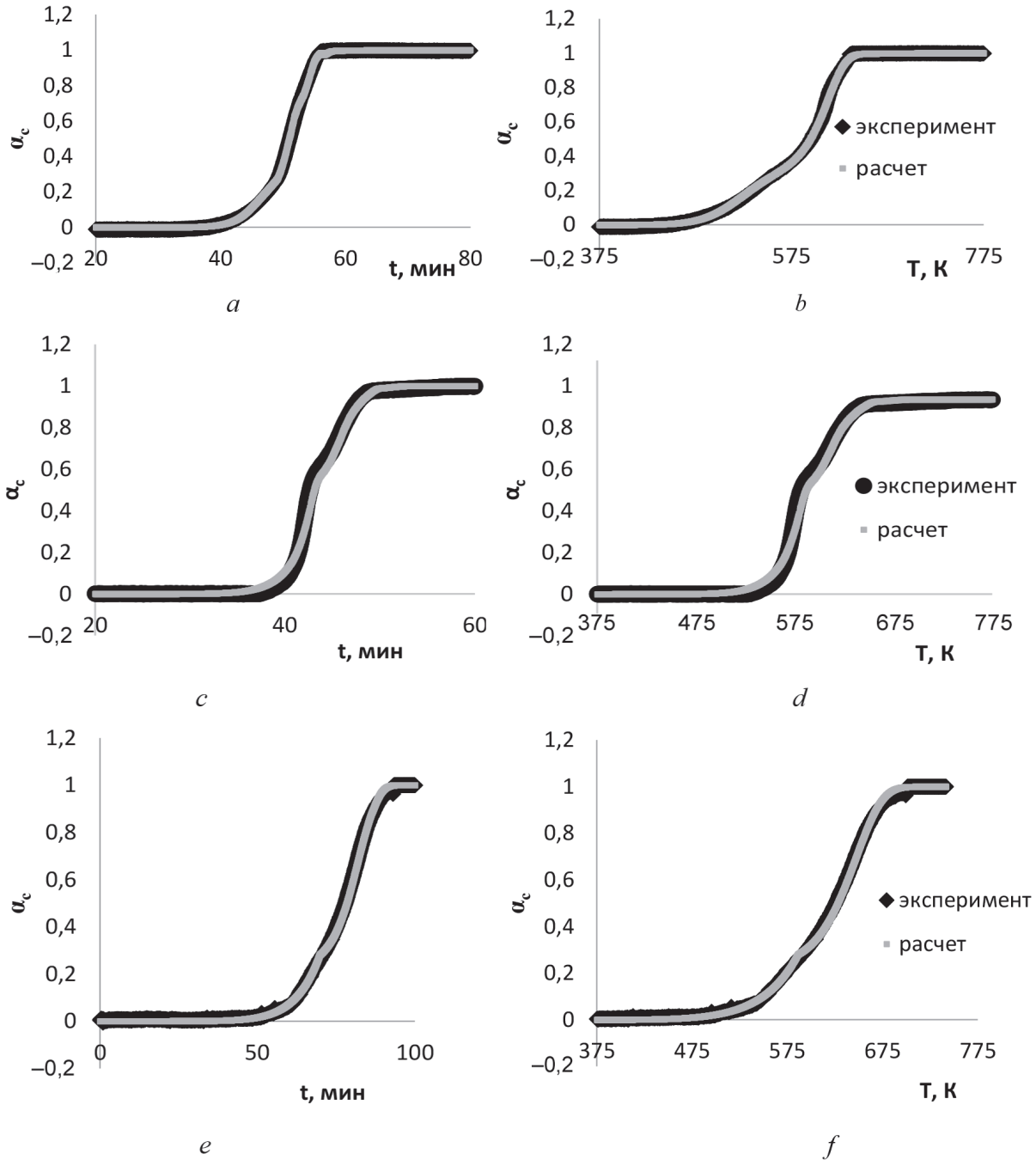



Рис. 8. Сравнительные графики изменения степени конверсии масел МС-8П (*a*), (*b*), ТН-98 (*c*), (*d*) и ТН-600 (*e*), (*f*) от времени и от температуры

Fig. 8. Comparative graphs of changes in the degree of conversion of oils MS-8P (*a*), (*b*), TN-98 (*c*), (*d*) and TN-600 (*e*), (*f*) over time and temperature

Диапазон применимости формулы (33) по времени разложения: 0–80 мин (МС-8П); 0–60 мин (ТН-98); 0–100 мин (ТН-600).

Рассчитанное с помощью уравнений (13) и (14) относительное СКО экспериментальных значений степени конверсии масла МС-8П от рассчитанных составило 0,0084, или 0,84 % (в 2,4 раза ниже, чем при расчете для усредненной формальной реакции); масла ТН-98 – 0,00803, или 0,803 % (в 5,4 раза ниже, чем при расчете для усредненной формальной реакции; масла ТН-600 – 0,00876, или 0,876 % (в 1,01 раза ниже, чем при расчете для усредненной формальной реакции).

Дополнительным преимуществом разделения реакции по отношению к усредненной формальной реакции является более широкий диапазон применимости полученных формул, описывающих кинетику процесса термического разложения исследуемых масел.

Представленные результаты исследования кинетики термического разложения масла при неизотермических условиях показали, что в отличие от усредненного механизма реакции разделение его на отдельные независимые реакции позволяет значительно повысить точность расчетной модели, а также выявить некоторые особенности химической термодинамики исследуемого процесса. В частности, различие между скоростями стадий термоконверсии некоторых сложных органических веществ (например, пиролиз древесины) может быть объяснено в том числе и тем, что одна стадия, протекающая при более низкой температуре, сопровождается поглощением тепла, а вторая (высокотемпературная) – выделением.

Следует отметить, что в данной работе реакции термоконверсии авиационных масел описаны с помощью формальных усредненных реакций. Точки перегибов, которые характеризуют завершение первой реакции и начало второй, могут возникать при температурах, несколько отличающихся от указанных в статье (в зависимости от внешних условий, таких как давление в реакционной зоне, состав атмосферы, в которой происходит конверсия, наличие катализаторов или ингибиторов и др.). Особенности работы не позволили найти ответ на ряд очень важных вопросов. В частности, не ясно, какую роль играет кислород, присутствующий в реакционной зоне разложения масел, как меняется вклад отдельных компонентов в суммарное разложение масел с изменением температуры? Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо провести детальное исследование термического разложения отдельных компонентов авиационных масел. Однако в настоящее время решение данной проблемы затруднительно в связи с тем, что авиационные масла представляют смесь из десятков компонентов, механизмы разложения которых изучены не достаточно. Это указывает на то, что результаты, установленные в работе, имеют ограниченное значение, а исследования по обозначенной тематике будут продолжены.

## Список использованных источников

1. Авиация: энциклопедия / гл. ред. Г. П. Свищев. – М.: Большая Рос. Энцикл., 1994. – 735 с.

2. Коняев, Е. А. Химмототология авиационных масел и гидравлических жидкостей / Е. А. Коняев, М. Л. Немчиков. – М.: МГТУ ГА, 2008. – 81 с.

3. Новиков, Д. К. Опоры и уплотнения авиационных двигателей и энергетических установок / Д. К. Новиков, С. В. Факлеев. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2011. – 124 с.

4. Масла, смазки и специальные жидкости / сост.: В. Ф. Данилов [и др.]. – Елабуга: Изд-во фил. К(П)ФУ, 2013. – 216 с.

5. Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H. E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045

6. Akahira, T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper № 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology / T. Akahira, T. Sunose // J. Sci. Educ. Technol. – 1971. – Vol. 16. – P. 22–31.

7. Friedman, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. Friedman // J. Polym. Sci., Part C. – 1964. – Vol. 6, iss. 1. – P. 183–195. https://doi.org/10.1002/polc.5070060121

8. Flynn, J. H. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data / J. H. Flynn, L. A. Wall // Polym. Lett. – 1966. – Vol. 4, iss. 5. – P. 323–328. https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504

9. Ozava, T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozava // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 1881–1886. https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881

10. Coats, A. W. Kinetics parameters from thermogravimetric data / A. W. Coats, J. P. Redfern // Nature. – 1964. – Vol. 201, № 4914. – P. 68–69. https://doi.org/10.1038/201068a0

11. Criado, J. V. Kinetic ansalysis of DTA data from master curves / J. V. Criado // Thermochim. Acta. – 1978. – Vol. 24, № 1. – P. 186–189. https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x

12. An innovate method of thermogravimetric data analysis / M. V. Malko [et al] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64, вып. 3. – С. 24–32. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6348

13. Василевич, С. В. Определение энергии активации термической конверсии топлива на примере авиационного керосина / С. В. Василевич, М. В. Малько, Е. А. Шапорова // Авиац. вестн. – 2021. – № 4. – С. 8–14.

14. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials – problems of parameter identification and results interpretation: A brief review / A. V. Mitrofanov [et al.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т. 65, вып. 7. – С. 6–16. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226507.6579

15. Vyazovkin, S. Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. / S. Vyazovkin, Ch. A. Wight // Thermoch. Acta. – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68. https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1

16. Han, Yu. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics [Electronic Resource]: Theses and Dissertations-Mechanical Engineering Thesis / Yu. Han. – Lexington, Kentuki, USA, 2014. – Mode of access: https://core.ac.uk/download/pdf/232563059.pdf. – Date of access: 09.03.2023.

17. Ebrahimi-Kahrizsangi, R. Evaluation of realibity of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA / R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M. H. Abbasi // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2008. – Vol. 18, iss. 1. – P. 217–221. https://doi.org/10.1016/s1003-6326(08)60039-4

18. Козлов, А. Н. Кинетический анализ термохимической конверсии твердых топлив / А. Н. Козлов, Д. А. Свищев, Г. И. Худякова, А. Ф. Рыжков // Химия твердого топлива. – 2017. – № 4. – С. 12–21.

19. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis / R. L. Braun [et al.] // Energy & Fuels. – 1991. – Vol. 5, iss. 5. – P. 192–204. https://doi.org/10.1021/ef00025a033

## References

1. Svishchev G. P. (ed.). *Aviation: Encyclopedia*. Moscow, Great Russian Encyclopedia, 1994. 735 p. (in Russian).

2. Konyaev E. A., Nemchikov M. L. *Himmototology of aviation oils and hydraulic fluids*. Moscow, Moscow State Technical University of Civil Aviation, 2008. 81 p. (in Russian).

3. Novikov D. K., Fakleev S. V. *Supports and seals for aircraft engines and power plants*. Samara, Publishing house of Samara State Aerospace University, 2011. 124 p. (in Russian).

4. Danilov V. F., Litvinenko A. N., Akhsanov M. M., Timerbaev R. M. (compilers). *Oils, lubricants and special liquids*. Elabuga, Publishing House of the Branch of K(P)FU, 2013. 216 p. (in Russian).

5. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. https://doi.org/10.1021/ac60131a045

6. Akahira T., Sunose T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes, Paper № 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology. *Journal of Science Education and Technology*, 1971, vol. 16, pp. 22–31.

7. Friedman H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1964, vol. 6, no. 1, pp. 183–195. https://doi.org/10.1002/polc.5070060121

8. Flynn J. H., Wall L. A. A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1966, vol. 4, iss. 5, pp. 323–328. https://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504

9. Ozava T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886. https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881

10. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetics parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 1964, vol. 201, no. 4914, pp. 68–69. https://doi.org/10.1038/201068a0

11. Criado J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves. *Thermochimica Acta,* 1978, vol. 24, no. 1, pp. 186–189. https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x

12. Malko M. V., Vasilevich S. V., Mitrofanov A. V., Mizonov V. E. An innovate method of thermogravimetric data analysis. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech*, 2021, vol. 64, iss. 3, pp. 24–32. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6348

13. Vasilevich S. V., Malko M. V., Shaporova E. A. Determination of the activation energy of thermal conversion of fuel on the example of aviation kerosene. *Aviatsionnyi vestnik = Aviation Bulletin*, 2021, no. 4, pp. 8–14 (in Russian).

14. Mitrofanov A. V., Mizonov V. E., Malko M. V., Vasilevich S. V., Zarubin Z. V. Formal kinetic approaches to the description of thermal decomposition of materials – problems of parameter identification and results interpretation: A brief review. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya = ChemChemTech,* 2022, vol. 65, iss. 7, pp. 6–16. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226507.6579

15. Vyazovkin S., Wight Ch. A. Model-free and Model-fitting Approaches to Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Data. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68. https://doi.org/10.1016/s0040-6031(99)00253-1

16. Han Yu. *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics.* Theses and Dissertations-Mechanical Engineering Thesis. Lexington, Kentuki, USA, 2014. Available at: https://core.ac.uk/download/pdf/232563059.pdf

17. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abbasi M.H. Evaluation of reality of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, vol. 18, iss. 1, pp. 217–221. https://doi.org/10.1016/s1003-6326(08)60039-4

18. Kozlov A. N., Svishchev D. A., Khudyakova G. I., Ryzhkov A. F. Kinetic analysis of thermochemical conversion of solid fuels. *Himija tverdogo topliva = Chemistry of solid fuel*, 2017, vol. 51, no. 4, pp. 205–213. https://doi.org/10.3103/s0361521917040061

19. Braun R. L., Burnham A. K., Reynolds J. G., Clarkson J. E. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis. *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, iss. 5, pp. 192–204. https://doi.org/10.1021/ef00025a033

## Информация об авторах

*Василевич Сергей Владимирович* – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svasilevich@yandex.ru

*Шапорова Елена Анатольевна* – кандидат химических наук, заведующий аспирантурой. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: elena.telushenko@gmail.com

*Стойко Сергей Олегович* – научный сотрудник. Белорусская государственная академия авиации (ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sergey_14_95@mail.ru

## Information about the authors

*Vasilevich Siarhei V.* – Ph. D. (Engineering), Leader Research. Belarusian State Aviation Academy (77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svasilevich@yandex.ru

*Shaporova Elena A.* – Ph. D. (Chemical), Head of Postgraduate Studie. Belarusian State Aviation Academy (77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail:elena.telushenko@gmail.com

*Stoyko Sergey O.* – Researcher. Belarusian State Aviation (77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sergey_14_95@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.832.532.2
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-334-340

Поступила в редакцию 01.11.2022
Received 01.11.2022

**М. А. Самадий, Б. У. Абдуллаев, И. И. Усманов**

*Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института, Янгиер, Узбекистан*

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ МИРАБИЛИТА И ХЛОРИДА КАЛИЯ ТЮБЕГАТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Аннотация.** Приведены результаты изучения состава и реологических свойств растворов после отделения глазерита, а также влияния технологических параметров на процесс выпарки маточных растворов при получении сульфата калия конверсией флотационного хлорида калия мирабилитом Тумрюкского месторождения. Наиболее интенсивно процесс выпарки протекает при 120 °С. При этом через 60 мин объем упариваемого раствора снижается на 50 %. Увеличение объема выпариваемой влаги от 20 до 40 % способствует повышению выхода осадка от 11,8 до 22,9 %. Плотность растворов с увеличением объема выпаренной жидкости повышается, а вязкость незначительно снижается. При выпарке плотность повышается до 1,298 г/см$^3$ при удалении 20 % влаги и до 1,358 г/см$^3$ при испарении 40 % влаги при температуре 20 °С. При этом вязкость снижается с 2,072 до 2,007 мПа·с. Показано, что при соотношении сульфата натрия глазерита к хлориду калия 1 : 1, температуре 30 °С и продолжительности процесса 40 мин степень конверсии достигает 86,65 % в пересчете на калий.

**Ключевые слова:** хлорид и сульфат калия, конверсия, мирабилит, сульфат натрия, нерастворимый в воде остаток

**Для цитирования:** Самадий, М. А. Технология получения сульфата калия из мирабилита и хлорида калия Тюбегатанского месторождения / М. А. Самадий, Б. У. Абдуллаев, И. И. Усманов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 334–340. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-334-340

**M. A. Samadiy, B. U. Abdullaev, I. I. Usmanov**

*Yangiyer Branch of the Tashkent Chemical Technological Institute, Yangiyer, Uzbekistan*

## TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF POTASSIUM SULPHATE FROM MIRABILITE AND POTASSIUM CHLORIDE OF THE TYUBEGATAN DEPOSIT

**Abstract.** The results of studying the composition and rheological properties of solutions after separation of glaserite, as well as the influence of technological parameters on the process of evaporation of mother liquors in the production of potassium sulfate by conversion of flotation potassium chloride with mirabilite of the Tumryuk deposit, are presented. The evaporation process proceeds most intensively at 120 °C. In this case, after 60 minutes, the volume of the evaporated solution is reduced by 50 %. An increase in the volume of evaporated moisture from 20 to 40 % contributes to an increase in the sludge yield from 11.8 to 22.9 %. The density of solutions increases with an increase in the volume of evaporated liquid, and the viscosity slightly decreases. During evaporation, the density increases from 1.298 g/cm$^3$ when 20 % moisture is removed to 1.358 g/cm$^3$ when 40 % moisture is evaporated at a temperature of 20 °C. In this case, the viscosity decreases from 2.072 to 2.007 mPa·s. It is shown that at a ratio of glaserite sodium sulfate to potassium chloride equal to 1 : 1, a temperature of 30 °C and process duration of 40 minutes, the degree of conversion reaches 86.65 % in terms of potassium.

**Keywords:** potassium chloride, potassium sulfate, conversion, mirabilite, sodium sulfate, insoluble residue in water

**For citation.** Samadiy M. A., Abdullaev B. U., Usmanov I. I. Technology for the production of potassium sulphate from mirabilite and potassium chloride of the Tyubegatan deposit. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series,* 2023, vol. 59, no. 4, pp. 334–340 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-334-340

**Введение.** Современный прогресс сельского хозяйства наряду с внедрением новых высокоурожайных сортов, повышением уровня механизации полевых работ и ирригации в значительной степени определяется степенью его химизации и прежде всего применением минеральных удобрений, стимуляторов роста и развития растений, химических средств защиты.

Производство минеральных удобрений в республике развивается ускоренными темпами. Это развитие имеет не только количественную, но и качественную сторону: расширяется сырьевая база, совершенствуется технология и аппаратура, увеличивается ассортимент и повышается каче-

© Самадий М. А., Абдуллаев Б. У., Усманов И. И., 2023

ство минеральных удобрений. За годы независимости решена проблема обеспечения фосфорных заводов собственными фосфоритами месторождения Центральных Кызылкумов. С пуском второй очереди завода калийных удобрений Узбекистан полностью обеспечивает сельское хозяйство собственными калийными удобрениями. Однако интенсивное внедрение передовых технологий выращивания сельскохозяйственных культур, использование капиллярных систем внесения удобрений увеличили спрос на бесхлорные калийные удобрения, и в частности на сульфат калия одного из компонентов NPK-удобрений. Сульфат калия применяется для различных культур и типов почв, и в первую очередь под культуры, чувствительные к хлору. Производство сульфата калия путем конверсии хлорида калия сульфатом натрия – наиболее приемлемый способ. Ранее проведены исследования по конверсии хлорида калия мирабилитом Тумрюкского месторождения, определены реологические свойства растворов и установлены основные параметры технологического процесса [1–3].

**Объекты и методы исследования.** В работе приводятся результаты изучения реологических свойств растворов после выделения глазерита, а также влияние технологических параметров на выделение хлорида натрия при их выпарке. Для исследований использовали флотационный хлорид калия следующего состава (мас.%): KCl – 95,3; NaCl – 2,97; н. о. – 1,1; $H_2O$ – 0,43 и мирабилит состава (мас.%): $Na_2SO_4$ – 44,8; $MgSO_4$ – 0,72; $CaSO_4$ – 2,50; NaCl – 0,3; н. о. – 7,0; вода – остальное.

Химический анализ растворов и выделенных осадков, реологические свойства растворов определяли согласно методикам [4], а также ГОСТ 20851.3-93 «Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия»; ГОСТ 24024.12-81 «Фосфор и неорганические соединения фосфора. Методы определения сульфатов»; ГОСТ 20851.4-75 «Удобрения минеральные. Метод определения воды»; ГОСТ 18995.1-73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности»; ГОСТ 10028-81 «Вискозиметры капиллярные стеклянные».

**Экспериментальная часть.** Сульфат калия получали конверсией хлорида калия сульфатом натрия при температуре 50 °С, Т : Ж = 1 : 1, продолжительности процесса 60 мин и мольном соотношении KCl : $Na_2SO_4$ = 1 : 1. Полученный на первой стадии глазерит растворяли в воде с добавлением хлорида калия. Разделение твердой и жидкой фаз проводили на фильтровальной установке при давлении 300 мм рт. ст. Площадь фильтрующей поверхности воронки – 0,005 м$^2$. Исследование реологических свойств глазеритового раствора осуществляли при различных температурах и различной степени упарки раствора.

**Результаты и их обсуждение.** При конверсии хлорида калия сульфатом натрия после отделения глазерита образуются маточные растворы, обогащенные хлоридом натрия. С целью дальнейшего повторного использования маточных растворов проведены исследования по их выпарке при температуре 60, 80 и 100 °С в зависимости от продолжительности процесса. На рис. 1 представлены данные по уменьшению объема маточного раствора в зависимости от времени выпарки.

Наиболее интенсивно процесс выпарки маточного раствора после отделения глазерита протекает при температуре 100 °С. При этом через 60 мин объем раствора уменьшается более чем на 50 %, в то время как при 80 и 60 °С эти показатели равны 20 и 5 % соответственно. В табл. 1 приведены данные изменения состава маточного раствора и количество выпавшего хлорида натрия от изменения объема маточного раствора при выпарке. С увеличением объема упаренной жидкости от 5 до 40 % количество выпавшего в осадок хлорида натрия повышается от 3,1 до 22,9 % от массы исходного маточного раствора, содержащего (мас.%): $K_2O$ – 6,86, $Na_2O$ – 11,67, $SO_4^{2-}$ – 3,46, $Cl^-$ – 16,02, $H_2O$ – 66,26. Из приведенных данных видно, что упаренный раствор обогащается незначительно ионами натрия и хлора при малом снижении в маточном растворе ионов калия и $SO_4^{2-}$. Выпавший осадок в основном содержит хлорид натрия с примесями калия и сульфат-ионов.

При выпарке 40 % объема исходного маточного раствора содержание $K_2O$ снижается с 6,86 до 5,20 %, сульфат-ионов – с 3,46 до 2,00 %. Содержание $Na_2O$ повышается от 11,67 до 12,25 %, а хлора – с 16,02 до 16,48 %.

В табл. 2 приведены результаты изменения реологических свойств маточных растворов в зависимости от уменьшения объема упаренного раствора и температуры. Плотность маточных

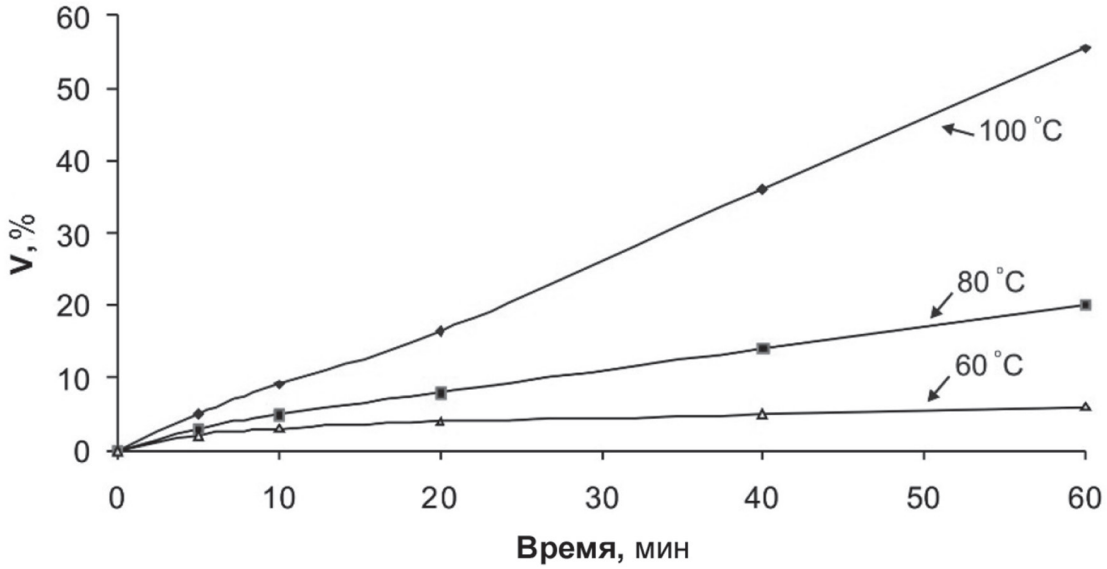



Рис. 1. Влияние продолжительности процесса и температуры выпарки на объем испарившейся влаги

Fig. 1. Influence of process duration and evaporation temperature on the volume of evaporated moisture

растворов с увеличением объема упаренного раствора повышается с 1,250 до 1,358 г/см$^3$ при температуре 20 °С и от 1,210 до 1,330 г/см$^3$ – при 80 °С. С повышением температуры плотность маточных растворов независимо от количества упаренной жидкости снижается.

Таблица 1. **Изменение химического состава маточного раствора при выпарке**

Table 1. **Change in the chemical composition of the mother liquor during evaporation**

| Объем упаренной жидкости, % | Состав упаренного маточного раствора, мас.% | | | | Масса осадка, % |
|---|---|---|---|---|---|
| | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_4^{2-}$ | $Cl^-$ | |
| 5 | 6,50 | 11,83 | 3,17 | 16,11 | 3,1 |
| 10 | 6,17 | 11,94 | 2,88 | 16,20 | 6,2 |
| 20 | 5,83 | 12,05 | 2,59 | 16,29 | 11,8 |
| 30 | 5,49 | 12,17 | 2,30 | 16,38 | 17,4 |
| 40 | 5,20 | 12,25 | 2,00 | 16,48 | 22,9 |

Таблица 2. **Реологические свойства упаренных маточных растворов после выделения глазерита**

Table 2. **Rheological properties of boiled off mother liquors after isolation of glaserite**

| Объем упаренной жидкости, % | Плотность, г/см$^3$ | | | | Вязкость, мПа·с | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 20 °С | 40 °С | 60 °С | 80 °С | 20 °С | 40 °С | 60 °С | 80 °С |
| 0 | 1,250 | 1,238 | 1,224 | 1,210 | 2,126 | 1,713 | 1,316 | 0,914 |
| 5 | 1,262 | 1,253 | 1,240 | 1,227 | 2,112 | 1,699 | 1,300 | 0,896 |
| 10 | 1,274 | 1,265 | 1,254 | 1,241 | 2,100 | 1,685 | 1,284 | 0,879 |
| 15 | 1,286 | 1,278 | 1,265 | 1,254 | 2,086 | 1,672 | 1,269 | 0,864 |
| 20 | 1,298 | 1,290 | 1,278 | 1,265 | 2,072 | 1,657 | 1,254 | 0,846 |
| 25 | 1,312 | 1,302 | 1,292 | 1,280 | 2,058 | 1,642 | 1,237 | 0,830 |
| 30 | 1,325 | 1,315 | 1,306 | 1,295 | 2,042 | 1,626 | 1,221 | 0,813 |
| 35 | 1,341 | 1,330 | 1,322 | 1,311 | 2,025 | 1,611 | 1,204 | 0,798 |
| 40 | 1,358 | 1,350 | 1,340 | 1,330 | 2,007 | 1,594 | 1,187 | 0,785 |

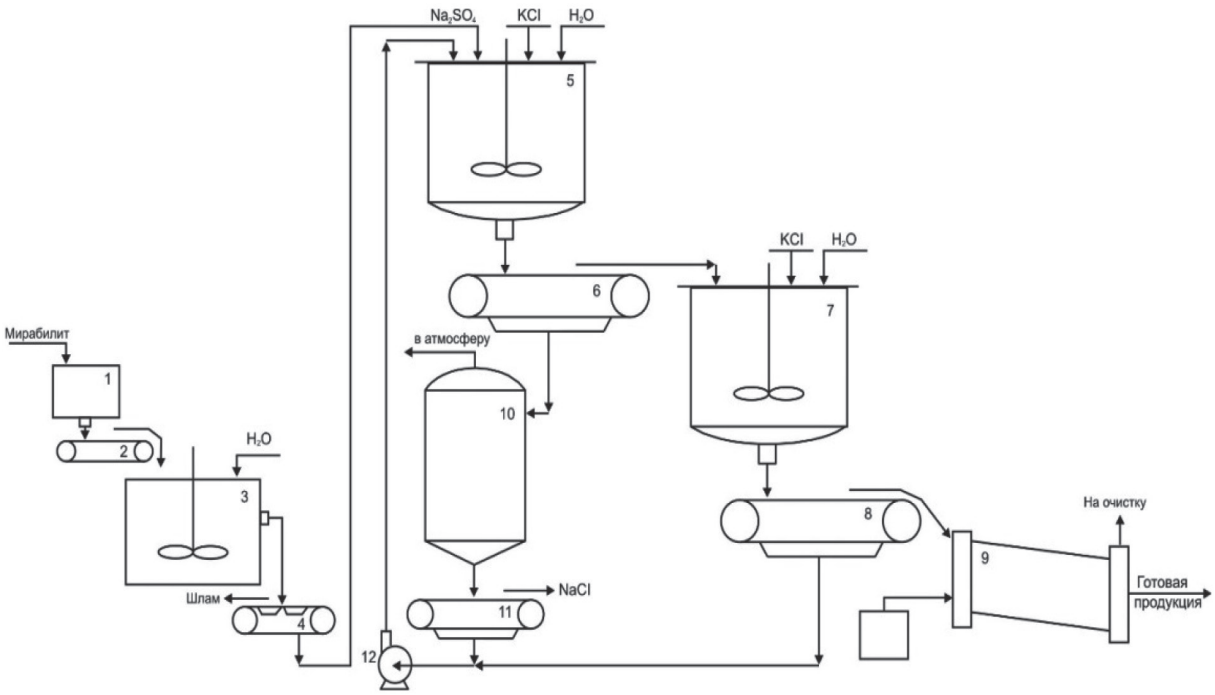



Рис. 2. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения сульфата калия из хлорида калия и мирабилита

Fig. 2. The hardware-technological scheme for the production of potassium sulfate from potassium chloride and mirabilite

Вязкость растворов после отделения осадка хлорида натрия с увеличением объема упаренной жидкости и повышением температуры снижается. Так, при 20 °С вязкость с 2,126 снижается до 2,007 мПа·с при испарении 40 % влаги и до 0,914 мПа·с при повышении температуры от 20 до 80 °С. Полученные результаты свидетельствуют о приемлемых реологических свойствах маточных растворов после отделения глазерита и их выпарки.

Для получения сульфата калия глазерит растворяли в воде с добавлением хлорида калия до соотношения сульфата натрия глазерита к хлориду калия, равного 1 : 1, при температуре 30 °С и продолжительности процесса 40 мин. Соотношение Т : Ж раствора поддерживали 1 : 1 исходя из суммарной нормы глазерита и хлорида калия. При этом получен сульфат калия, содержащий (мас.%): $K_2SO_4$ – 98,44; $Na_2SO_4$ – 0,22; NaCl – 0,45; $H_2O$ – 0,89. Степень конверсии – 86,65 % в пересчете на калий. Таким образом, проведенные исследования по конверсии флотационного хлорида калия Тюбегатанского месторождения мирабилитом Тумрюкского месторождения показали возможность получения сульфата калия и хлорида натрия.

На рис. 2 представлена технологическая схема получения сульфата калия. Сущность технологического процесса заключается в следующем: природный мирабилит конвейером подается в приемный бункер (*1*) и ленточным питателем (*2*) дозируется в реактор (*3*), куда одновременно подается вода для растворения. Полученный раствор фильтруется от механических и нерастворимых примесей (*4*). Фильтрат поступает в реактор (*5*), куда подается хлорид калия. Полученная пульпа идет на фильтрацию (*6*). Твердая фаза – глазерит с влажностью 6–8 % подается на II стадию конверсии (*7*), куда вводится расчетное количество хлорида калия и вода до массового соотношения Т : Ж = 1 : 1, пульпа перемешивается и фильтруется (*8*). Солевой осадок сульфата калия направляется в барабанную сушилку (*9*), а маточный раствор возвращается на растворение мирабилита. Маточный раствор после отделения глазерита упаривается (*10*), фильтруется (*11*) и также возвращается на I стадию конверсии (*12*).

На рис. 3 приведен материальный баланс получения сульфата калия из флотационного хлорида калия Тюбегатанского месторождения и мирабилита Тумрукского месторождения на 1 000 кг

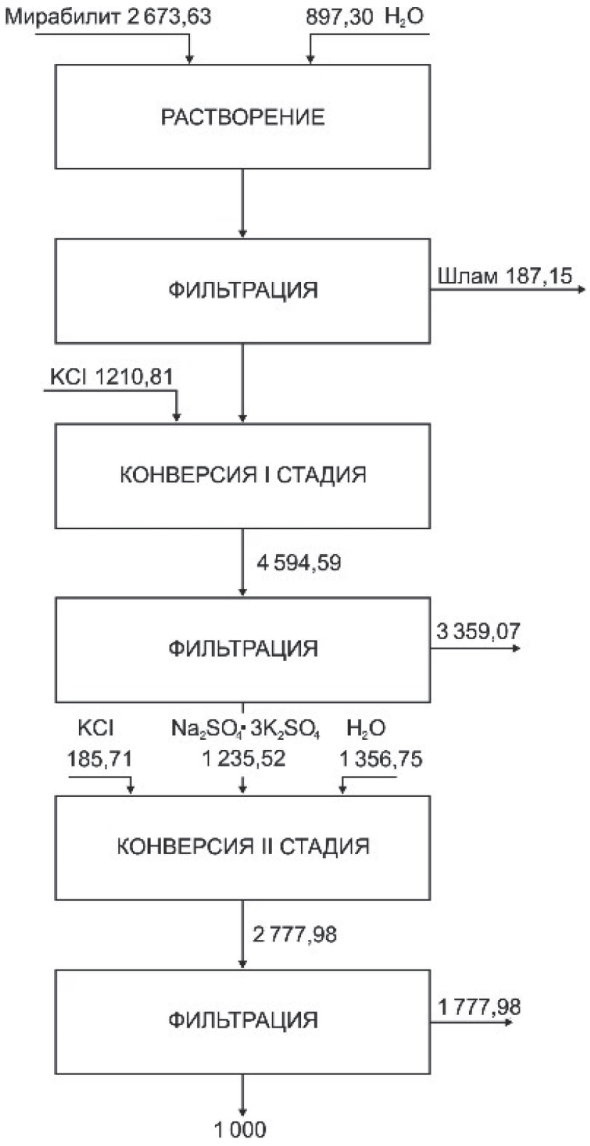



Рис. 3. Материальный баланс получения сульфата калия конверсионным методом из хлорида калия Тюбегатанского месторождения и мирабилита Тумрукского месторождения

Fig. 3. Material balance of obtaining potassium sulfate by the conversion method from potassium chloride of the Tyubegatan deposit and mirabilite of the Tumruk deposit

готового продукта. В табл. 3 представлены нормы технологического режима производства сульфата калия.

Таблица 3. **Нормы технологического режима производства сульфата калия конверсионным методом**

Table 3. **Norms of the technological regime for the production of potassium sulfate by the conversion method**

| Наименование параметров | Значение |
|---|---|
| *Растворение мирабилита* | |
| Температура, °С | 50–60 |
| Соотношение Т : Ж | 1 : 2 |
| *Конверсия хлорида калия и мирабилита* | |
| Температура, °С | 50–60 |
| Продолжительность процесса, мин | 50–60 |
| Соотношение Т : Ж | 1 : 1 |

*Окончание табл. 3*

| Наименование параметров | Значение |
|---|---|
| Плотность пульпы, кг/м$^3$ | 1 338–1 426 |
| *Фильтрация глазерита* | |
| Температура, °С | 50–60 |
| Влажность соли, % | 6–8 |
| *Конверсия глазерита хлоридом калия* | |
| Температура, °С | 30–40 |
| Соотношение Т : Ж в суспензии | 1 : 1 |
| Плотность пульпы, кг/м$^3$ | 1 450–1 500 |
| Влажность соли, % | 6–8 |
| *Сушка и охлаждение продукта* | |
| Температура сушки:<br>температура топочных газов на входе, °С<br>температура топочных газов на выходе, °С | <br>300–350<br>90–100 |
| влажность продукта, % | 0,4–0,8 |
| температура продукта, °С | 50–60 |

**Заключение.** Установлены оптимальные технологические параметры процесса конверсии флотационного хлорида калия Тюбегатанского месторождения мирабилитом Тумрюкского месторождения, разработана технологическая схема производства и рассчитаны схемы материальных потоков. Проведенные исследования состава и свойств маточных растворов после отделения глазерита при конверсии хлорида калия сульфатом натрия показали принципиальную возможность получения хлорида натрия из маточных растворов. Маточные и упаренные растворы обладают приемлемыми реологическими свойствами и хорошо перекачиваются.

## Список использованных источников

1. Реологические свойства и разделение фаз суспензий в процессе получения сульфата калия / М. А. Самадий [и др.] // Химия и хим. технология. – 2013. – № 1. – С. 2–5.

2. Получение сульфата калия из флотационного хлорида калия и мирабилита Тумрюкского месторождения / М. А. Самадий [и др.] // Химия и хим. технология. – 2013. – № 4. – С. 10–15.

3. Технология получения сульфата калия конверсионным методом из мирабилита Тумрюкского месторождения и хлорида калия Тюбегатанского месторождения / М. А. Самадий [и др.] // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари – 2010: III Респуб. науч.-техн. конф., Термиз, 31–23 апр. 2010 г. – Термиз, 2010. – С. 227–228.

4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник [и др.]. – М.: Химия, 1975. – 218 с.

## References

1. Samadiy M. A., Mirzakulova I. B., Boinazarov B. T., Mirzakulov Kh. Ch. Rheological properties and phase separation of suspensions in the process of obtaining potassium sulfate. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Chemistry and Chemical Engineering*, 2013, no. 1, pp. 2–5 (in Russian).

2. Samadiy M. A., Mirzakulova I. B., Melikulova G. E., Mirzakulov Kh. Ch. Obtaining potassium sulfate from flotation potassium chloride and mirabilite of the Tumryuk deposit. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Chemistry and Chemical Engineering*, 2013, no. 4, pp. 10–15 (in Russian).

3. Samadiy M. A., Mirzakulov Kh. Ch., Kucharov B. Kh., Juraeva G. S. Technology for obtaining potassium sulfate by the conversion method from mirabilite of the Tumruk deposit and potassium chloride of the Tyubegatan deposit. Analyst kimyo fanining dolzarb muammolari – 2010: III Republican scientific and technical conference, Termiz, April 31–23, 2010. Termiz, 2010, pp. 227–228 (in Russian).

4. Vinnik M. M., Erbanova L. N., Zaitsev P. M., Ionova L. A., Krotova I. K., Kuvshinnikov I. M. [et al.]. Methods for analizing phosphate raw matherials, phosphate and complex fert, lizers, feed phosphates. Moscow: Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).

## Информация об авторах

*Самадий Муроджон Абдусалимзода* – кандидат технических наук, доцент, заместитель директора по научной работе и инновациям. Янгиерский филиал Ташкент-

## Information about the authors

*Samadiy Murodjon* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Deputy Director for Research and Innovation. Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological In-

ского химико-технологического института (ул. Тинчлик, 1, 121000, Янгиер, Сырдарьинская область, Республика Узбекистан). E-mail: samadiy@inbox.ru

*Абдуллаев Баходир Урал угли* – ассистент. Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института (ул. Тинчлик, 1, 121000, Янгиер, Сырдарьинская область, Республика Узбекистан). E-mail: bahodir.abdullayev.92@mail.ru

*Усманов Илхам Икрамович* – доктор технических наук, профессор. Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института (ул. Тинчлик, 1, 121000, Янгиер, Сырдарьинская область, Республика Узбекистан). E-mail: ilkham_usmanov@inbox.ru

stitute (1, Tinchlik Str., 121000, Yangiyer, Syrdarya region, Republic of Uzbekistan). E-mail: samadiy@inbox.ru

*Abdullaev Bakhodir* – Assistant. Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological Institute (1, Tinchlik Str., 121000, Yangiyer, Syrdarya region, Republic of Uzbekistan). E-mail: bahodir.abdullayev.92@mail.ru

*Usmanov Ilkham I.* – D. Sc. (Engineering), Professor. Yangiyer branch of the Tashkent Chemical Technological Institute (1, Tinchlik Str., 121000, Yangiyer, Syrdarya region, Republic of Uzbekistan). E-mail: ilkham_usmanov@inbox.ru

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

## *ГЕАХІМІЯ*

### *GEOCHEMISTRY*

УДК 691.421
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-341-352

Поступила в редакцию 21.11.2022
Received 21.11.2022

**Р. Ю. Попов[1], Ф. И. Пантелеенко[2], Е. М. Дятлова[1], В. А. Бирюк[3], О. П. Мох[4], И. Р. Гула [5], А. Н. Шиманская[1], А. С. Самсонова[1]**

*[1]Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*
*[2]Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь*
*[3]Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, Минск, Беларусь*
*[4]Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, Минск, Беларусь*
*[5]Производственное унитарное предприятие «Лоевский комбинат строительных материалов» ОАО «Полесьестрой», Лоев, Беларусь*

# ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КРУПЕЙСКИЙ САД» ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Аннотация.** Рассмотрены особенности минералогического, гранулометрического и химического составов глинистого сырья месторождения «Крупейский сад», представлены его основные технологические свойства и цветовые характеристики, исследованы процессы, протекающие при термической обработке. Выявлено, что изученные глины отличаются высоким содержанием монтмориллонита и кварцевой составляющей в виде тонких фракций, что оказывает отрицательное влияние на технологичность получения керамических изделий на их основе. Разработаны составы керамических масс, включающие указанное глинистое сырье, отощающий (кварцевый песок или гранитоидные отсевы) и выгорающий компоненты, а также технология получения керамического кирпича, в том числе поризованного. Установлено, что в качестве отощителя целесообразно применять гранитоидные отсевы, которые обеспечивают более высокие прочностные характеристики изделиям вследствие особенностей минералогического состава и формы зерен. Определено оптимальное содержание опилок смешанных пород древесины (не более 3,5 мас.%), позволяющее интенсифицировать процессы сушки и обжига материала. Технико-экономическая эффективность разработанных составов масс и технологических режимов получения керамического кирпича подтверждена апробацией в условиях производственного унитарного предприятия «Лоевский комбинат строительных материалов» ОАО «Полесьестрой».

**Ключевые слова:** глина, химический и минералогический составы, керамика, структура, фазовый состав, кирпич, эксплуатационные характеристики

**Для цитирования.** Особенности применения глин месторождения «Крупейский сад» для производства керамики строительного назначения / Р. Ю. Попов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 341–352. https:// https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-341-352

**R. Yu. Popov[1], F. I. Pantsialeyenka[2], E. M. Dyatlova[1], V. A. Biryuk[3], O. P. Moh[4], I. R. Hula[5], H. M. Shymanskaya[1], A. S. Samsonava[1]**

*[1]Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*
*[2]Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus*
*[3]University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus*
*[4]Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus*
*[5]Production Unitary Enterprise "Loyevsky Combine of Building Materials" JSC "Polesestroy", Loev, Belarus*

# APPLICATION FEATURES OF CLAY RAW MATERIALS FROM THE "KRUPEISKY SAD" DEPOSIT FOR OBTAINING CERAMIC BUILDING MATERIAL

**Abstract.** The article considers chemical, mineralogical and granulometric features of clay raw materials from the "Krupeisky Sad" deposit, presents its technological and color properties. The thermal transformation of clays under firing conditions were studied. It was revealed that clays from the "Krupeisky Sad" deposit were characterized by a high content of

montmorillonite and fine-grained quartz, which had a negative impact on the technological effectiveness of the process of manufacturing ceramic products. Compositions, including clay raw materials from the "Krupeysky Sad" deposit, quartz sand or granite screenings, burnout additive, as well as a technology for producing ceramic bricks, were developed. It had been established that it is advisable to use granite screenings, because it provides higher strength characteristics of products due to the peculiarities of the mineralogical composition and the shape of the grains. In addition, the optimal content of sawdust (not more than 3.5 wt.%), which allowed to intensify the processes of drying and firing of the material, was determined. The technical and economic efficiency of the developed compositions and technological modes to obtain ceramic bricks were confirmed by test in the conditions of the Production Unitary Enterprise "Loyevsky Combine of Building Materials" JSC "Polesestroy".

**Keywords:** clay, chemical and mineralogical composition, ceramics, structure, phase composition, brick, performance characteristics

**For citation.** Popov R. Yu., Pantsialeyenka F. I., Dyatlova E. M., Biryuk V. A., Moh O. P., Hula I. R., Shymanskaya H. M., Samsonava A. S. Application features of clay raw materials from the "Krupeisky sad" deposit for obtaining ceramic building material. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 341–352. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-341-352

**Введение.** Анализ сырьевой базы глинистого сырья Республики Беларусь позволяет сделать выводы о том, что на территории страны залегают преимущественно легкоплавкие глины, содержащие в своем составе кроме глинистых минералов (монтмориллонит (бентонит), гидрослюда, реже каолинит), примеси кварца (в виде песка), полевого шпата, карбонатов (мел, мергель, мрамор и др.)), соединения железа, различные смешанослойные образования, иногда гипс [1–5].

Качество глинистых сырьевых материалов улучшается по мере приближения к южным границам республики [1–5]. Например, месторождения тугоплавких глин располагаются в основном в Гомельской и Брестской обл., содержание $Al_2O_3$ в них достигает 17–25 мас.% (при максимально достижимом 27 мас.%) (рис. 1).

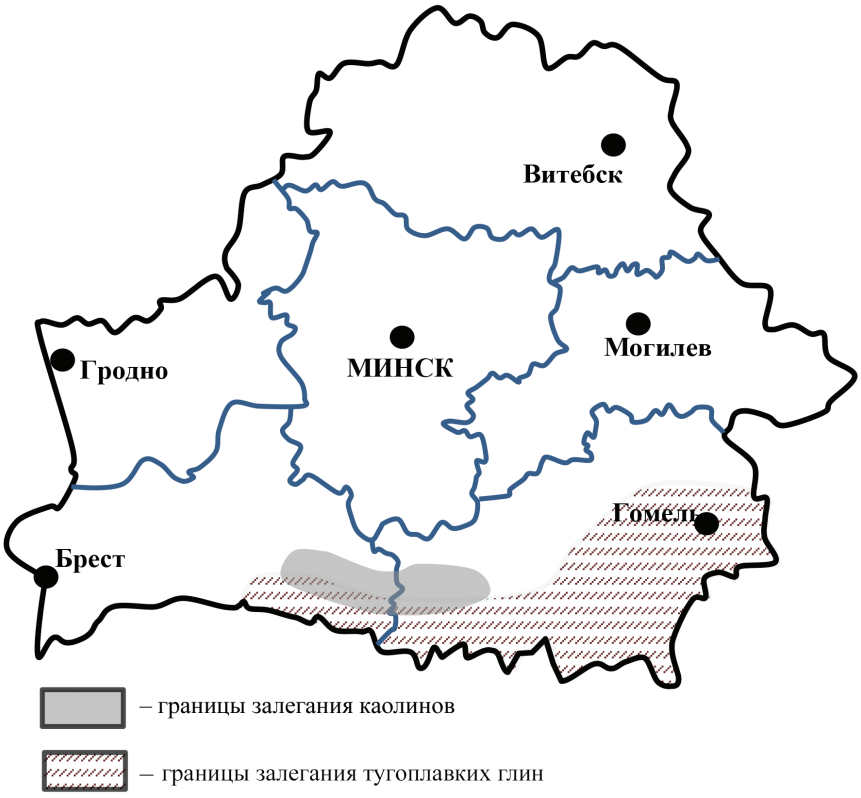



Рис. 1. Приблизительное распределение тугоплавкого и огнеупорного глинистого сырья на территории Республики Беларусь

Fig. 1. Approximate distribution of hard-melting and refractory clay raw materials across the territory of the Republic of Belarus

Комплексное изучение свойств глинистого сырья, особенностей его применения позволяет расширить сырьевую базу предприятий, ассортимент выпускаемой продукции, что способствует развитию отечественного производства, снижает зависимость предприятий от зарубежных поставщиков сырья, улучшает логистику и положительно сказывается на стоимости конечного продукта. При этом надо учитывать важный фактор – достижение необходимых характеристик материала, сохранение его эксплуатационных свойств.

Следует отметить, что качество глинистого сырья Республики Беларусь невысокое, однако применение селективного (избирательного) подхода к потреблению глин имеющихся месторождений может несколько расширить возможности предприятий.

Целью настоящего исследования является изучение возможности использования глин месторождения «Крупейский сад» для производства керамического кирпича.

**Основная часть.** Глинистое сырье месторождения «Крупейский сад» (Гомельская обл.) отличается достаточно сложным минералогическим составом, широким диапазоном технологических свойств и цветовых характеристик. Глины указанного месторождения существенно отличаются по химическому, минералогическому и гранулометрическому составам и залегают в четыре слоя (рис. 2) [5].

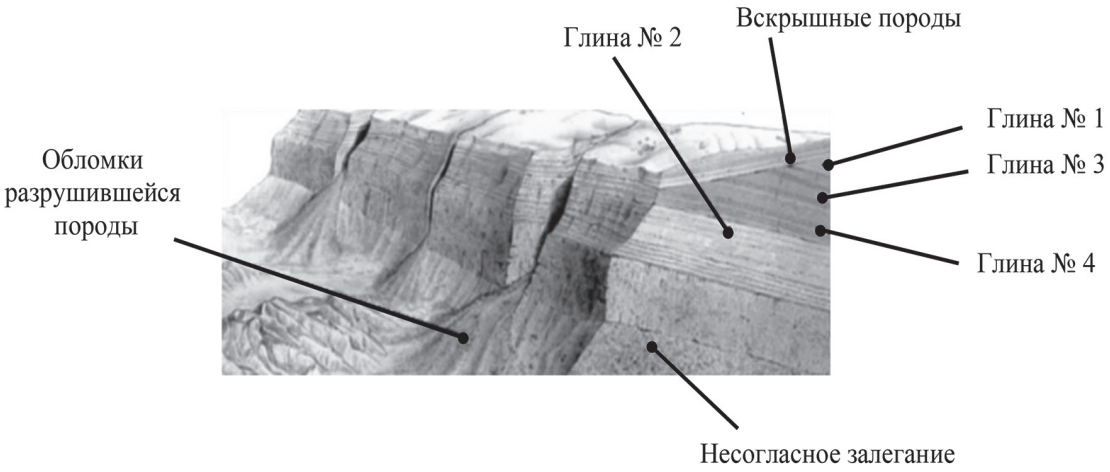



Рис. 2. Характерное расположение слоев глинистого сырья месторождения «Крупейский сад»

Fig. 2. Location of layers of clay raw materials from the “Krupeisky Sad” deposit

Характеристика глинистого сырья месторождения «Крупейский сад» приведена в табл. 1.

Вскрышные породы представлены почвенно-растительным слоем, песками от тонко- до мелкозернистых, супесью, а также глинами с высоким содержанием крупнозернистых карбонатных включений. Мощность их составляет 0,7–3,6 м.

Общее количество глинистого сырья месторождения «Крупейский сад», включая вскрышные породы, составляет 878,6 тыс. м$^3$.

Глинистое сырье указанного месторождения существенно отличается по таким технологическим параметрам, как пластичность, усадка, спекаемость и т. д., а также по цветовым характеристикам, которые зависят от соотношения основных минералообразующих компонентов, наличия тех или иных примесей, их количественного содержания. Так, в некоторых глинах кроме гидрослюды и монтмориллонита присутствуют каолинит, монотермит со структурной формулой $0{,}2R\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 2H_2O$ (где $R$ – $K_2O$, $Na_2O$, CaO, MgO), являющийся тонкой механической смесью гидрослюды и каолинита. Песчаная полиминеральная составляющая глинистого сырья слагается преимущественно из пылевидных тонко- и мелкозернистых фракций кристаллического кварца, полевых шпатов и гранитоидов. Кроме того, фрагментарно могут встречаться крупные вкрапления и образования карбонатов в виде доломита, мела, известняка, мергеля (см. табл. 1).

Для классификации глинистого сырья рассматриваемого месторождения проведены испытания, согласно ГОСТ 4069, ГОСТ 2642.4, ГОСТ 21216, которые позволили установить, что все глины ме-

Таблица 1. **Характеристика глинистого сырья месторождения «Крупейский сад»**

Table 1. **Characteristics of clay raw materials from the "Krupeisky Sad" deposit**

| Наименование компонента | Цвет | Усредненный химический состав, мас. % | | | | | | | | | Минералогический состав | | Глубина залегания, м |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | потери при прокаливании | глинистые минералы | иные компоненты | 0,5–3,5 |
| Глина № 1 | Рыжий | 8,46 | 83,15 | 2,58 | 0,84 | 0,24 | 0,42 | 0,08 | 0,85 | 3,38 | Монтмориллонит | Пески полиминеральные (кварцевая и полевошпатовая составляющая), карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железосодержащие соединения | 0,7–8,0 |
| Глина № 2 | Серый | 24,23 | 62,84 | 2,23 | 0,95 | 0,37 | 0,40 | 0,04 | 0,14 | 8,80 | Монтмориллонит, гидрослюда, каолинит, монотермит | Пески полиминеральные (кварцевая и полевошпатовая составляющая), железосодержащие соединения | 1,5–2,8 |
| Глина № 3 | Красно-серый | 14,53 | 65,09 | 8,55 | 1,20 | 0,59 | 0,49 | 0,04 | 0,14 | 9,37 | Монтмориллонит, гидрослюда | Пески полиминеральные (кварцевая и полевошпатовая составляющая), карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железосодержащие соединения | 3,5–6,0 |
| Глина № 4 | Рыже-серый | 15,59 | 64,29 | 6,03 | 1,03 | 0,95 | 0,82 | 0,10 | 0,61 | 10,58 | | | 0,5–3,5 |

сторождения «Крупейский сад», кроме глины № 2, относятся к легкоплавкому типу (ГОСТ 9169), в то время как последняя является тугоплавкой. По содержанию оксида алюминия (ГОСТ 9169) пробы глин различных слоев являются кислыми (менее 14 мас.% $Al_2O_3$) и полукислыми (14–28 мас.% $Al_2O_3$) с высоким содержанием свободного кремнезема в составе (более 25 мас.%).

Исходя из проведенных исследований гранулометрического состава можно сделать вывод, что по содержанию частиц размером менее 0,001 мм глины относятся к среднедисперсным (ГОСТ 9169), реже – высокодисперсным.

В зависимости от пластичности (ГОСТ 9169) глинистое сырье относится к группе умеренно- и среднепластичных, а при наличии монтмориллонита – высокопластичных.

Оценка чувствительности глин к сушке показала, что они являются реже среднечувствительными и чаще высокочувствительными, что объясняется присутствием минерала монтмориллонита.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (DSC 404 F3 Pegasus Netzsch) позволила выявить, что удаление физически связанной воды происходит при термической обработке сырья до 300 ºС, причем физическая влага удаляется ступенчато, что свидетельствует о достаточно сложном минералогическом составе глин и наличии в сырье одновременно нескольких глинистых минералов, например гидрослюды, монтмориллонита и др. (рис. 3).

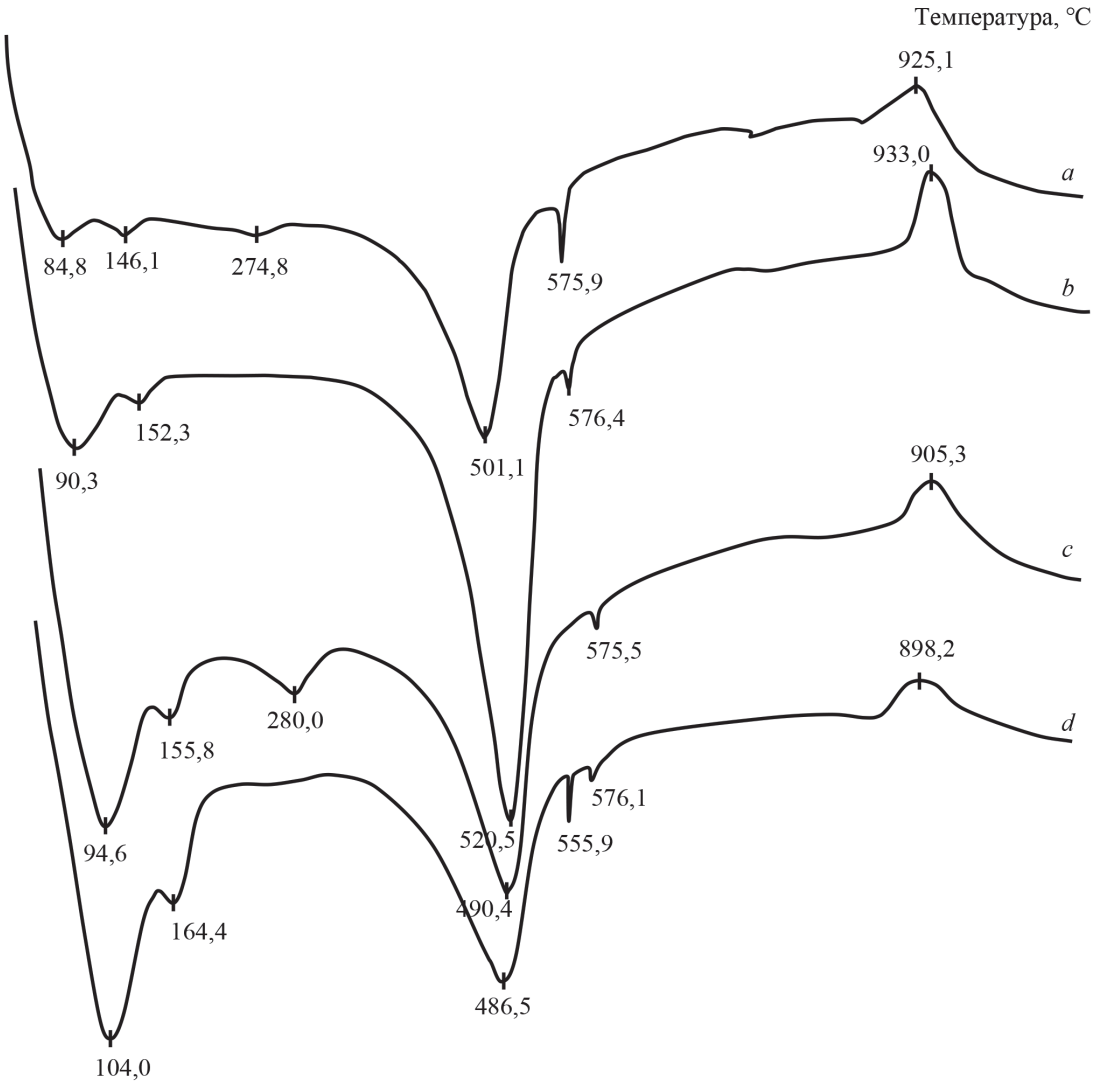



Рис. 3. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии глинистого сырья месторождения «Крупейский сад»: *a* – глина № 1; *b* – глина № 2; *c* – глина № 3; *d* – глина № 4

Fig. 3. Differential scanning calorimetry results of clay raw materials from the “Krupeisky Sad” deposit: *a* – clay N 1; *b* – clay N 2; *c* – clay N 3; *d* – clay N 4

Активизация процессов дегидратации глинистого сырья наблюдается в интервале температур 480–580 ºС. Эндотермические эффекты четко выражены и также имеют несколько ступеней. В указанном температурном интервале одновременно протекают полиморфные преобразования низкотемпературной модификации кварца в его высокотемпературную форму.

Обращает на себя внимание эндотермический эффект, фиксирующийся при температуре 530 ºС, который можно объяснить характерным поведением монтмориллонита в сырье при его термической обработке. Экзотермический эффект, наблюдаемый в глинах выше 890–905 ºС, связан с перестройкой структуры материала [6].

Образцы керамики, полученные на основе глинистого сырья месторождения «Крупейский сад» в интервале температур 900–1 050 ºС, согласно данным «Криминалистического атласа цветов ОТУ МВД СССР» (выдержки из издания «1000-цветный атлас стандартных образцов цвета», разработанный и выпускаемый НПО ВНИИМ им. Д. И. Менделеева), характеризовались следующей цветовой гаммой: глина № 1 – от красно-оранжевой 4.0–12/2 до коричнево-оранжевой 4.0–2/8; глина № 2 – от белой до розово-бежевой 4.3–10/2; глина № 3 – красно-коричневой 4.0–6/10; глина № 4 – коричневой 17.0–2/2 (рис. 4).

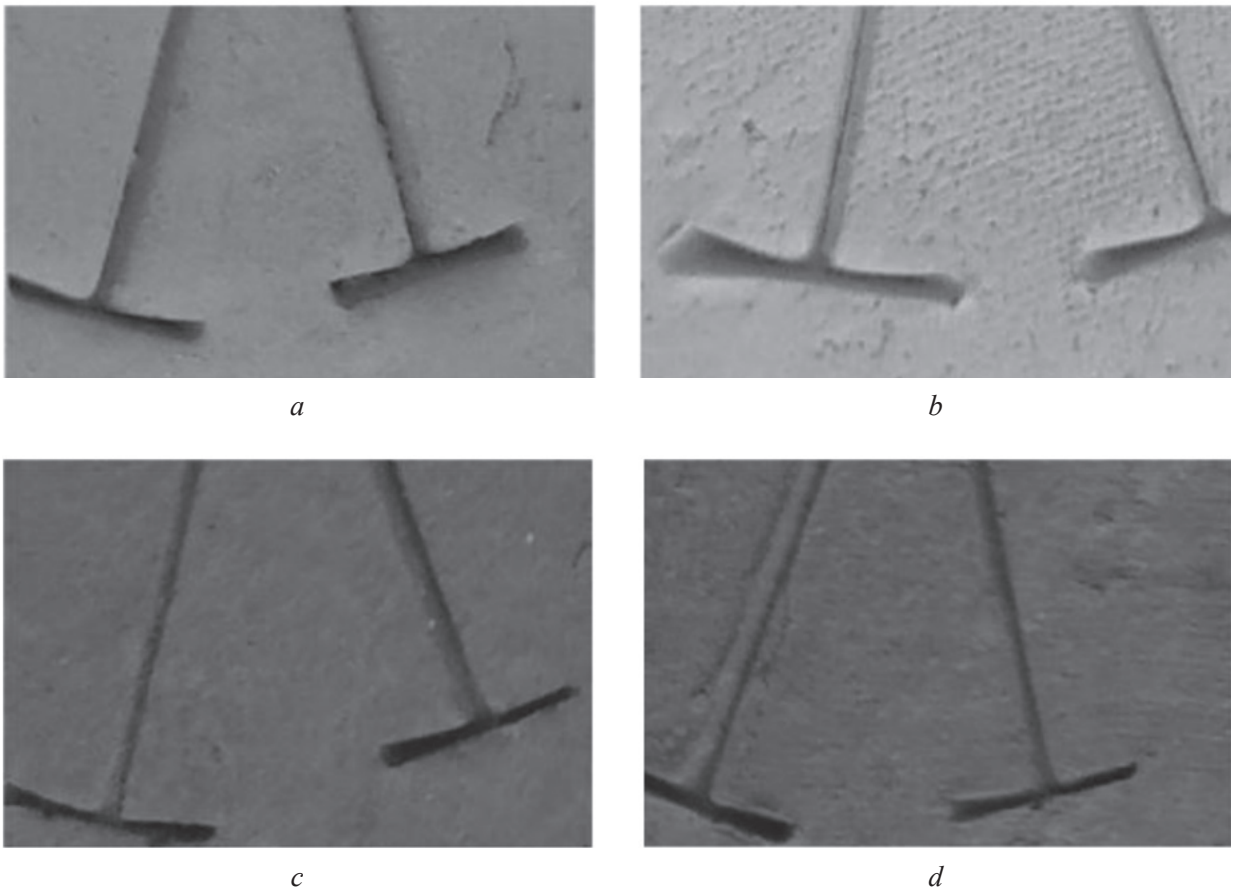


Рис. 4. Цветовые характеристики образцов керамики, полученных на основе глинистого сырья месторождения «Крупейский сад»: *a* – глина № 1; *b* – глина № 2; *c* – глина № 3; *d* – глина № 4 (температура обжига – 1 000 ºС)

Fig. 4. Color properties of the ceramic samples obtained on the basis of clay raw materials from the "Krupeisky Sad" deposit: *a* – clay N 1; *b* – clay N 2; *c* – clay N 3; *d* – clay N 4 (firing temperature – 1 000 ºC)

На следующем этапе работы изучалась возможность селективного применения указанного сырья для получения керамического кирпича, в том числе поризованного.

Для изготовления опытных образцов использовались отобранные пробы разных слоев глин рассматриваемого месторождения (ОСТ 21-78-88), в качестве отощителя выступал кварцевый песок месторождения «Лоев» или гранитоидные отсевы Микашевичского месторождения (ТУ BY 200161167.003). Содержание отощающих компонентов в составах керамических масс варьировалось в пределах 30–35 мас.%, что связано с особенностью минерального состава глин (наличие значительного количества монтмориллонита). Подготовка глины осуществлялась путем ее сушки в лабораторной электрической сушилке SNOL 58/350 при температуре 100–110 °С и далее измельчения до прохождения через сито с сеткой № 1. Отощающий и выгорающий компоненты использовались также в сухом виде, их предварительно просеивали через аналогичное сито. Керамическую массу получали путем тщательного перемешивания компонентов и увлажнения водой до влажности 16–18 мас.% с последующим вылеживанием в течение 1 суток.

Образцы керамики в виде кирпичиков размером 58 × 30 × 15 мм изготавливали методом набивки массы в металлическую форму. Полученные изделия подвяливались, высушивались в сушильном шкафу при температуре 100 ± 10 ºС, после чего подвергались обжигу в электрической печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 при температурах 900–1 050 ºС с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Технологические характеристики керамических масс, а также физико-химические свойства полученных образцов изучались по методикам, описанным в ГОСТ 21216, ГОСТ 7025, ГОСТ Р 58527, ГОСТ 2409, результаты исследований сведены в табл. 2.

Таблица 2. **Результаты проведенных исследований**

Table 2. **Research results**

| Образцы кирпича на основе глинистого компонента | Общая усадка, %, температура обжига, °С: | | | | Кажущаяся плотность, кг/м$^3$, температура обжига, °С: | | | | Открытая пористость, %, температура обжига, °С: | | | | Водопоглощение, %, температура обжига, °С: | | | | Предел прочности при сжатии, МПа, температура обжига, °С: | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 900 | 950 | 1 000 | 1 050 | 900 | 950 | 1 000 | 1 050 | 900 | 950 | 1 000 | 1 050 | 900 | 950 | 1 000 | 1 050 | 900 | 950 | 1 000 | 1 050 |
| Отощающий компонент – гранитоидные отсевы | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Глина № 1 | 8,0 | 8,2 | 8,4 | 9,7 | 2 080 | 2 094 | 2 118 | 2 133 | 23,2 | 22,0 | 19,9 | 19,4 | 11,1 | 10,5 | 9,4 | 9,1 | 26 | 34 | 42 | 48 |
| Глина № 2 | 3,4 | 3,9 | 5,5 | 6,3 | 1 841 | 1 844 | 1 880 | 1 943 | 29,5 | 29,3 | 28,9 | 27,2 | 16,0 | 15,9 | 15,4 | 14,0 | 29 | 38 | 43 | 44 |
| Глина № 3 | 6,7 | 6,9 | 7,1 | 7,8 | 2 060 | 2 068 | 2 090 | 2 107 | 25,1 | 24,7 | 22,8 | 21,0 | 12,2 | 11,9 | 10,9 | 10,0 | 27 | 34 | 39 | 41 |
| Глина № 4 | 5,4 | 5,6 | 6,5 | 6,3 | 1 933 | 1 948 | 1 973 | 1 988 | 27,1 | 26,3 | 24,8 | 23,9 | 14,0 | 13,5 | 12,6 | 12,0 | 27 | 30 | 32 | 35 |
| Отощающий компонент – кварцевый песок | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Глина № 1 | 8,1 | 8,9 | 10,5 | 12,0 | 1 957 | 1 960 | 1 981 | 2 013 | 26,5 | 25,3 | 24,7 | 23,9 | 13,5 | 12,9 | 12,5 | 11,9 | 20 | 23 | 29 | 35 |
| Глина № 2 | 3,5 | 6,5 | 9,0 | 9,1 | 1 800 | 1 804 | 1 819 | 1 858 | 32,6 | 32,6 | 32,1 | 30,1 | 18,1 | 18,1 | 17,6 | 16,2 | 24 | 27 | 28 | 30 |
| Глина № 3 | 6,8 | 8,1 | 9,0 | 10,5 | 1 835 | 1 855 | 1 902 | 1 932 | 28,3 | 28,1 | 27,1 | 25,9 | 15,4 | 15,2 | 14,2 | 13,4 | 16 | 18 | 23 | 23 |
| Глина № 4 | 5,5 | 5,9 | 6,2 | 6,5 | 1 978 | 2 002 | 2 042 | 2 066 | 29,9 | 29,6 | 28,1 | 26,8 | 15,1 | 14,8 | 13,8 | 12,9 | 10 | 12 | 15 | 18 |

Как видно из приведенных данных, использование гранитоидных отсевов в качестве отощающего компонента является более эффективным, поскольку керамика, включающая указанный природный материал, обладает более высокими механическими характеристиками, что, по-видимому, связано с лещадностью отсевов, то есть с наличием в материале частиц игольчатой или пластинчатой формы, содержание которых, согласно нормативно-технической документации, не должно превышать 15–35 мас.%. Присутствие зерен игольчатой или пластинчатой формы наряду с отощающим действием может оказывать армирующий эффект.

Следует отметить, что гранитоидные отсевы в составе могут содержать различные примеси (аморфные разновидности кварца, слюды, сульфиды, сульфаты, галоидные соединения, органические включения, глинистые компоненты) и пылевидные фракции основного вещества, включающего в значительных количествах оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в состав полевых шпатов и являющихся плавнями, которые при определенных обстоятельствах (например, при изменении среды обжига) могут способствовать формированию легкоплавких эвтектик самостоятельно либо при контакте с тонкими фракциями аморфного или кристаллического кварца, а также соединениями железа [7–9]. Наличие аморфных метастабильных компонентов и соединений с гидратными оболочками в керамических массах способствует повышению скорости реакций и аллотропных превращений в процессе термообработки и, следовательно, степени спекания материала. Хлориды, сульфаты, сульфиды, слюды могут активизировать протекание химических реакций, способствовать образованию легкоплавких эвтектик при более низких температурах, а органические примеси – изменять условия обжига [9]. Конечно, указанные примесные составляющие не всегда оказывают положительное влияние, поскольку при их неравномерном распределении в объеме материала могут образовываться дефекты керамики (например, выцветы, высолы, дутики и т. д).

В целом изменение показателей спекания керамических масс в указанном температурном интервале протекает медленно, значения физико-химических свойств материала отличаются несущественно, что связано, по-нашему мнению, со значительным содержанием в составах экспериментальных масс $SiO_2$, который, находясь в глинистом сырье в виде пылевидных фракций, характеризуется малой активностью.

Несмотря на то что использование гранитоидных отсевов дает ряд преимуществ (низкая стоимость, устойчивость поведения при термической обработке, эффективность применения при сушке и обжиге керамических масс, достаточная прочность), наличие лещадности материала при его достаточной твердости (6,0–6,5 по шкале Мооса) и прочности (100–300 МПа при сжатии) сказывается на износе технологического оборудования (дробилки, прессы и т. д.) и оснастки (мундштуки, струны резчиков и др.) (рис. 5).

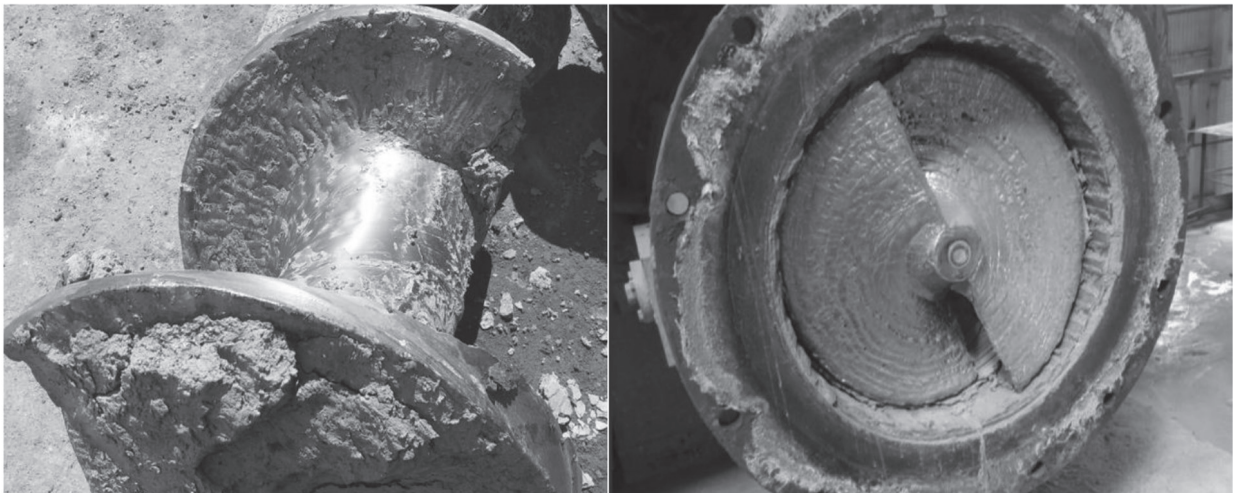


Рис. 5. Износ шнека вакуум-пресса, вызванный длительным воздействием керамических масс, содержащих гранитоидные отсевы

Fig. 5. Wear of the screw of extruder caused by prolonged exposure to ceramic masses containing granite screenings

Применение кварцевого песка в качестве отощителя, в свою очередь, тоже имеет ряд недостатков: полиморфизм при термообработке, что усложняет и удорожает процесс сушки и обжига кирпича, а также наличие карбонатных примесей в составе.

Исследования возможности использования кварцевого песка месторождения «Лоев» для получения керамического кирпича, проведенные в лабораторных условиях Белорусского государственного технологического университета, а также на Лоевском комбинате строительных материалов, показали, что замена гранитоидных отсевов на данный сырьевой материал существенным образом усложняет технологический процесс. Так, требуется изменять условия вакуумирования керамических масс и давление прессования при формовании изделий, увеличивать продолжительность сушки и обжига материала. Внешний вид изделия, полученного в производственных условиях с использованием в качестве отощителя кварцевого песка месторождения «Лоев», представлен на рис. 6.




Рис. 6. Внешний вид кирпича, полученного в производственных условиях с использованием в качестве отощителя кварцевого песка месторождения «Лоев»

Fig. 6. The appearance of a brick obtained under production conditions using quartz sand from the “Loev” deposit

С целью получения поризованных изделий в керамические массы, включающие глинистое сырье месторождения «Крупейский сад» и гранитоидные отсевы, вводились древесные опилки смешанных пород древесины в количестве 3,5–6,5 мас.% сверх 100 %.

Приготовление керамических масс и получение образцов осуществлялись по методике, описанной выше. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3. **Технологические характеристики керамических масс и физико-химические свойства поризованных изделий, полученных в интервале температур 900–1 050 °С**

Table 3. **Technological characteristics of ceramic masses and physicochemical properties of porous products obtained in the temperature range 900–1050 °C**

| Образцы кирпича на основе глинистого компонента | Общая усадка, % | Кажущаяся плотность, кг/м$^3$ | Открытая пористость, % | Водопоглощение, % | Предел прочности при сжатии, МПа |
|---|---|---|---|---|---|
| Глина № 1 | 4,8–9,1 | 1 450–1 530 | 35,7–46,4 | 23,5–31,8 | 12,5–17,5 |
| Глина № 2 | 5,4–11,1 | 1 749–1 916 | 23,2–35,8 | 12,2–20,5 | 26,5–42,0 |
| Глина № 3 | 6,0–12,1 | 1 585–1 803 | 28,6–41,1 | 14,7–26,0 | 17,5–23,5 |
| Глина № 4 | 5,9–13,1 | 1 728–1 887 | 23,0–35,4 | 12,2–20,5 | 17,0–24,0 |

Проведенные исследования показали, что выгорающий компонент оказывает неоднозначное влияние на формирование структуры материала в процессе обжига. Например, при минимальном содержании древесных опилок (до 3,5 мас.%) обожженные изделия характеризуются повышением механической прочности при сжатии на 8–10 %, что, возможно, связано с интенсификацией окислительно-восстановительных процессов в материале, дополнительным выделением энергии в изделиях в результате сгорания равномерно распределенного органического компонента в объеме полуфабриката. Введение опилок также способствует повышению коэффициента влагопроводности сформованного изделия, интенсифицирует процесс сушки, чего при наличии в составе керамических масс минерала монтмориллонита и значительного количества пылевидных фракций кварца не всегда возможно достигнуть. Опилки обеспечивают перенос влаги из внутренних слоев полуфабриката наружу без возникновения значительных сопротивлений и напряжений, снижают вероятность образования в результате сушки дефектов и трещин [7, 8]. Следует также отметить, что применение выгорающего компонента в составах керамических масс в количестве 3,5 мас.% позволяет снизить энергетические затраты предприятия на сушку и обжиг изделий на 10–12 %. Увеличение содержания опилок выше 3,5 мас.% приводит к образованию черной сердцевины в кирпиче, так называемому науглероживанию черепка, что ухудшает физико-химические свойства изделия.

При термической обработке керамического кирпича в условиях избыточного содержания газовой составляющей в смеси сгораемого топлива в тепловом агрегате возможно протекание следующих процессов:

до температуры 570 °С:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + Q \text{ (экзотермический процесс);}$$

при температуре выше 570 °С:

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - Q \text{ (эндотермический процесс).}$$

Указанные ниже процессы также теоретически возможны (в особенности при избытке соединений железа в составах масс):

$$Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + CO_2 + Q \text{ (экзотермический процесс);}$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 + Q \text{ (экзотермический процесс).}$$

Одновременно в указанном температурном интервале (570–580 °С) идет процесс дегидратации глинистого вещества, в результате чего могут протекать реакции взаимодействия железа с парами воды с образованием на первом этапе гидроксида железа, а затем его оксидов. Кроме того, возможно окисление железа кислородом:

$$4Fe + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3;$$

$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O;$$

$$2Fe + O_2 = 2FeO \text{ (при недостатке кислорода);}$$

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4 \text{ (при избытке кислорода).}$$

При избытке кислорода в газовоздушной смеси топлива идет следующее преобразование:

$$4FeO + O_2 = 2Fe_2O_3;$$

$$4Fe_3O_4 + O_2 = 6Fe_2O_3.$$

Процесс полного выгорания органических компонентов не приводит к ухудшению цветовых характеристик кирпича, он остается красного цвета, однако в восстановительной среде обжига при формировании FeO образуется черная сердцевина, а окраска кирпича может существенно изменяться от красного до желтого, иногда – до зеленого. При значительном содержании в составах кирпичных масс железосодержащих компонентов возможны выплавки металла (при восстановительной среде обжига).

Морозостойкость насыщенных водой поризованных изделий, обожженных в интервале температур 900–950 °С, составила 30–40 циклов «замораживание – оттаивание». Повышение температуры обжига до 1 000–1 050 °С привело к увеличению морозостойкости до 40–60 циклов.

По данным рентгенофазового анализа (D8 Advance фирмы Bruker), в структуре полнотелого и поризованного кирпича присутствуют следующие кристаллические фазы: кварц, кристобалит, фаялит и гематит. Как известно, кристобалит может обеспечивать повышение механических характеристик материала, но при этом снижать термические свойства керамики вследствие высоких значений температурного коэффициента линейного расширения (что также следует учитывать при охлаждении изделий в туннельной печи).

**Выводы.** Избыточное содержание монтмориллонита и кварцевой составляющей в виде тонких фракций в глинистом сырье существенным образом осложняет процессы получения керамики, технологичность проводимых операций. Массы на основе таких глин склонны к образованию трещин при получении изделий в производственных условиях предприятия, при этом увеличение продолжительности сушки и обжига сформованных изделий приводит к повышению расхода топливно-энергетических ресурсов, а также себестоимости конечного продукта.

Достижение минимально возможных затрат при термообработке полуфабриката кирпича допустимо лишь при повышении содержания в составах отощающих керамических масс. Оптимальным отощающим компонентом в рассматриваемом случае являются гранитоидные отсевы (несмотря на их высокое абразивное воздействие). Положительное влияние гранитоидных отсевов на механические характеристики керамики, по нашему мнению, объясняется, во-первых, лещадностью, которая способствует упрочнению структуры материала, во-вторых, присутствием примесной составляющей, а также пылевидных фракций гранитоидов, которые обеспечивают формирование легкоплавких эвтектик. Использование выгорающего компонента (опилок) в количестве не более 3,5 мас.% позволяет улучшить технологические характеристики керамических масс, ускорить процесс сушки благодаря положительному влиянию на процесс внутренней диффузии влаги и обжига полуфабриката за счет создания необходимых окислительно-восстановительных условий в материале и тепловом агрегате, содействующих спеканию керамики.

Испытания разработанных керамических масс в условиях Лоевского комбината строительных материалов показали их пригодность для получения керамического кирпича. Об эффективности предлагаемой технологии также свидетельствует снижение энергетических затрат при сушке и обжиге полуфабриката на 10–12 %.

Таким образом, детальные исследования глинистого сырья, расширение сырьевой базы керамических предприятий, изучение новых месторождений, селективная разработка месторождений способствуют повышению качества выпускаемой продукции и открывают новые возможности для производителей керамических материалов.

## Список использованных источников

1. Полезные ископаемые Белоруссии: к 75-летию БелНИГРИ / редкол.: П. З. Хомич [и др.]. – Минск.: Адукацыя і выхаванне, 2002. – 528 с.

2. Махнач, А. А. Введение в геологию Беларуси / А. А. Махнач; науч. ред. А. В. Матвеев. – Минск: Ин-т геол. наук НАН Беларуси, 2004. – 198 с.

3. Основы геологии Беларуси / А. С. Махнач [и др.]. – Минск: Ин-т геол. наук НАН Беларуси, 2004. – 392 с.

4. Particulars of the chemical mineralogical composition and properties of kaolins from Belorussian deposits / O. A. Sergievich [et al] // Glass and Ceramics. – 2012. – Vol. 69, № 3–4. – P. 94–98. https://doi.org/10.1007/s10717-012-9422-4

5. Prospects for using clayey raw materials of the Krupeiskii Sad deposit for producing heat-resistant ceramic products / R. Yu. Popov [et al.] // Glass and Ceramics. – 2022. – Vol. 78, № 9. – P. 362–368. https://doi.org/10.1007/s10717-022-00412-5

6. Уорелл, У. Глины и керамическое сырье / У. Уорелл; пер. с англ. П. П. Смолина; под ред. В. П. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 237 с.

7. Properties of ceramic wall materials with various burnout additives / I. V. Pishch [et al.] // Glass and Ceramics. – 2015. – Vol. 72, № 1–2. – P. 57–60. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9723-5

8. Пищ, И. В. Влияние некоторых добавок на процессы спекания и свойства керамического кирпича / И. В. Пищ, Ю. А. Климош, Р. Ю. Попов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2010. – № 3. – С. 11–13.

9. Августиник, А. И. Керамика / А. И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.

## References

1. Khtomich P. Z., Gudak S. P., Sinichka A. M., Gribik Ya. G., Karpuk V. V., Nikitin E. A., Poznyakevich Z. L. *Mineral resources of Belarus: To the 75th anniversary of BelNIGRI*. Minsk, Adukatsyya i Vykhavanne Publ., 2002. 528 p. (in Russian).

2. Makhnach A. A. *Introduction to the geology of Belarus*. Minsk, Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, 2004. 198 p. (in Russian).

3. Garetskii R. G., Naidenkov I. V., Aksamentova N. V., Arkhipova A. A., Pap A. M. [et al.]. *Fundamentals of the Geology of Belarus*. Minsk, Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences, 2004. 392 p. (in Russian).

4. Sergievich O. A., Dyatlova E. M., Malinovskii G. N., Barantseva S. E., Popov R. Yu. Particulars of the chemical mineralogical composition and properties of kaolins from Belorussian deposits. *Glass and Ceramics*, 2012, vol. 69, no. 3–4, pp. 94–98. https://doi.org/10.1007/s10717-012-9422-4

5. Popov R. Yu., Gula I. R., Dyatlova E. M., Shimanskaya A. N., Bogdan E. O., Kulish I. A. Prospects for using clayey raw materials of the Krupeiskii Sad deposit for producing heat-resistant ceramic products. *Glass and Ceramics*, 2022, vol. 78, no. 9, pp. 362–368. https://doi.org/10.1007/s10717-022-00412-5

6. Worrall W. E. *Clays and ceramic raw materials*. New York, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. 239 p.

7. Pishch I. V., Biryuk V. A., Klimosh Yu. A., Popov R. Yu., Shidlovskii A. V. Properties of ceramic wall materials with various burnout additives. *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 72, no. 1–2, pp. 57–60. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9723-5

8. Pishch I. V., Klimosh Yu. A., Popov R. Yu. Influence of some additives on processes of sintering and properties of a ceramic brick. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-tekhnichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2010, no. 3, pp. 11–13 (in Russian).

9. Avgustinik A. I. *Ceramics*. Leningrad, Stroyizdat Publ., 1975. 592 p. (in Russian).

## Информация об авторах

*Попов Ростислав Юрьевич* – кандидат технических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rospopov@mail.ru

*Пантелеенко Федор Иванович* – доктор технических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь. Белорусский национальный технический университет (ул. Я. Коласа, 24, корп. 7, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pan-teleenkofi@mail.ru

*Дятлова Евгения Михайловна* – кандидат технических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyatlova@belstu.by

*Бирюк Виктор Алексеевич* – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным

## Information about the authors

*Popov Rostislav Yu.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: rospopov@mail.ru

*Pantsialeyenka Fedor I.* – D. Sc. (Engineering), Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Honoured Scientist of the Republic of Belarus. Belarusian National Technical University (24, Ya. Kolas Str., building 7, Minsk, 220013, Republic of Belarus). E-mail: pan-teleenkofi@mail.ru

*Dyatlova Evgenia M.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: dyatlova@belstu.by

*Biruk Viktor A.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. University of Civil Protection of the Ministry of Emergency Situations of the Republic

ситуациям Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vik_biruk@tut.by

*Мох Олег Петрович* – заместитель начальника главного управления – начальник управления. Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь (ул. Коллекторная, 10, 220004, Минск, Республика Беларусь). E-mail: moholeg@yandex.ru

*Гула Игорь Романович* – директор. Лоевский комбинат строительных материалов ОАО «Полесьестрой» (ул. Батова, 66, 247095, г. п. Лоев, Гомельская обл., Республика Беларусь). E-mail: loev_ksm@mail.ru

*Шиманская Анна Николаевна* – кандидат технических наук, старший преподаватель. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shimanskaya@belstu.by

*Самсонова Александра Сергеевна* – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aleksasha_samsonova@mail.ru

of Belarus (25, Mashinostroiteley Str., Minsk, 220118, Republic of Belarus). E-mail: vik_biruk@tut.by

*Moh Oleg P.* – Deputy Chief of Head Department – Head of the Department. Ministry of Natural Resources and Environmental Protection of the Republic of Belarus (10, Kollektornaya Str., Minsk, 220004, Republic of Belarus). E-mail: gorksm@mail.ru

*Hula Igor' R.* – Director. Loyevsky Combine of Building Materials JSC "Polesestroy" (66, Batov Str., Loev, Gomel region, 247095, Republic of Belarus). E-mail: loev_ksm@mail.ru

*Shymanskaya Hanna M.* – Ph. D. (Engineering), Senior Lecturer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: shimanskaya@belstu.by

*Samsonava Aliaksandra S.* – Graduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: aleksasha_samsonova@mail.ru