

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2024. Т. 60, № 4

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2024. Т. 60, № 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

Алексей Валентинович Труханов – Отделение химии и наук о Земле
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
Н. И. Минич (ведущий редактор журнала) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. В. Артемьев – Белорусский государственный университет, 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
С. В. Какарека – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калинин – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. А. Левицкий – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
С. А. Усанов – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биорганической 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. 2024. Т. 60, № 4.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Н. И. Минич*

Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 13.11.2024. Выход в свет 27.11.2024. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 52 экз. Заказ 231.

Цена: индивидуальная подписка – 14,01 руб., ведомственная подписка – 32,74 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, 2024

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2024, vol. 60, 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)*

Editor-in-Chief

Aleksey V. Trukhanov – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences
of Belarus, Minsk, Belarus

Editorial board

- Alexandr V. Bilyukevich** (*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
- Natallia I. Minich** (*Lead Editor*) – Publishing House “Belaruskaya Navuka”, Minsk, Belarus
- Vladimir E. Agabekov** – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus
- Mikhail V. Artemyev** – Belarusian State University, 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
- Sergey B. Kakareka** – Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk,
Belarus
- Elena N. Kalinichenko** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus
- Anatoly I. Kulak** – Institute of General and Inorganic 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
- Ivan A. Levitsky** – Belarusian State University of Technology, 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
Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, 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

Editorial Council

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, Warszawa, 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, 2024, vol. 60, no. 4.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *N. I. Minich*
Computer imposition *L. I. Kudzerko*

It is sent of the press 13.11.2024. Appearance 27.11.2024. Format 60×84¹/₈. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 52 copies. Order 231.
Price: individual subscription – 14,01 byn., departmental subscription – 32,74 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, 2024

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

- Гайдук Ю. С., Коробко Е. В., Голодок Р. П., Усенко А. Е., Паньков В. В.** Золь-гель синтез, структура и магнитные свойства алюмоферрита бария для использования в составе магнитореологических жидкостей 271
- Рустембеков К. Т., Тойбек А. А., Касенов Б. К., Стоев М.** Новые оксотеллуриды гадолиния: синтез и характеристика 281
- Яскельчик В. В., Жарский И. М., Черник А. А.** Кинетические особенности электрохимического осаждения меди на углеродистую сталь из цитратно-аммиачного электролита меднения 290

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Шутова Т. Г., Потапович А. И., Костюк Т. В., Ливонович К. С., Костюк В. А.** Получение, морфология, антирадикальная и биологическая активность кверцетин-содержащих наночастиц зеина и их субмикронных агрегатов 300

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Серченя Т. С., Охремчук Е. В., Валентович Л. Н., Лапина В. С., Свиридов О. В.** Комбинированные системы полимеразной цепной реакции и иммуноанализа с времяразрешенной флуориметрией или мембранной иммунохроматографией для количественного определения ДНК бактерий *Salmonella enterica* 314

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

- Боркина Я. В., Флейшер В. Л.** Особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и влияние ее на свойства бумаги и картона 326
- Черепица С. В., Сытова С. Н., Соболенько Л. Н., Коваленко А. Н., Юшкевич Д. В., Заяц М. Ф., Егоров В. В., Лещёв С. М.** Определение количественного содержания летучих компонентов в этанолсодержащей продукции 340

НАВУКІ АБ ЗЯМЛІ

- Аронов Г. А.** Современная сейсмогеодинамическая активность Солигорского горнопромышленного региона 347

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

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

- Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Golodok R. P., Usenka A. E., Pankov V. V.** Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of barium aluminoferrite for use in magnetorheological fluids 271
- Rustembekov K. T., Toibek A. A., Kasenov B. K., Stoev M.** New gadolinium oxotellurites: synthesis and characteristics 281
- Yaskelchik V. V., Zharsky I. M., Chernik A. A.** Kinetic specifics of electrochemical deposition of copper on in citrate-ammonia copper plating electrolyte..... 290

COLLOIDAL CHEMISTRY

- Shutava T. G., Potapovich A. I., Kostyuk T. V., Livanovich K. S., Kostyuk V. A.** Preparation, morphology, antiradical and biological activity of quercetin-containing nanoparticles of zein and their submicron aggregates 300

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Serchenya T. S., Akhremchuk K. U., Valentovich L. N., Lapina V. S., Sviridov O. V.** Combined systems of polymerase chain reaction and a time-resolved fluorescence immunoassay or membrane immunochromatography for quantitative determination of *Salmonella enterica* bacterial DNA..... 314

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Borkina Ya. V., Fleisher V. L.** Features of electrolyte coagulation of modified polyamide resin and its effect on the properties of paper and cardboard 326
- Charapitsa S. V., Sytova S. N., Sabalenka L. N., Kavalenka A. N., Yushkevitch D. V., Zayats M. F., Egorov V. V., Leschev S. M.** Determination of the quantitative content of volatile components in ethanol-containing products..... 340

EARTH SCIENCES

- Aronov G. A.** Recent seismogeodynamic activity within the Soligorsk mining region 347

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 532.135, 537.622, 546.05
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-271-280>

Поступила в редакцию 06.09.2023
Received 06.09.2023

Ю. С. Гайдук¹, Е. В. Коробко², Р. П. Голодок¹, А. Е. Усенко¹, В. В. Паньков¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
АЛЮМОФЕРРИТА БАРИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В СОСТАВЕ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**

Аннотация. Перспективным направлением применения микро- и наноразмерных магнитных частиц является создание магнитореологических материалов, в которых такие частицы являются компонентом комплексной дисперсной фазы. Наибольшую роль играет высокое значение напряжения сдвига в суспензиях на основе магнитных частиц при приложении магнитного поля, а также низкое значение коэрцитивной силы. Целью работы являлось изучение структуры, морфологии, магнитных свойств алюмоферрита бария и оценка его эффективности в магнитном поле (по реологическим свойствам магнитореологической жидкости, изготовленной с его использованием). Цитратным золь-гель методом синтезирован алюмоферрит бария $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ гексагональной структуры. С использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, магнетометрии исследованы его структурные и микроструктурные особенности, магнитные свойства. Порошок обладал максимальной удельной намагниченностью $M = 20,4 \text{ A} \times \text{m}^2/\text{kg}$ и коэрцитивной силой $H_c = 4,8 \text{ kOe}$ (при 300 К). Высокое значение напряжения сдвига суспензии (3,5 кПа) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (625 мТл) позволяют считать полученный материал перспективным для использования в качестве дополнительного функционального наполнителя для магнитореологических жидкостей.

Ключевые слова: феррит бария, магнитореологические жидкости, магнитные жидкости

Для цитирования. Золь-гель синтез, структура и магнитные свойства алюмоферрита бария для использования в составе магнитореологических жидкостей / Ю. С. Гайдук [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 271–280. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-271-280>

Yu. S. Haiduk¹, E. V. Korobko², R. P. Golodok¹, A. E. Usenka¹, V. V. Pankov¹

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**SOL-GEL SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES
OF BARIUM ALUMINOFERRITE FOR USE IN MAGNETORHEOLOGICAL FLUIDS**

Abstract. A promising area of application of micro- and nanosized magnetic particles is the creation of magnetorheological materials in which such particles are a component of a complex dispersed phase. Of greatest importance is the high shear stress in suspensions based on magnetic particles when a magnetic field is applied, as well as low value of the coercive force. The aim of the work was to study the structure, morphology, and magnetic properties of barium aluminoferrite powders, and to evaluate their effectiveness in magnetic fields by the rheological properties of magnetorheological fluids fabricated using them. Barium aluminoferrite $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ of hexagonal structure was synthesized by the citrate sol-gel method. Using the methods of X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, magnetometry, its structural and microstructural features, and magnetic properties were studied. The powder had a maximum specific magnetization $M = 20.4 \text{ A} \times \text{m}^2/\text{kg}$ and a coercive force $H_c = 4.8 \text{ kOe}$ (at 300 K). The high shear stress (3.5 kPa) at a relatively low magnetic field induction (625 mT) makes it possible to consider the resulting material as promising for use as an additional functional filler for magnetorheological fluids.

Keywords: barium ferrite, magnetorheological fluids, magnetic fluids

For citation. Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Golodok R. P., Usenka A. E., Pankov V. V. Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of barium aluminoferrite for use in magnetorheological fluids. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 271–280 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-271-280>

Введение. Магнитореологические жидкости (МРЖ) относятся к числу так называемых интеллектуальных материалов, реологические и механические свойства (вязкость, напряжение сдвига, предел текучести и т. д.) которых можно контролируемо изменять во внешнем магнитном поле. Реологические свойства таких жидкостей заключаются в изменении их вязкопластичных свойств за счет взаимодействия наполняющих их магнитных частиц с магнитным полем, что связано в первую очередь с изменением структуры жидкости, а именно с ориентацией структурных образований по направлению поля. Известно, что МРЖ могут использоваться в качестве рабочих тел в магнитоуправляемых механических передаточных устройствах (например, в амортизаторах [1], регулирующих клапанах, различных устройствах виброзащиты и сейсмозащиты, прецизионной полировке [2], космической и военной технике [3], биомеханике и биомедицине [4, 5] и т. д.). В общем случае МРЖ представляют собой суспензии, состоящие из высокодисперсных и ультрадисперсных сильно намагничивающихся частиц, взвешенных в ненамагничивающейся жидкости и стабилизированных поверхностно-активными веществами. Из-за большой намагниченности насыщения обычно используются высокодисперсные частицы карбонильного железа, полученные термическим разложением пентакарбонила железа. Кроме того, в качестве материала частиц магнетиков могут использоваться некоторые металлы и их сплавы или оксиды (например, магнетит или ферриты) [6, 7]. В качестве жидкости-носителя могут применяться минеральные и силиконовые масла, полиэферы, синтетические углеводороды, а в отдельных случаях даже вода. Для стабилизации МРЖ в качестве наполнителей используются частицы размеров от долей нанометров до десятков микрометров, что заметно замедляет их оседание, а также применяются поверхностно-активные вещества, препятствующие слипанию и седиментации частиц в жидкости. Традиционно применяемые в качестве функционального наполнителя МРЖ частицы карбонильного железа обладают сферической формой. Включение несферических частиц ферритов в составы МРЖ дает некоторое преимущество, связанное с появлением синергетического эффекта увеличения вязкости [6]. Вместе с тем нет четкого представления о влиянии природы и формы частиц наполнителя и таких параметров, как размер частиц, коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, на магниточувствительность МРЖ.

МРЖ, представляющая собой суспензию, должна обладать определенной степенью дисперсности частиц твердой фазы, хорошей смачиваемостью дисперсионной среды, достаточно равномерным распределением частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, хорошей агрегативной и седиментационной устойчивостью, заданными реологическими свойствами (текучестью), способностью к структурированию во внешнем магнитном поле. К функциональным наполнителям-ферритам обычно предъявляются требования высокой намагниченности, низкой коэрцитивной силы и выраженного фактора формы (анизометричности) частиц.

В качестве перспективных ферритмагнитных материалов активно исследуются феррит кобальта и ферриты кобальта-цинка, которые получают обычно методами соосаждения, золь-гель методом, методом электростатического распыления и другими способами [8–10]. Феррит цинка имеет решетку кубической шпинели с нормальным типом распределения катионов по подрешеткам, а феррит кобальта обладает обратимым распределением катионов. Структурные отклонения вызывают неравновесное распределение катионов в решетке, что является причиной изменения магнитных свойств [11–14]. Изменяя распределение катионов в решетке феррита за счет образования твердых растворов можно в известных пределах менять магнитные свойства материала. Например, введение немагнитного иона Zn^{2+} в решетку феррита кобальта, занимающего преимущественно тетраэдрические позиции, приведет к миграции ионов Fe^{3+} в октаэдрические позиции, что вызовет увеличение магнитного момента [13].

В предыдущих работах [14, 16] нами изучались возможности применения для создания магнитореологических материалов ферритов со структурой шпинели – феррита кобальта и феррита кобальта-цинка. Феррит кобальта-цинка ранее исследовался с целью оценки возможности его использования в качестве поглощающих и экранирующих материалов [17, 18]. Порошок $Co_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$, полученный методом распылительной сушки с последующим отжигом в матрице инертного компонента NaCl, имел удельную намагниченность около $\sim 45 \text{ А} \times \text{м} \times \text{кг}^{-1}$ и в суспензии индустриального масла показывал напряжение сдвига $\sim 1,0 \text{ кПа}$ при индукции

магнітнага поля 625 мТл [16]. Порошок $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$, атрычаны метадом саажаджання с паследуючым абжыгам пры 740 °С, паказывал в тэх же ўмовах напружанне сдвига ~ 3,5 кПа. Распылітэльнай сушке падвергался асадок, атрычаны дабаўленнем воднага раствора амміака к раствору ісходных нітрата жалеза, нітрата кобальта і хларыда цынка. Эці же соли былі іспользаваны для атрычання кобальт-цынковага феррыта метадом саажаджання.

Гексаферрытамі называюць феррыты, ізаструктурныя магнетоплюмбіту. Счытаецца, што атрычання аднофазных гексаферрытаў слоўней, чым атрычання шпынелей, аднако в настаящее время их успешно получают самыми разнообразными методами, включая керамический, золь-гель, микроэмульсионный, метод саажаджання, гідротэрмальны, самораспространяючыся высокатемпературны і др. [19].

Гексаганальныя феррыты раздзяляюць на нескількі тыпаў: М, Z, W, X, Y, U. Феррыты М-тыпа атрычаны найбольшае распастаненне. Они отличаются химической стабильностью, наличием магнитной анизотропии, высокими значениями температуры Кюри, большим сопротивлением и широким диапазоном частот магнитного резонанса [19–21]. Изученный нами гексаферрит бария имел структуру М-тыпа. Даныы феррыт ісследовался в качестве компонента новых поглощающих и экранирующих материалов благодаря его свойствам поглощения микроволнового излучения [19]. Легирование алюминием гексаферрита бария производилось преимущественно с целью регулирования (увеличения) его электрического сопротивления для расширения диапазона частот переменного тока полей, в которых эксплуатируются магнитные материалы [20]. Целью настаящей работы является атрычання полідысперснаго алюмоферрыта бария, изучение его структуры, морфології, магнітных і магнітореологічных свойств для применения в качестве наполнителя высокоэффективной МРЖ.

Методика эксперымента. Алюмоферрыт бария $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ атрычаны цытратным золь-гель метадом. Навескі нітратов бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ («ч.», 11,92 г), алюмінія $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.», 34,24 г), жалеза $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ («ч.», 186,0 г) паследаватэльна растварялі в 200 мл дыстыліраваннай воды, затем дабаўлялі 251,03 г моногидрата лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \times \text{H}_2\text{O}$ («х. ч.») і перемешивали до полного растворения. Смесь выпаривали і прокалівали в фарфоровой чашке на электрической плите до прекращения выделения газообразных продуктов разложения нитратов і лимонной кислоты (наблюдался переход черной окраски в коричневую), затем измельчали спек в ступке і обжыгали на воздухе при 960 °С на протяжении 3 ч.

Рентгенографічныя ісследования проводили с использованием дифрактометра ДРОНЗ ($\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение, $\lambda = 0,1790$ нм) в интервале углов $2\theta = 6\text{--}90^\circ$. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) D определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера, формула 1).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta'}, \quad (1)$$

где k – константа, соответствующая типу решетки, для гексаферрита равная 0,89, λ – длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 0,1790$ нм, β – полуширина дифракционного пика на полувысоте, град, 2θ – положение пика. Для вычисления β на цифровых дифрактограммах использовалась программа «Расчет экспериментальных дифрактограмм 5.2».

Степень кристалличности оценивали следующим образом:

$$\left(1 - \frac{I_{\text{фон}}}{I_{114}}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где I_{107} – интенсивность 100 % рефлекса (в нашем случае рефлекс с индексом $\langle 114 \rangle$), а $I_{\text{фон}}$ – уровень фонового сигнала [22].

ИК-спектры записывали на спектрометре AVATAR FTIR-330 (ThermoNicolet) в области волновых чисел (ν) 400–700 см^{-1} с разрешением ± 1 см^{-1} . Запись производили метадом диффузионного рассеяния при помощи приставки Smart Diffuse Reflectance.

Метадом сканирующей электронной микроскопии применяли для изучения структуры поверхности поликристаллических і пленочных образцов на приборе LEO 1420. Для оценки распределения частиц по размерам использовался относительный метадобсчета при помощи построения

гистограмм, показывающих процентное содержание частиц каждого класса. Процентное содержание частиц (ордината гистограммы) рассчитывалось по формуле $n = 100A/N$, где A – число частиц данного класса на выбранном участке, а N – их суммарное число.

Исследование магнитных характеристик проводилось на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd, где были записаны петли гистерезиса при температурах 10 и 300 К и индукции магнитного поля $B_{\max} = 8$ Тл.

Магнитореологическую чувствительность наполнителей определяли на вискозиметре НААКЕ RV 12, оснащённом индуктором магнитного поля, с измерительной ячейкой типа пластина–пластина. Нижняя пластина вискозиметра изготовлена из немагнитной стали, верхняя – из магнитной. Тестирование образцов МРЖ проводили в постоянном магнитном поле индукцией от 62,5 до 625 мТл. Магнитореологические свойства жидкости определяли в фиксированном магнитном поле при изменении скорости сдвига от 0,01 до 536 с⁻¹. Магниточувствительность оценивалась по изменению напряжения сдвига МРЖ при воздействии постоянного магнитного поля различной индукции.

Для проведения тестирования образец МРЖ готовили путем механического диспергирования, используя в качестве магниточувствительной дисперсной фазы частицы алюмоферрита бария в количестве 20 мас.%, жидкости-носителя – синтетическое масло Mobil 22, антиседиментационной добавки – моноолеат глицерина в количестве 2 мас.%. Для увеличения распределения моноолеата глицерина по поверхности частиц алюмоферрита бария его предварительно растворяли в синтетическом масле. Предварительно просеянный алюмоферрит бария вводили небольшими порциями при тщательном перетирании каждой из них.

Термический анализ производился на синхронном анализаторе Netzsch STA-449c Jupiter в температурной области 20–1 200 °С при скорости нагрева 5°/мин на воздухе. Масса образца составляла 50–100 мг. Применялся синхронный ТГ-ДТА/ДСК анализ, при котором одновременно измеряется изменение теплового потока и массы образца как функция от температуры или времени.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры рентгенофазового анализа (РФА) порошка алюмоферрита бария после обжига на воздухе при 960 °С. На спектре фиксируется формирование в качестве преобладающей фазы алюмоферрита бария. Дифракционные рефлексы отличаются высокой интенсивностью и малым уширением, что свидетельствует о формировании высокоупорядоченной кристаллической решетки.

По данным анализа РФА-спектра средний размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по избранным рефлексам, составил ~ 12 нм, а степень кристалличности материала составила 65 % (табл. 1). Размер областей когерентного рассеяния принято отождествлять с физическим размером кристаллитов.

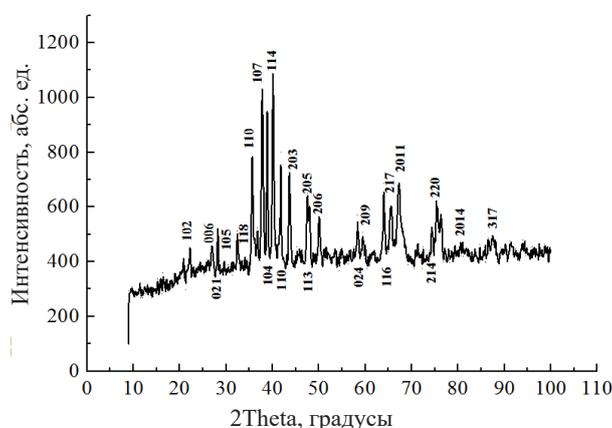


Рис. 1. Дифрактограмма порошка алюмоферрита бария, обжиг 960 °С, 3 ч (на воздухе).
Сверху от базовой линии подписаны рефлексы гексаферрита бария, снизу – оксида железа

Fig. 1. Diffractogram of barium aluminoferrite powder after annealing at 960 °C, 3 h (in air).
Reflections of barium hexaferrite are indicated above the base line, and reflections of iron oxide are indicated below

Таблица 1. Размеры областей когерентного рассеяния $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$
 Table 1. Coherent scattering region sizes of $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$

Положение рефлекса (2θ), градусы	Относительная интенсивность пика, %	Полуширина рефлекса на полувысоте, град	Кристаллографический индекс (hkl)	Размер ОКР, D, нм	Средний размер ОКР, D _{ср}
35,622	60,1	0,7	(110)	14	12
36,660	15,5	1,9	(112)	5	
37,788	100	0,7	(107)	14	
40,100	98,6	0,6	(107)	16	
41,743	39,2	0,7	(200)	14	
43,633	52,1	0,7	(203)	14	
47,659	42,9	1,0	(205)	10	

Данные ИК-спектроскопии (рис. 2) подтверждают формирование фазы алюмоферрита бария со структурой магнетоплюмбита.

ИК-спектр поглощения порошка $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ (см. рис. 2) согласуется с литературными данными. На спектре хорошо выражены характеристические полосы поглощения феррита бария в интервале волновых чисел 430–590 cm^{-1} [23–26]. Два основных пика поглощения соответствуют волновым числам 424,3 и 541,9 cm^{-1} . Полосу поглощения при 424,3 cm^{-1} , вероятно, можно отнести к колебаниям Ba–O и Fe–O в октаэдрических позициях, а полосу при 541,9 – к колебаниям Ba–O и Fe–O в тетраэдрических позициях. В гексагональных ферритах полосы поглощения, соответствующие кислородным связям металла, могут наблюдаться в диапазоне 400–800 cm^{-1} [25]. Изменение температуры обжига приводит к некоторому смещению положения характеристических полос, что может быть связано с ростом размера зерен. Смещение полос также может быть связано с легированием кристаллической решетки различными заместителями. В целом расположение характеристических линий с небольшими смещениями соответствует спектру гексаферрита бария, представленному на рис. 3 [25]. На спектре имеются полосы поглощения, обусловленные колебаниями физически и химически адсорбированной воды (колебания связей OH около 1 636,5 и 3 200–3 400 cm^{-1}).

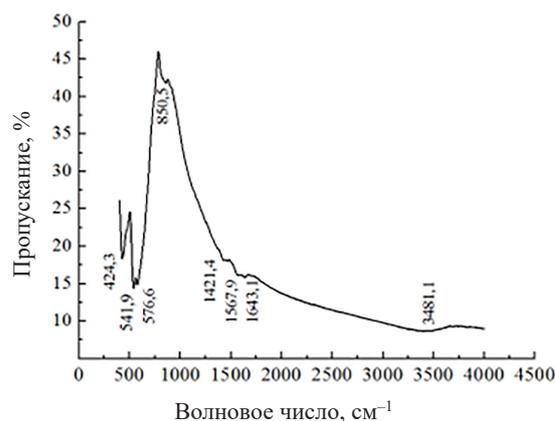


Рис. 2. ИК-спектр поглощения порошка $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ (обжиг 960 °С, 3 ч)

Fig. 2. IR absorption spectrum of $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ powder (annealing at 960 °C, 3 h)

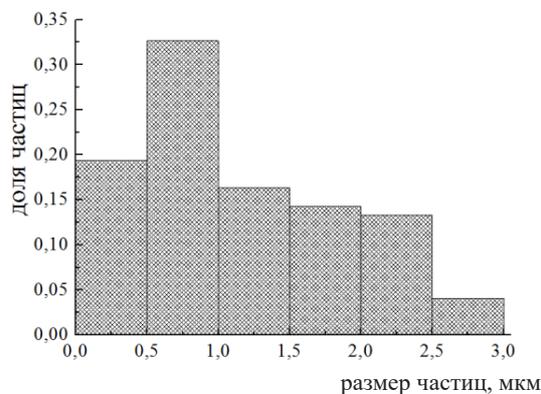
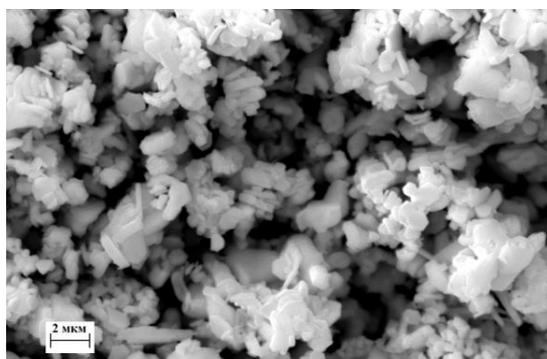


Рис. 3. СЭМ-исследование порошка $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ (обжиг 960 °С, 3 ч): микрофотография (a); гистограмма распределения частиц по размерам (b)

Fig. 3. SEM study of $BaAl_2Fe_{10}O_{19}$ powder (annealing at 960 °C, 3 h): micrograph (a); histogram of particle size distribution (b)

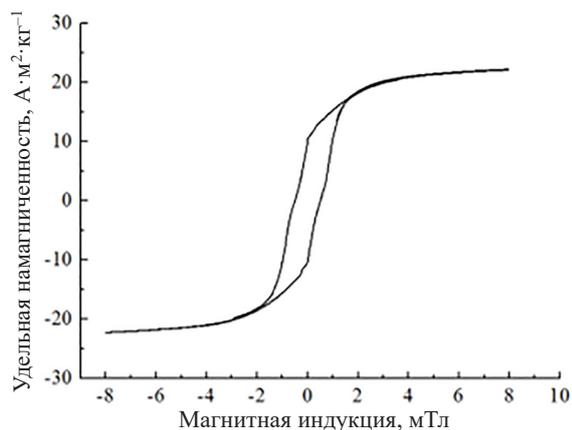


Рис. 4. Кривая удельной намагниченности насыщения порошка $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при 300 К (обжиг 960 °С, 3 ч)

Fig. 4. Specific saturation magnetization curve of $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ powder at 300 K (annealing at 960 °C, 3 h)

$M = 97,9 \text{ A} \times \text{m}^2/\text{kg}$ [15]. Форма кривой намагниченности близка к форме, известной из литературных данных для гексаферрита бария [28]. Перегибы на кривых (вблизи значений по оси ординат 10 и -10), могут быть обусловлены взаимодействием между жестким и мягким режимами анизотропии, полидисперсностью порошка, формой частиц и их взаимодействием между собой.

Величина коэрцитивной силы порошка $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при 300 К составила $H_c \sim 4,8 \text{ кЭ}$, в то время как для CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [15] – 0,27 и 0,1 кЭ. Несмотря на то что полученное значение коэрцитивной силы выше, чем у ранее исследованных порошков, оно является приемлемым для использования порошка в составе МРЖ. Величина коэрцитивной силы прежде всего связана с характеристической константой анизотропии материала. Наличие в образцах неоднородностей, примесей, дефектов кристаллической решетки, препятствующих перемагничиванию образца, могут вести к росту H_c . Эти факторы связаны с методикой синтеза образца, и в известных пределах ее значение может изменяться при вариациях в методике синтеза. В случае МРЖ желательно использовать ферриты с меньшей коэрцитивной силой, чтобы повысить магнитоуправляемость композиции.

Выбор температуры обжига, производимого на завершающей стадии синтеза порошка, влияет на размер частиц и содержание примесных фаз. Для получения оптимальных магнитных свойств размер зерна должен находиться в пределах диапазона критического размера для однодоменной структуры, который в случае $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ оценивается в 460 нм [25]. Синтез материала проводился при температуре 960 и 1 020 °С. Увеличение температуры обжига приводит к снижению доли примеси оксида железа, однако нами выбран порошок с меньшей температурой обжига и более высоким содержанием оксида железа. Наличие данной примеси хоть и приводит к снижению значения удельной намагниченности, выполняет положительную роль: препятствует агрегированию частиц феррита бария и позволяет более равномерно диспергировать частицы в магнитореологической суспензии.

В табл. 2 представлены магнитные параметры порошка $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$, а также исследованных ранее порошков CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [14], рассчитанных из формы петель магнитного гистерезиса. Считается, что более высокие значения удельной намагниченности повышают магнитоуправляемость жидкотекучих композиций. Отношение M_r / M_s также называется отношением прямоугловности и показывает, насколько квадратной является петля гистерезиса. Для определенных приложений, таких как запоминающие устройства, это отношение должно быть как можно больше, но для магнитных жидкостей желательно меньше. Несмотря на заметно меньшее значение M_s и более высокое значение M_r / M_s аллюмоферрита бария по сравнению с аналогами, его реологические характеристики оказались выше. Полученное напряжение сдвига (увеличение вязкости) заметно выше по сравнению с ферритом кобальта и ферритом кобальта-цинка, ранее

В соответствии с рис. 3, на котором представлены СЭМ-микрофотография и диаграмма распределения частиц по размеру, диаметр частиц преимущественно пластинчатой формы составляет 0,2–2,5 мкм. Наиболее многочисленной фракцией являются частицы с диаметром 0,5–1,0 мкм. Преимущественная форма и распределение частиц по размеру оказываются близкими к таковым для незамещенного гексаферрита бария [27].

На рис. 4 представлена кривая намагниченности порошка $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ при 300 К. Полученное значение максимальной удельной намагниченности $M = 20,4 \text{ A} \times \text{m}^2/\text{kg}$ существенно меньше, чем у исследованных ранее порошков со структурой шпинели. Например, для феррита кобальта CoFe_2O_4 величина максимальной удельной намагниченности при 300 К составляла $M = 73,2 \text{ A} \times \text{m}^2/\text{kg}$, а для кобальт-цинкового феррита $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ –

рекомендованными для практического применения [14]. Например, при скорости сдвига $\gamma = 8 \text{ c}^{-1}$ для $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ напряжение сдвига τ составило 2 750 Па в магнитном поле 625 мТл, а для исследованных ранее CoFe_2O_4 и $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4 - 2\ 400$ Па. Таким образом, можно предположить, что фактор формы (анизотропность) частиц наполнителя является для получения суспензий с высоким напряжением сдвига более важной характеристикой, чем его остаточная намагниченность и намагниченность насыщения.

Таблица 2. Параметры кривых намагничивания порошков (намагниченность насыщения M_s , приведенная остаточная намагниченность M_r/M_s , коэрцитивная сила H_c) при $T = 300 \text{ K}$

Table 2. Parameters of the magnetization curves (saturation magnetization M_s , reduced remanence magnetization M_r/M_s , coercive force H_c) at $T = 300 \text{ K}$

Материал	M_s	M_r/M_s	H_c
$\text{BaFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$	20,4	0,60	4,8
CoFe_2O_4	73,2	0,37	0,27
$\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	97,9	0,12	0,1

Сравнение размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния), рассчитанных по методу рентгеновской порошковой дифракции (см. табл. 1), с размерами частиц показывает, что отдельные частицы после проведенного обжига шихты при $960 \text{ }^\circ\text{C}$ содержат несколько кристаллитов.

Полученный порошок на основе алюмоферрита бария обладал большой маслоемкостью и формировал устойчивые суспензии в индустриальном масле Mobil 22. Это делает возможным применение данного материала в качестве функционального наполнителя различных магнито-реологических материалов, включая магнито-реологические суспензии на основе карбонильного железа в синтетическом масле (в настоящее время наиболее эффективным магнитным наполнителем для МРЖ является карбонильное железо). В последнем случае добавка выполняла бы модифицирующую и стабилизирующую функции. На рис. 5 представлена зависимость напряжения сдвига в магнитном поле магнито-реологических суспензий, содержащих 20 мас.% магнитных частиц.

На рис. 6 приведены ТГ- и ДСК-спектры порошка исследуемого материала. Потери массы при нагреве образца на воздухе в интервале $20\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6, a) не превышают 1 %. Как следует из рис. 6, b, образец не претерпевает ни фазовых переходов, ни других превращений с поглоще-

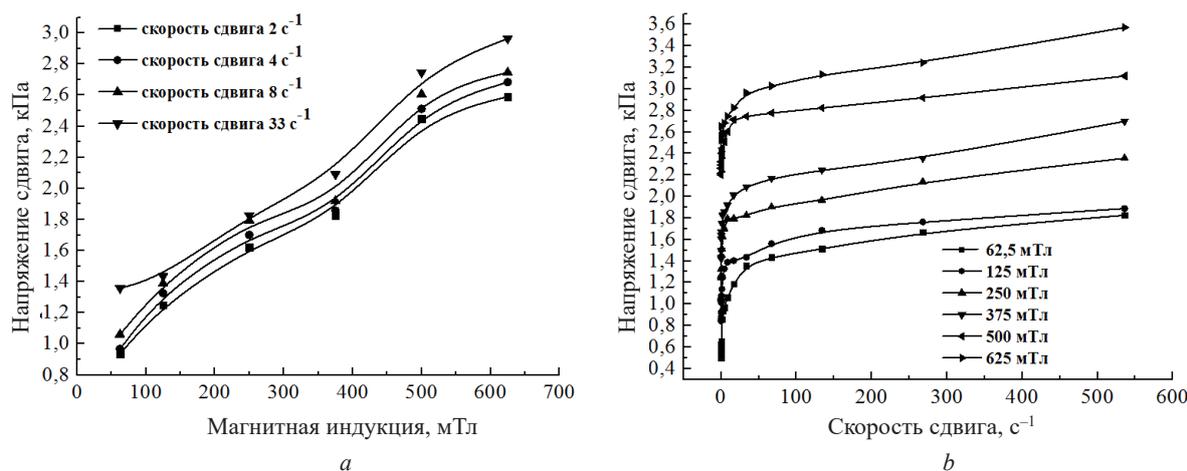
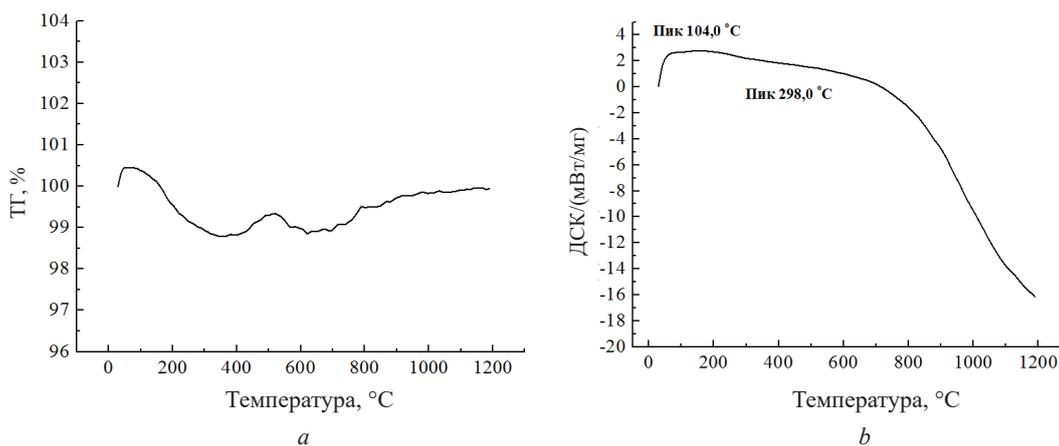


Рис. 5. Зависимости напряжения сдвига МРЖ, содержащей 20 мас.% $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ в Mobil 22, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$: от индукции магнитного поля при различных скоростях сдвига, при воздействии магнитного поля различной индукции (a); при воздействии магнитного поля различной индукции (b)

Fig. 5. Dependences of the shear stress of MRF containing 20 wt. % $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ in Mobil 22, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$: on the magnetic field induction at different shear rates, when exposed to a magnetic field of different induction (a); when exposed to a magnetic field of different induction (b)

Рис. 6. Кривые ТГ- (а) и ДСК- (b) порошка феррита BaAl₂Fe₁₀O₁₉Fig. 6. TG- (a) and DSC- (b) curves of BaAl₂Fe₁₀O₁₉ ferrite powder

нием или выделением тепла (отсутствие выраженных экзотермических и эндотермических пиков на кривой ДСК), что позволяет предположить стабильную работу добавки порошка феррита в составе комплексной дисперсной фазы при повышенных температурах (МРЖ могут эксплуатироваться при температурах 20–400 °С).

Выводы. Высокое значение напряжения сдвига (3,5 кПа и выше) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (~ 625 мТл) позволяет рассматривать синтезированные цитратным золь-гель методом порошки BaAl₂Fe₁₀O₁₉ в качестве перспективного функционального наполнителя для создания магнитореологических материалов, эффективно управляемых магнитным полем. В отличие от метода соосаждения из растворов, использованного ранее при синтезе ферритов со структурой шпинели [14, 16], следует также отметить простоту золь-гель синтеза алюмоферрита бария, позволяющую упростить масштабирование синтеза и стоимость материала. Наличие примеси α-Fe₂O₃ понижает удельную намагниченность порошка, однако тем самым препятствует агрегированию частиц в МРЖ. Вместе с тем пластинчатые частицы обеспечивают высокий магнитореологический отклик суспензии, демонстрируя приоритетное значение фактора формы (анизотричности) частиц над величиной намагниченности для достижения высокого напряжения сдвига магнитных суспензий.

Список использованной литературы

1. Khan, S. A. Principles, Characteristics and Applications of Magneto Rheological Fluid Damper in Flow and Shear Mode / S. A. Khan, A. Suresh, N. SeethaRamaiah // *Procedia Materials Sci.* – 2014. – Vol. 6. – P. 1547–1556. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.136>
2. Kordonski, W. I. Magnetorheological Jet (MR Jet[^{sup} TM]) Finishing Technology / W. I. Kordonski, A. B. Shorey, M. Tricard // *J. Fluids Eng.* – 2006. – Vol. 128, iss. 1. – P. 20. <https://doi.org/10.1115/1.2140802>
3. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография / Е. С. Беляев [и др.]; под ред. А. С. Плехова. – Н. Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. П. Е. Алексеева, 2017. – 94 с.
4. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic fluid induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles / A. Jordan [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – Vol. 201, iss. 1–3. – P. 413–419. [https://doi.org/10.1016/s0304-8853\(99\)00088-8](https://doi.org/10.1016/s0304-8853(99)00088-8)
5. Marie, H. Magnetic-fluid-loaded liposomes for MR imaging and therapy of cancer / H. Marie, V. Plassat, S. Lesier // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 23, № 1. – P. 25–37. [https://doi.org/10.1016/S1773-2247\(13\)50004-9](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(13)50004-9)
6. Нанодисперсные наполнители на основе оксида железа для комплексной дисперсной фазы магнитоуправляемых гидравлических жидкостей / Е. В. Коробко [и др.] // *Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст.* – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2018. – С. 182–188.
7. The size induced effect on rheological properties of Co-ferrite based ferrofluid / M. Chand [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2013. – Vol. 361. – P. 38–42. <https://doi.org/10.1016/J.NONCRY SOL.2012.10.003>
8. Synthesis and characterization of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA / S. Manouchehri, Z. Ghasemian, D. Shahbazi-Gahrouei, M. Abdolahi // *Chem Xpress.* – 2013. – Vol. 2, iss. 3. – P. 147–152.
9. Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on Cobalt-Zinc ferrite nanoparticles / J. López [et al.] // *Bull. Am. Phys. Soc.* – 2012. – Vol. 324, iss. 4. – P. 394–402. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2011.07.040>
10. Effect of Zn Substitution on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nano Particles Prepared Via Sol-Gel Route / S. Singhal [et al.] // *JEMAA.* – 2010. – Vol. 2, iss. 6. – P. 376–381. <http://doi.org/10.4236/jemaa.2010.26049>
11. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application / S. G. Rajendra [et al.] // *Int. J. Electrochem.* – 2011. – Iss. 1. – Article ID 729141. <https://doi.org/10.4061/2011/729141>

12. Chandrashekhara, A. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application / A. Chandrashekhara, V. Ladole // *Int. J. Chem. Sci.* – 2012. – Vol. 10, iss. 3. – P. 1230–1234. <https://doi.org/10.4061/2011/729141>
13. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite / S. Raghuvanshi [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – Vol. 1953, iss. 1. – Article ID 030055. <https://doi.org/10.1063/1.5032390>
14. Получение и характеристика ферритов кобальта и кобальта-цинка для магнито-реологических материалов / Ю. С. Гайдук [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2022. – Т. 24, № 1. – С. 19–28. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/0000>
15. Sawadzky, G. A. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 / G. A. Sawadzky, F. Van der Woude, A. H. Morrish // *J. Appl. Phys.* – 1968. – Vol. 39, iss. 2. – P. 1204–1206. <https://doi.org/10.1063/1.1656224>
16. Синтез, структура и магнитные свойства кобальт-цинкового наноферрита для магнито-реологических жидкостей / Ю. С. Гайдук [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 28–38. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>
17. Fabrication and absorbing property of microwave absorber based on $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ and poly(o toluidine) / Ch. Keyu [et al.] // *Synth. Met.* – 2011. – Vol. 161, iss. 21–22. – P. 2192–2198. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.07.019>
18. Изучение влияния замещения алюминием на электрические свойства гексаферрита бария [Электронный ресурс] / А. Ю. Стариков [и др.] // *Вестн. СМУС74*. – 2018. – Т. 1, № 3. – С. 67–69. – Режим доступа: <https://smus74.ru/content/vypusk-3-22-2018>
19. Золь-гель синтез нанодисперсных твердых растворов на основе гексаферрита бария состава $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ / А. И. Ковалёв [и др.] // *Вестн. Южно-Урал. гос. ун-та. Сер.: Химия*. – 2023. – Т. 15, № 1. – С. 131–137.
20. Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics / R. C. Pullar // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 57, iss. 7. – P. 1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
21. Nikmanesh, H. Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure / H. Nikmanesh, S. Haghghifard, B. Hadi-Sichami // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 775. – P. 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.051>
22. Синтез наноразмерных кобальт-цинковых ферритов методом низкотемпературного распыления с последующим термолизом / Е. Г. Петрова [и др.] // *Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 406–412. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-406-412>
23. Electrical and Dielectric Properties of Y^{3+} -Substituted Barium Hexaferrites / I. A. Auwal [et al.] // *J. Supercond. Nov. Madn.* – 2017. – Vol. 30, iss. 7. – P. 1813–1826. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-3978-8>
24. Synthesis and characterization of poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) (PVTri)–barium hexaferrite nanocomposite / Z. Durmus [et al.] // *Physica B*. – 2011. – Vol. 406, iss. 11. – P. 2298–2302. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.063>
25. Phase evolution and temperature dependent magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite / M. G. Shalini [et al.] // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* – 2019. – Vol. 30. – P. 13647–13654. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01734-x>
26. Microwave Absorption Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Prepared in Different Temperature with Polyaniline Nanocomposites / W. J. Feng [et al.] // *Adv. Mater. Res.* – 2017. – Vol. 1142. – P. 211–215. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1142.211>
27. Структура и магнитные свойства гексагонального феррита бария / К. В. Чернякова [и др.] // *Вестн. БГУ. Сер. 2, Химия. Биология. География*. – 2008. – № 1. – С. 9–13.
28. Zahari, M. H. Structural and magnetic properties of hexagonal barium ferrite synthesized through the sol-gel combustion route / M. H. Zahari, B. H. Guan, L. K. Chuan // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1787, iss. 1. – P. 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4968136>

References

1. Khan, S.A., Suresh, A., Seetha Ramaiah, N. Principles, Characteristics and Applications of Magneto Rheological Fluid Damper in Flow and Shear Mode. *Procedia Materials Science*, 2014, vol. 6, pp. 1547–1556. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.136>
2. Kordonski W. I., Shorey A. B., Tricard M. Magnetorheological Jet (MR Jet[sup TM]) Finishing Technology. *Journal of Fluids Engineering*, 2006, vol. 128, iss. 1, pp. 20. <https://doi.org/10.1115/1.2140802>
3. Belyaev E. S., Ermolaev A. I., Titov E. Yu., Tumakov S. F. *Magnetorheological fluids: technologies of creation and application*. Ed. by A. S. Plekhov, Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R. E. Alekseev, 2017. 94 p. (in Russian).
4. Jordan A., Scholz R., Wust P., Fak H. Magnetic fluid hyperthermia (MFH): cancer treatment with AC magnetic fluid induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 201, iss. 1–3, pp. 413–419. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00088-8)
5. Marie H., Plassat V., Lesier S. Magnetic-fluid-loaded liposomes for MR imaging and therapy of cancer. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2013, vol. 23, no. 1, pp. 25–37. [https://doi.org/10.1016/S1773-2247\(13\)50004-9](https://doi.org/10.1016/S1773-2247(13)50004-9)
6. Korobko E. V., Pankov V. V., Kotikov D. A., Novikova Z. A., Novik E. S. Nanodispersed fillers based on iron oxide for the complex dispersed phase of magnetically controlled hydraulic fluids. *Nanostruktury v kondensirovannykh sredakh: sb. nauch. st.* [Nanostructures in condensed media. Collection of scientific articles]. Minsk, A. V. Luikov Institute of Heat and Mass Transfer of the NAS of Belarus, 2018, pp. 182–188 (in Russian).
7. Chand M., Kumar S., Shankar A., Porwal R. The size induced effect on rheological properties of Co-ferrite based ferrofluid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013, vol. 361, pp. 38–42. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.10.003>
8. Manouchehri S., Ghasemian Z., Shahbazi-Gahrouei D., Abdolah M. Synthesis and characterization of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA. *Chem Xpress*, 2013, vol. 2, iss. 3, pp. 147–152.
9. Lopez J., Gonzalez-Bahamon L. F., Prado J., Caicedo J. C. Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on Cobalt-Zinc ferrite nanoparticles. *Bulletin of the American Physical Society*, 2012, vol. 324, iss. 4, pp. 394–402. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2011.07.040>
10. Singhal S., Namgyal T., Bansal S., Chandra K. Effect of Zn Substitution on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nano Particles Prepared Via Sol-Gel Route. *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 2010, vol. 2, iss. 6, pp. 376–381. <http://doi.org/10.4236/jemaa.2010.26049>
11. Rajendra S. G., Chae S. Y., Mane R. S., Han S.-H. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. *Journal of Electrochemistry*, 2011, iss. 1, art. ID 729141. <https://doi.org/10.4061/2011/729141>
12. Chandrashekhara A., Ladole V. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. *International Journal of Chemical Science*, 2012, vol. 10, iss. 3, pp. 1230–1234. <https://doi.org/10.4061/2011/729141>
13. Raghuvanshi S., Kane S. N., Tatarchuk T. R., Mazaleyrat F. Effect of Zn addition on structural, magnetic properties, antistructural modeling of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrite. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1953, iss. 1, art. ID 030055. <https://doi.org/10.1063/1.5032390>
14. Haiduk Yu. S., Korobko E. V., Kotikov D. A., Svito I. A., Usenka A. E., Pankov V. V. Preparation and characterization of cobalt and cobalt-zinc ferrites for magnetorheological materials. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2022, vol. 24, no. 1, pp. 19–28 (in Russian). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9051>

15. Sawadzky G. A., Van der Woude F., Morrish A. H. Cation Distributions in Octahedral and Tetrahedral Sites of the Ferrimagnetic Spinel CoFe_2O_4 . *Journal of Applied Physics*, 1968, vol. 39, iss. 2, pp. 1204–1206. <https://doi.org/10.1063/1.1656224>
16. Haiduk, Yu.S., Korobko E. V., Sheutsova K. A., Kotsikau D. A., Svito I. A., Usenka A. E., Ivashenka D. U., Fahmi A., Pankov V. V. Synthesis, structure and magnetic properties of cobalt-zinc nanoferrite for magnetorheological fluids. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2020, vol. 22, no. 2, pp. 28–38 (in Russian). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2526>
17. Keyu Chen, Liangchao Li, Guoxiu Tong, Ru Qiao. Fabrication and absorbing property of microwave absorber based on $\text{BaAl}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$ and poly(o toluidine). *Synthetic Metals*, 2011, vol. 161, iss. 21–22, pp. 2192–2198. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.07.019>
18. Starikov, A. Yu., Sherstyuk D. P., Sander E. E., Zhivulin V. E., Vinnik D. A. Study of the effect of aluminum substitution on the electrical properties of barium hexaferrite. *Vestnik Soveta molodykh uchenykh i spetsialistov Chelyabinskoi oblasti – Vestnik SMUS74* [Bulletin of the Council of Young Scientists and Specialists of the Chelyabinsk Region], 2018, vol. 1, no. 3, pp. 67–69 (in Russian). <https://smus74.ru/content/vypusk-3-22-2018>.
19. Kovalyov A. I., Vinnik D. A., Zhrebcev D. A., Belaya E. A. Sol-gel synthesis of nanodispersed solid solutions based on barium hexaferrite of composition $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo universiteta. Seriya "Khimiya" = Bulletin of the South Ural State University. Series: Chemistry*, 2023, vol. 15, no. 1, pp. 131–137 (in Russian).
20. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, iss. 7, pp. 1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
21. Nikmanesh H., Hoghoghifard S., Hadi-Sichami B. Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 775, pp. 1101–1108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.051>
22. Petrova E. G., Shavshukova Ya. A., Kotsikau D. A., Laznev K. V., Pankov V. V. Synthesis of nano-dimensional cobalt-zinc ferrites by the low-temperature spray-drying with subsequent thermolysis. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 406–412 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-406-412>
23. Auwal I. A., Unal B., Baykal A., Kurtan U., Amir M. D., Yildiz A., Sertkol M. Electrical and Dielectric Properties of Y^{3+} -Substituted Barium Hexaferrites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017, vol. 30, iss. 7, pp. 1813–1826. <https://doi.org/10.1007/s10948-017-3978-8>
24. Durmus Z., Unal B., Toprak M. S., Aslan A., Baykal A. Synthesis and characterization of poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) (PVTri)-barium hexaferrite nanocomposite. *Physica B, Condensed Matter*, 2011, vol. 406, iss. 11, pp. 2298–2302. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.063>
25. Shalini M. G., Subha A., Sahu B., Sahoo S. C. Phase evolution and temperature dependent magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, vol. 30, pp. 13647–13654. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01734-x>
26. Feng W. J., Zhao X., Zheng W. Q., Gang J. T., Cao Y., Yang, H. Microwave Absorption Properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Prepared in Different Temperature with Polyaniline Nanocomposites. *Advanced Materials Research*, 2017, vol. 1142, pp. 211–215. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1142.211>
27. Chernyakova K. V., Pankov V. V., Ivanovskaya M. I., Lomonosov V. A. Structure and magnetic properties of hexagonal barium ferrite. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Bulletin of the Belarusian State University. Series 2. Chemistry, biology, geography*, 2008, no. 1, pp. 9–13 (in Russian).
28. Zahari M. H., Guan B. H., Chuan L. K. Structural and magnetic properties of hexagonal barium ferrite synthesized through the sol-gel combustion route. *AIP Conference Proceedings*, 2016, vol. 1787, iss. 1, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.4968136>

Информация об авторах

Гайдук Юлиан Станиславович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: j_hajduk@list.ru

Коробко Евгения Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: evkorobko@gmail.com

Голодок Роберт Петрович – научный сотрудник. Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа НАН Беларуси (ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь). E-mail: robertgolodok@mail.ru

Усенко Александра Евгеньевна – кандидат химических наук, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Беларусь). E-mail: usenka@bsu.by

Паньков Владимир Васильевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Беларусь). E-mail: pankov@bsu.by

Information about the authors

Haiduk Yulyan S. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: j_hajduk@list.ru

Korobko Evgenia V. – D. Sc. (Engineering), Head of the Laboratory. Institute of Heat and Mass Transfer named after A. V. Lykov of the National Academy of Sciences of Belarus (15, Brovko Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evkorobko@gmail.com

Golodok Robert P. – Researcher. Powder metallurgy institute (41, Platonov Str., 220005, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: robertgolodok@mail.ru

Usenka Alexandra E. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usenka@bsu.by

Pankov Vladimir V. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Professor of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pankov@bsu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 546.244/662
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289>

Поступила в редакцию 29.12.2023
Received 29.12.2023

К. Т. Рустембеков¹, А. А. Тойбек¹, Б. К. Касенов², М. Стоев³

¹Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова, Караганда, Казахстан

²Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

³Юго-Западный университет «Неофит Рильский», Благоевград, Болгария

НОВЫЕ ОКСОТЕЛЛУРИТЫ ГАДОЛИНИЯ: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Аннотация. Методом керамической технологии с твердофазным взаимодействием оксидов Gd_2O_3 и TeO_2 с карбонатами $MgCO_3$, $CaCO_3$ синтезированы оксотеллуриды гадолиния $GdMeTeO_{4,5}$ (Me – Mg, Ca). Рентгенографические характеристики получены при помощи порошкового дифрактометра Empyrean и специализированных программ Data Collector версии 7.7h и X'Pert HighScore Plus с использованием баз данных Crystallography Open Database и PDF-2. На основании рентгенографических исследований установлено, что синтезированные теллуриды кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Достоверность и корректность результатов индирования подтверждают удовлетворительное совпадение величин экспериментальных и расчетных параметров кристаллической решетки, объемов элементарных ячеек, рентгеновской и пикнометрической плотностей. Исследованием температурной зависимости электросопротивления теллурида гадолиния – магния установлено, что соединение может обладать полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2,64 \pm 0,13 \cdot 10^{-2}$ эВ. Результаты могут быть использованы для синтеза и изучения новых производных теллура и редкоземельных элементов и представляют интерес для электронной технологии. Рентгенографические характеристики новых теллуридов s-, f-элементов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Ключевые слова: гадолиний, теллуриды, синтез, рентгенография, индирование, электросопротивление

Для цитирования. Новые оксотеллуриды гадолиния: синтез и характеристика / К. Т. Рустембеков [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 281–289. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289>

K. T. Rustembekov¹, A. A. Toibek¹, B. K. Kasenov², M. Stoev³

¹Karaganda Buketov University, Karaganda, Kazakhstan

²Zh. Abishev Chemical-Metallurgical Institute, Karaganda, Kazakhstan

³South-West University “Neofit Rilski”, Blagoevgrad, Bulgaria

NEW GADOLINIUM OXOTELLURITES: SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS

Abstract. Gadolinium oxotellurites $GdMeTeO_{4,5}$ (Me – Mg, Ca) were synthesized using ceramic technology with solid-phase interaction of oxides Gd_2O_3 and TeO_2 with carbonates $MgCO_3$ and $CaCO_3$. X-ray characteristics were obtained using an Empyrean powder diffractometer and specialized programs Data Collector version 7.7h and X'Pert HighScore Plus using the Crystallography Open Database and PDF-2. Based on X-ray studies, it was established that the synthesized tellurites crystallize in a tetragonal syngony. The reliability and correctness of the indexing results is confirmed by the satisfactory agreement between the experimental and calculated parameters of the crystal lattice, unit cell volumes, X-ray and pycnometric densities. A study of the temperature dependence of the electrical resistance of gadolinium-magnesium tellurite has established that the compound may have semiconductor properties, with a band gap $\Delta E = 2.64 \pm 0.13 \cdot 10^{-2}$ eV. The results can be used for the synthesis and study of new derivatives of tellurium and rare earth elements and are of interest for electronic technology. X-ray characteristics of new tellurites of s-, f-elements are the starting materials for inclusion in fundamental data banks and reference books.

Keywords: gadolinium, tellurites, synthesis, radiography, indexing, electrical resistance

For citation. Rustembekov K. T., Toibek A. A., Kasenov B. K., Stoev M. New gadolinium oxotellurites: synthesis and characteristics. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 281–289 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-281-289>

Введение. Создание новых материалов с заданными физико-химическими свойствами и структурой – фундаментальная проблема современного материаловедения, поэтому установление взаимосвязи между составом, условиями синтеза и, как следствие, структурой, а затем и свойствами неорганических соединений является одной из основных задач.

Соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время вызывают повышенный интерес благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Многокомпонентные сложные

оксиды со структурой типа перовскит (ABO_3) находят разнообразное применение в качестве электродов в различных электрохимических устройствах, катализаторов, кислородных мембран, сенсоров. Оксиды со структурой типа перовскит представляют собой соединения, состоящие из двух или более простых оксидов, имеющих высокую температуру плавления. Варьирование состава таких соединений путем частичного замещения компонентов в обеих подрешетках позволяет создавать материалы с определенным набором физико-химических свойств, необходимых для практического использования. В обзорных статьях [1, 2] рассмотрены методы получения оксидов со структурой типа перовскит с различной морфологией, характеристики оксидов со структурой типа перовскит, применение оксидов со структурой типа перовскит в гетерогенном катализе и прогресс в использовании оксидов со структурой типа перовскит с A-Site в качестве нового функционального материала в электро- и фотокатализе.

Среди многообразия систем заметное место занимают оксидные системы с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) и теллура. В настоящее время синтезированы семь новых нитратов теллуриата редкоземельных элементов $Re(TeO_3)(NO_3)$ ($Re = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er$ и Y) [3]. Кристаллические смешанные нитраты теллуриатов металлов с протяженной структурой вызывают постоянный интерес в химии материалов. Во-первых, теллуриаты, а именно материалы с катионами Te^{4+} , имеют переменные координационные числа от 3 до 5 с оксидными лигандами и обуславливают богатую структурную химию [4]. Множество интересных структурных особенностей наблюдалось у большого числа теллуриатов с многомерным каркасом. Во-вторых, неподеленная пара, существующая у Te^{4+} , создает асимметричную координационную группу вокруг катиона. Как семейство ян-теллеровских катионов второго порядка (SOJT, Second order Jahn-Teller) катион неподеленной пары является ключевым элементом, который может индуцировать макроскопические нецентросимметричные (NCS) структуры [5]. На самом деле кристаллические материалы со структурой NCS привлекли чрезвычайное внимание химиков-материаловедов благодаря своим технологически важным характеристикам, таким как нелинейно-оптические (NLO) свойства, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество и пьезоэлектричество [6].

Соединения, содержащие ионы с неподеленными электронными парами ($Se(IV)$, $Te(IV)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$ и др.), вместе с ионами галогенидов привлекают внимание своей способностью образовывать низкоразмерные структуры и обладать необычными физическими свойствами, такие как квантовые спиновые системы или нелинейные оптические явления [7].

Молибдаты теллура в последние годы привлекли значительный исследовательский интерес благодаря своим разнообразным кристаллическим структурам и перспективному применению в области нелинейной оптики, катализа, медицины и фотохромизма [8]. Данные по оптическому поглощению показывают, что синтезированный новый гидрат полиоксомолибдата теллура $(NH_4)_2K_2TeMo_6O_{22} \cdot 2H_2O$ представляет собой широкополосный полупроводник с оптической шириной запрещенной зоны 3,4 эВ [8].

Учитывая нынешний интерес как к синтетическим, так и природным соединениям оксида Te , следует отметить работу [9], которая рассматривает кристаллические структуры 703 оксисолей теллура, для которых существуют уточнения. Разработанная иерархическая таксономия структур Te -оксисоль основана на валентном состоянии Te ; состоянии полимеризации комплексов Te_mO_n ; состоянии полимеризации более крупных прочносвязанных структурных единиц, которые включают катионы, отличные от Te [9]. Структуры легко обнаруживаются и сравниваются в рамках этой классификации.

К настоящему времени уже достаточно хорошо изучены и подробно охарактеризованы простые теллуриаты. Таким образом, традиционный подход при разработке новых материалов – создание более сложных по составу соединений реализуется в исследовании двойных и тройных теллуридных систем.

Проведенные ранее рентгенографические, термодинамические и электрофизические исследования двойных и тройных теллуриатов РЗЭ и щелочных (щелочноземельных) металлов [10–12] показали, что эти соединения проявляют полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства.

Соединения на основе теллуриатов редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой, легированных оксидами s-элементов, представляют большой научный и практический

интерес. В связи с этим целью настоящей работы является синтез и исследование рентгенографических, электрофизических характеристик новых теллуридов гадолиния s-металлов.

Экспериментальная часть. Для приготовления образцов $\text{GdMeTeO}_{4,5}$ в качестве исходных компонентов использовали оксиды гадолиния Gd_2O_3 («ос. ч.»), теллура TeO_2 («х. ч.») и карбонатов MgCO_3 , CaCO_3 («х. ч.»), предварительно прокаленные для удаления влаги и газов. Исходные оксиды, карбонаты металлов для твердофазной реакции смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу соединений $\text{GdMeTeO}_{4,5}$, и гомогенизировали в агатовой ступке. Образцы для исследования синтезировали по стандартной керамической технологии. Смеси в алундовых тиглях подвергали ступенчатой термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в печи SNOL. Был использован следующий режим термообработки: I стадия – 400 °С в течение 15 ч, II стадия – 800 °С в течение 20, III стадия – 1 100 °С в течение 20 ч, далее при 400 °С в течение 20 ч проводили отжиг с целью получения стабильных при низких температурах соединений. После каждой стадии смеси охлаждались, перемешивались и тщательно перетирались.

Рентгенограммы синтезированных соединений были получены при помощи порошкового дифрактометра Empyrean фирмы PANalytical. Рентгеновская трубка Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK407912. Детектор PIXcel3D-Medipix3 1 × 1 detector, материал анода – Cu, анодное напряжение – 30 kV, электрический ток – 10 mA. Измерения проводились при помощи гониометра, радиус которого равен 240 мм, по методу Брэгга–Брентано. Сбор данных выполнялся при помощи программы Data Collector версии 7.7h. Аппроксимация и вычитание фона, определение положения пиков и интенсивности по 100-балльной шкале и индцирование определяли при помощи программы X'Pert HighScore Plus.

Расшифровку полученных рентгенограмм и идентификацию фаз проводили с применением специализированной компьютерной программы X'Pert HighScore Plus, которая обеспечивает автоматизированный количественный фазовый анализ принятых в настоящее время аналитических моделей. Для идентификации фазового состава использовалась база данных Crystallography Open Database и PDF-2.

Пикнометрическую плотность теллуридов определяли по уже имеющейся методике [13]. Индифферентной жидкостью служил толуол. Для выявления физической характеристики исследуемых теллуридов на примере теллурита $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в диапазоне 293–483 К проведено исследование температурной зависимости электросопротивления по известной методике [14].

Результаты и их обсуждение. Рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$ рентгеновского спектра. Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей. Порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества [15].

Рентгенограммы синтезированных теллуридов гадолиния представлены на рис. 1.

В табл. 1 приведены результаты индцирования рентгенограмм синтезированных соединений.

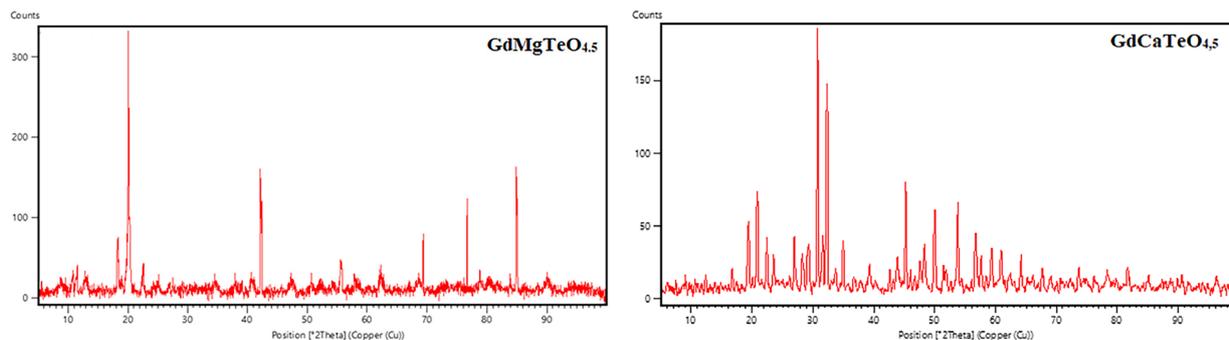


Рис. 1. Рентгенограммы теллуридов

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of tellurites

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограмм новых теллуридов гадолиния

Table 1. Indexing results of X-ray diffraction patterns of new gadolinium tellurites

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2Th. (с), °	2Th. (о), °	d-sp. (с), Å	d-sp. (о), Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
GdMgTeO _{4,5}							
1	0	1	12,9819	12,9822	6,813991	6,813854	1,63
2	0	0	20,0783	20,1009	4,418862	4,413938	100,00
2	1	0	22,4773	22,5079	3,952351	3,947051	8,17
3	0	2	34,7352	34,6737	2,580558	2,58499	1,65
2	1	4	40,6954	40,6785	2,215309	2,216188	4,78
4	1	0	42,1232	42,1311	2,143463	2,143079	42,12
5	1	2	55,7019	55,6347	1,648852	1,650684	10,85
5	2	3	62,2191	62,1875	1,490873	1,491556	5,74
3	3	6	69,3069	69,3148	1,354701	1,354566	16,69
5	5	1	76,7063	76,7218	1,241403	1,24119	26,92
7	0	4	84,8561	84,8880	1,141752	1,141405	42,09
GdCaTeO _{4,5}							
2	0	0	19,4735	19,4195	4,554699	4,567251	27,44
2	0	1	21,0228	20,9825	4,222402	4,230423	32,24
2	1	0	21,7987	22,3833	4,073846	3,968740	18,73
2	1	2	26,9930	26,9347	3,300539	3,307554	22,11
3	0	0	29,3911	29,2927	3,036466	3,046440	18,82
2	0	3	30,8433	30,8442	2,896729	2,896646	100,00
2	1	3	32,4060	32,3650	2,760517	2,763922	79,59
3	1	2	34,9596	34,9240	2,564507	2,567034	20,47
4	2	1	45,2012	45,2158	2,004397	2,003782	43,22
3	2	4	48,3670	48,4080	1,880334	1,878839	13,26
5	0	0	50,0236	49,9916	1,821879	1,822968	32,90
2	1	6	53,7291	53,7554	1,704642	1,703873	34,21
2	2	6	56,7221	56,6934	1,621592	1,622347	21,59

Примечание. 2Th. (с) – расчетный двойной угол отражения Брегга, в °; 2Th. (о) – экспериментальный двойной угол отражения Брегга, в °; d-sp. (с) – рассчитанное межплоскостное расстояние, в Å; d-sp. (о) – экспериментальное межплоскостное расстояние, в Å.

Достоверность и корректность результатов индирования подтверждают удовлетворительное согласие величин экспериментальных и расчетных 2 Th. и d-sp. (табл. 1) и значения рентгеновской и пикнометрической плотностей (табл. 2).

Таблица 2. Типы сингонии и параметры элементарных ячеек двойных теллуридов гадолиния

Table 2. Types of syngony and unit cell parameters of double gadolinium tellurites

Соединение	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		<i>V</i> ⁰ _{эл. яч., Å³}	<i>Z</i>	Плотность, г · см ⁻³	
		<i>a</i>	<i>c</i>			рентгеновская	пикнометрическая
GdMgTeO _{4,5}	тетрагональная	8,844 ± 0,003	10,695 ± 0,002	836,58 ± 0,01	4	3,02	2,98 ± 0,02
GdCaTeO _{4,5}	тетрагональная	9,132 ± 0,005	11,232 ± 0,013	936,10 ± 0,02	4	2,81	2,80 ± 0,02

Рентгеновскую плотность ($\rho_{\text{рент.}}$) исследуемых соединений рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M_r \cdot Z}{V^0}, \quad (1)$$

где M_r – молекулярный вес исследуемого вещества; Z – число формульных единиц; V^0 – объем элементарной ячейки.

Для обоіх теллурытаў $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Тэарэтычныя аб'ёмы ячэек новых теллурытаў былі вызначаны з выкарыстаннем даных аб аб'ёмах ячэек, входячых у іх склад оксіды, наступным чынам:

$$V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ GdMeTeO}_{4,5} = 0,5 V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ Gd}_2\text{O}_3 + V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ TeO}_2 + V_{\text{эл. яч.}}^0 \text{ MeO} \quad (\text{Me—Mg, Ca}). \quad (2)$$

Удзельнае супадзенне значэнняў, вылічаных аб'ёмаў элементарных ячэек теллурытаў з сумы аб'ёмаў элементарных ячэек пачатковых оксіды гадолінія (+3), магна (кальцыя) і теллура (+4), заёмшчых з базы даных Crystallography Open Database [16] з раслічанымі аб'ёмамі ячэек злучэнняў з рэнтгенаграфічных даных, таксама падтвэрдыдае правільнасць індэксавання рэнтгенаграмм новых теллурытаў. Так, у $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ $V_{\text{эл. яч.}}^0 = 885,865 \text{ \AA}^3$ (з сумы $V_{\text{эл. яч.}}^0$ оксіды) і $836,58 \pm 0,01 \text{ \AA}^3$ (з даных індэксавання), а у $\text{GdCaTeO}_{4,5}$ $V_{\text{эл. яч.}}^0 = 921,365 \text{ \AA}^3$ (з сумы $V_{\text{эл. яч.}}^0$ оксіды) і $936,10 \pm 0,02 \text{ \AA}^3$ (з даных індэксавання).

Выявлено, што з павелічэннем іонных радыусаў ад Mg к Ca павялічваюцца параметры рэшчкі і велічыны аб'ёмаў элементарных ячэек сінтэзаваных теллурытаў. На аснове індэксавання рэнтгенаграмм ісследуемых теллурытаў устаноўлена, што злучэння $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ і $\text{GdCaTeO}_{4,5}$ крystalлізуюцца ў тетраганальнай сінгоніі з параметрамі рэшчкі, якія прадставлены ў табл. 2.

Фазовы склад злучэння падтвэрдыдзены раслічэннем параметраў ячэйкі ісследуемага зразца, праведзеным з выкарыстаннем праграмнага комплексу X'Pert HighScore Plus дыфрактометра фірмы PANalytical. Рэнтгенаграммы сінтэзаваных теллурытаў сапаставлены з рэнтгенаграфічнымі паказатэлямі (I/I_0 , d) пачатковых рэчываў і з магчымымі теллурытамі сістэмы. Выявлено, што дыфрактограммы новых теллурытаў не маюць аналагаў з імі. Гэтыя даныя дапаўняльна падтвэрдыдаюць, што сінтэзаваныя теллурыты з'яўляюцца новымі злучэннямі, якія крystalлізуюцца ў структурным тыпе іскажэннага перовскіта, паэтым можна прадпалажыць, што даныя злучэння маюць палупроводніковымі і сегнетоэлектрычнымі ўласцівасцямі.

Для падтвэрдыдзэння прадпалажэння на прымеры теллурыта $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ ў дыяпазоне 293–483 К прадведзена прадварытнае ісследаванне тэмпературнай залежнасці электрасопротывлення на прыборы LCR-781. Точнасць ісмерэння электраемкасці і электрасопротывлення сагласна пашпартным даным прыбора раўна $\pm 0,05 \%$ [14]. Аналагічныя ісследаванні прадведзены раней [17, 18]. Ізвестна, што ў керамічных сегнетоэлектрыках наблідаецца тэмпературная залежнасць электрафізічных ўласцівасцяў. Для даставярнасці атрычаных даных прадведзена ісмерэнне дыэлектрычнасці праніцаемасці стандартнага рэчыва – титаната барыя BaTiO_3 . Так, опытнае значэнне дыэлектрычнасці праніцаемасці пры 293 К пры частаце 1 кГц раўна 1 296 і ўдзельнава сагласуецца з яго рэкамендаванай велічынай 1 400 \pm 250 [19]. Кромэ таго, наблідаемае ісмерэнне электраправоднасці BaTiO_3 пры 383 К сагласуецца з яго пераходам з перовскітавой кубічнасці фазы $Pm\bar{3}m$ ў тетраганальную (палярную) сегнетоэлектрычную фазу з прастранственай групай $P4mm$ [20].

Эксперыментальныя даныя па ісследаванні электрафізічных ўласцівасцяў теллурыта $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ прадведзены ў табл. 3 і на рыс. 2. Пагрэшнасці ісмерэнняў электрафізічных характэрыстык даны з ўчытам тацнасці рабаты прыбора.

Табліца 3. Залежнасць электраемкасці (C) і электрасопротывлення (R) теллурыта $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ ад тэмпературы

Table 3. Dependence of electrical capacity (C) and electrical resistance (R) of tellurite $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ on temperature

T, K	C, нФ	R, Ом	lgR
293	$0,00874 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$321\ 600 \pm 16\ 080 \cdot 10^{-2}$	$5,51 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
303	$0,00864 \pm 0,00043 \cdot 10^{-2}$	$504\ 600 \pm 25\ 320 \cdot 10^{-2}$	$5,70 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
313	$0,00880 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$482\ 300 \pm 24\ 115 \cdot 10^{-2}$	$5,68 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
323	$0,00882 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$335\ 300 \pm 16\ 765 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
333	$0,00873 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$1\ 248\ 000 \pm 62\ 400 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$

T, K	$C, \text{нФ}$	$R, \text{Ом}$	$\lg R$
343	$0,00797 \pm 0,00040 \cdot 10^{-2}$	$1\,492\,000 \pm 74\,600 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$
353	$0,00882 \pm 0,00044 \cdot 10^{-2}$	$390\,900 \pm 19\,545 \cdot 10^{-2}$	$5,59 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
363	$0,00798 \pm 0,00040 \cdot 10^{-2}$	$1\,340\,000 \pm 67\,000 \cdot 10^{-2}$	$6,13 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$
373	$0,00861 \pm 0,00043 \cdot 10^{-2}$	$1\,371\,000 \pm 68\,550 \cdot 10^{-2}$	$6,14 \pm 0,31 \cdot 10^{-2}$
383	$0,00748 \pm 0,00037 \cdot 10^{-2}$	$543\,800 \pm 27\,190 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
393	$0,00758 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$732\,200 \pm 36\,610 \cdot 10^{-2}$	$5,86 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
403	$0,00757 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$551\,200 \pm 27\,560 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
413	$0,00753 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$865\,800 \pm 43\,290 \cdot 10^{-2}$	$5,94 \pm 0,30 \cdot 10^{-2}$
423	$0,00765 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$652\,900 \pm 32\,645 \cdot 10^{-2}$	$5,81 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
433	$0,00754 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$339\,100 \pm 16\,955 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
443	$0,00755 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$310\,600 \pm 15\,530 \cdot 10^{-2}$	$5,49 \pm 0,27 \cdot 10^{-2}$
453	$0,00758 \pm 0,00038 \cdot 10^{-2}$	$357\,500 \pm 17\,875 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \pm 0,28 \cdot 10^{-2}$
463	$0,00771 \pm 0,00039 \cdot 10^{-2}$	$675\,600 \pm 33\,780 \cdot 10^{-2}$	$5,83 \pm 0,29 \cdot 10^{-2}$
473	$0,00771 \pm 0,00039 \cdot 10^{-2}$	$922\,700 \pm 46\,135 \cdot 10^{-2}$	$5,97 \pm 0,30 \cdot 10^{-2}$
483	$0,00772 \pm 0,00039 \cdot 10^{-2}$	$1\,044\,000 \pm 52\,200 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \pm 0,30 \cdot 10^{-2}$

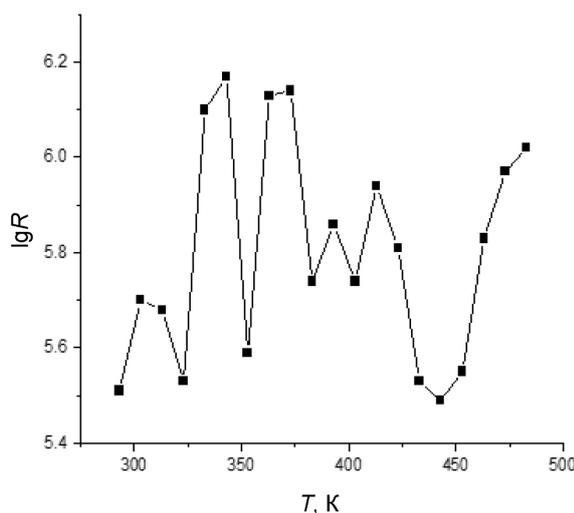


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления теллурифта $\text{GdMgTeO}_{4,5}$

Fig. 2. Temperature dependence of the electrical resistance of tellurite $\text{GdMgTeO}_{4,5}$

Анализ данных табл. 3 и рис. 2 показывает, что при увеличении температуры обнаружены существенные изменения электросопротивления теллурифта $\text{GdMgTeO}_{4,5}$, причем, как это свойственно керамическим материалам, такие изменения происходят в определенном температурном диапазоне.

Электросопротивление $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в интервалах 293–303, 333–343, 353–373 и 443–483 К возрастает соответственно. Скачкообразное изменение сопротивления чередуется с повышением и понижением. При 303–323, 343–353 и 413–443 К происходит уменьшение электросопротивления, то есть наблюдаемое увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости теллурифта гадолиния, допированного s-металлом. Следует отметить, что отрицательный температурный коэффициент электросопротивления

при указанных температурах характерен для полупроводников. Тривиальными причинами такого поведения образца могут быть изменения типа, сорта и природы носителей заряда.

Ширину запрещенной зоны рассчитывали по формуле:

$$\Delta E = \frac{2kT_1T_2}{0,43(T_2 - T_1)} \cdot \lg \frac{R_1}{R_2}, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, равная $8,6173303 \cdot 10^{-5}$ эВ \cdot К $^{-1}$, R_1 и R_2 – сопротивление при температурах T_1 и T_2 соответственно. Ширина запрещенной зоны (ΔE), рассчитанной по формуле (3), для теллурифта $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ в интервале 413–443 К равна $2,64 \pm 0,13 \cdot 10^{-2}$ эВ и его можно отнести к узкозонным полупроводникам.

Исследование температурной зависимости электросопротивления нового теллурифта гадолиния $\text{GdMgTeO}_{4,5}$ показало, что данное соединение может обладать полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами. Как правило в керамических сегнетоэлектриках наблюдается тем-

пературная зависимость электрофизических свойств. Аномальные скачки на кривой температурной зависимости электросопротивления соединения свидетельствуют, вероятно, о фазовых переходах второго рода, обусловленных полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами нового двойного теллурида гадолиния [10–12].

Эти переходы, возможно, связаны с катионными перераспределениями, изменениями коэффициентов термического расширения, электропроводности, диэлектрической проницаемости, емкости и эффектами Шоттки, точкой Кюри, сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими переходами и др. [21]. Известно, что скачкообразный переход имеет место, если ему сопутствует возникновение структуры, обеспечивающей аномально быструю трехмерную диффузию катионов [20], поэтому можно утверждать о наличии фазовых переходов у этого соединения.

Заключение. Впервые синтезированы новые теллуриды гадолиния состава $\text{GdMeTeO}_{4,5}$ (Me—Mg, Ca). Рентгенографические характеристики (типы сингонии, параметры элементарной ячейки, рентгеновские и пикнометрические плотности) получены при помощи порошкового дифрактометра Empyrean и специализированных программ Data Collector версии 7.7h и X'Pert HighScore Plus с использованием база данных Crystallography Open Database и PDF-2. Выявлено, что теллуриды кристаллизуются в структурных типах искаженного перовскита. Исследованием температурной зависимости электросопротивления теллурида гадолиния-магния установлено, что соединение может обладать полупроводниковыми свойствами с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 2,64 \pm 0,13 \cdot 10^{-2}$ эВ. Результаты могут быть использованы для синтеза и изучения новых производных теллура и редкоземельных элементов и представляют интерес для электронной технологии. Рентгенографические характеристики новых теллуридов s-, f-элементов являются исходными материалами для включения в фундаментальные банки данных и справочники.

Полученные данные служат основой для проведения дальнейших исследований по термодинамике и электрофизике синтезированных теллуридов.

Список использованных источников

1. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis / J. Zhu [et al.] // ACS Catal. – 2014. – Vol. 4, № 9. – P. 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
2. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis / X. Li [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2021. – Vol. 9, № 11. – P. 6650–6670. <https://doi.org/10.1039/d0ta09756j>
3. Unique synthesis, structure determination, and optical properties of seven new layered rare earth tellurite nitrates, $\text{RE}(\text{TeO}_3)(\text{NO}_3)$ (RE = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, and Y) / H. E. Lee [et al.] // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 851. – P. 156855. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom>
4. Experiment and first-principles calculations of $\text{A}_2\text{Mg}_2\text{TeB}_2\text{O}_{10}$ (A = Pb, Ba): influences of the cosubstitution on the structure transformation and optical properties / M. Wen [et al.] // Inorg. Chem. – 2019. Vol. 58, № 16. – P. 11127–11132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01693>
5. Tailored fabrication of a prospective acousto-optic crystal TiTe_3O_8 endowed with high performance / W. Lu [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2018. – Vol. 6, № 10. – P. 2443–2451. <https://doi.org/10.1039/c7tc05382g>
6. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity / K. M. Ok [et al.] // Chem. Soc. Rev. – 2006. – Vol. 35, № 8. – P. 710. <https://doi.org/10.1039/b511119f>
7. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides $\text{MNd}_{10}(\text{SeO}_3)_{12}\text{Cl}_8$ (M=Ca and Sr) / P.S. Berdonosov [et al.] // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180. – P. 3019–3025. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.019>
8. Synthesis and characterization of ammonium potassium tellurium polyoxomolybdate: $(\text{NH}_4)_2\text{K}_2\text{TeMo}_6\text{O}_{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with one-dimensional anionic polymeric Chain $[\text{TeMo}_6\text{O}_{22}]^{4-}$ / L. Geng [et al.] // Crystals. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 375. <https://doi.org/10.3390/cryst11040375>
9. A review of the structural architecture of tellurium oxycrystals / A. G. Christy [et al.] // Mineral. Mag. – 2016. – Vol. 80, № 3. – P. 415–545. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.093>
10. Heat capacity and thermodynamic functions of thulium tellurites in the range of 298.15–673 / K. T. Rustembekov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2016. – Vol. 90, № 2. – P. 263–266. <https://doi.org/10.1134/s0036024416020266>
11. X-ray diffraction and thermodynamic characteristics for tellurite of the composition $\text{Li}_2\text{CeTeO}_5$ / K. T. Rustembekov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2017. – Vol. 91, № 4. – P. 622–626. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040252>
12. Thermodynamic and Electrophysical Properties of $\text{La}_2\text{SrNiTeO}_7$ / K. T. Rustembekov [et al.] // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2019. – Vol. 93, № 9. – P. 1657–1661. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090206>

13. Кивилис, С. С. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел / С. С. Кивилис. – М.: Стандартгиз, 1959. – 192 с.
14. Измеритель RLC (LCR-781): рук. по эксплуатации. – М.: ЗАО «ПриСТ», 2012. – С. 3.
15. Кузнецова, Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ: метод. указания / Г. А. Кузнецова. – Иркутск, 2005. – 28 с.
16. Crystallography Open Database [Electronic Resources]. – Mode of access: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>. – Date of access: 11.11.2023.
17. Рентгенографические, термодинамические и электрофизические свойства двойного теллурида натрия-цинка / К. Т. Рустембеков [и др.] // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 16–19.
18. Thermodynamics and Electrophysics of New LaCaCuZnMnO₆ Copper – Zinc Manganite of Lanthanum and Calcium / В. К. Kasenov [et al.] // High Temp. – 2022. – Vol. 60. – P. 474–478. <https://doi.org/10.1134/s0018151x22020225>
19. Сегнето-и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Веневцев [и др.]. – М.: Химия, 1985. – 255 с.
20. Введение в химию твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков [и др.]. – М.: Наука, 2006. – 399 с.
21. Химическая энциклопедия. – М.: Совет. Энцикл., 1990. – Т. 2. – С. 1110–1111.

References

1. Zhu J., Li, H., Zhong, L., Xiao P., Xu X., Yang X., Li J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*, 2014, vol. 4, no. 9, pp. 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
2. Li X., Zhao H., Liang J., Luo Y., Chen G., Shi X., Sun X. A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, vol. 9, no. 1, pp. 6650–6670. <https://doi.org/10.1039/d0ta09756j>
3. Lee H. E., Jo H., Lee M. H., Ok K. M. Unique synthesis, structure determination, and optical properties of seven new layered rare earth tellurite nitrates, RE(TeO₃)(NO₃) (RE = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, and Y). *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, pp. 156855. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom>
4. Wen M., Wu H., Hu C., Yang Z., Pan S. Experiment and First-Principles Calculations of A₂Mg₂TeB₂O₁₀ (A = Pb, Ba): Influences of the Cosubstitution on the Structure Transformation and Optical Properties. *Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 58, no. 16, pp. 11127–11132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01693>
5. Lu W., Gao Z., Wu Q., Tian X., Sun Y., Liu, Y., Tao X. Tailored fabrication of a prospective acousto-optic crystal TiTe₃O₈ endowed with high performance. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, vol. 6, no. 10, pp. 2443–2451. <https://doi.org/10.1039/c7tc05382g>
6. Ok K. M., Chi E. O., Halasyamani P. S. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity. *Chemical Society Reviews*, 2006, vol. 35, no. 8, pp. 710. <https://doi.org/10.1039/b511119f>
7. Berdonosov P. S., Olenev A. V., Dolgikh V. A., Lightfoot P. The synthesis and crystal structures of the first rare-earth alkaline-earth selenite chlorides MNd₁₀(SeO₃)₁₂Cl₈ (M=Ca and Sr). *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, pp. 3019–3025. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.08.019>
8. Geng L., Wang Y. Synthesis and characterization of ammonium potassium tellurium polyoxomolybdate: (NH₄)₂K₂TeMo₆O₂₂·2H₂O with one-dimensional anionic polymeric chain [TeMo₆O₂₂]⁴⁻. *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 4, pp. 375. <https://doi.org/10.3390/cryst11040375>
9. Christy A. G., Mills S. J., Kampf A. R. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds. *Mineralogical Magazine*, 2016, vol. 80, no. 3, pp. 415–545. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.093>
10. Rustembekov K. T., Dyusekeyeva A. T., Bekturganova A. Z., Kasenov B. K., Makhatova N. A., Fomin V. N. Heat capacity and thermodynamic functions of thulium tellurites in the range of 298.15–673 K. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol. 90, no. 2, pp. 263–266. <https://doi.org/10.1134/s0036024416020266>
11. Rustembekov K. T., Bekturganova A. Z. X-ray diffraction and thermodynamic characteristics for tellurite of the composition Li₂CeTeO₅. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 4, pp. 622–626. <https://doi.org/10.1134/S0036024417040252>
12. Rustembekov K. T., Kasenov B. K., Bekturganova A. Z., Kasymova M. S. Thermodynamic and Electrophysical Properties of La₂SrNiTeO₇. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 9, pp. 1657–1661. <https://doi.org/10.1134/S0036024419090206>
13. Kivilis S. S. *Technique for measuring the density of liquids and solids*. Moscow, Standargiz Publ., 1959. 192 p. (in Russian).
14. *MeterRLC (LCR-781). Operation manual*. Moscow, ZAO "PriST", 2012, pp. 3 (in Russian).
15. Kuznetsova G. A. *Methodical instructions*. Irkutsk, 2005. 28 p. (in Russian).
16. *Crystallography Open Database*. Available at: <http://www.crystallography.net/cod/result.php>
17. Rustembekov K. T., Dyusekeyeva A. T., Sharipova Z. M., Zhumadilov Ye. K. X-ray, thermodynamic and electrophysical properties of double sodium-zinc tellurite. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta = News of Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 16–19 (in Russian).
18. Kasenov B. K., Kasenova Sh. B., Sagintaeva Zh. J., Kuanyshebekov E. E., Mukhtar A. A., Kakenov K. S. Thermodynamics and Electrophysics of New LaCaCuZnMnO₆ Copper – Zinc Manganite of Lanthanum and Calcium. *High Temperature*, 2022, vol. 60, pp. 474–478. <https://doi.org/10.1134/s0018151x22020225>

19. Venevtsev Yu. N., Politova Ye. D., Ivanov S. A. *Ferroelectric and antiferroelectrics of the barium titanate family*. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 255 p. (in Russian).
20. Tretyakov Yu. D., Putlyayev V. I. *Introduction to the chemistry of solid-phase materials*. Moscow, Nauka Publ., 2006. 399 p. (in Russian).
21. *Chemical Encyclopedia*. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1990, vol. 2, pp. 1110–1111 (in Russian).

Информация об авторах

Рустембеков Кенжебек Тусупович – доктор химических наук, академик Казахстанской национальной академии естественных наук, профессор. Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова (ул. Университетская, 28, 100024, Караганда, Казахстан). E-mail: rustembekov_kt@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0853-523X>

Тойбек Айтolkын Аблайкызы – докторант. Карагандинский университет имени академика Е. А. Букетова (ул. Университетская, 28, 100024, Караганда, Казахстан). E-mail: aitoka_95@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8616-5227>

Касенов Булат Кунурович – доктор химических наук, профессор, академик Казахстанской национальной академии естественных наук. Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева (ул. Ермекова, 63, 100050, Караганда, Казахстан). E-mail: kasenov1946@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>

Митко Стоев – кандидат наук, доцент. Юго-Западный университет «Неофит Рильский» (ул. Ивана Михайлова, 66, 2700, Благоевград, Болгария). E-mail: mstoev@mail.bg; <https://orcid.org/0000-0002-9288-2797>

Information about the authors

Rustembekov Kenzhebek T. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences. Karaganda Buketov University (28, Universitetskaya Str., 100024, Karaganda, Kazakhstan). E-mail: rustembekov_kt@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0853-523X>

Toibek Aitolkyn A. – Ph. D. Student. Karaganda Buketov University (28, Universitetskaya Str., 100024, Karaganda, Kazakhstan). E-mail: aitoka_95@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-8616-5227>

Kasenov Bulat K. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences. Zh. Abishev Chemical Metallurgical Institute (63, Ermekov Str., 100050, Karagandy, Kazakstan). E-mail: kasenov1946@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9394-0592>

Stoev Mitko – Ph. D., Associate Professor. South-West University "Neofit Rilski" (66, Ivan Mikhailov Str., Blagoevgrad, Bulgaria). E-mail: mstoev@mail.bg; <https://orcid.org/0000-0002-9288-2797>

В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ НА УГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ ИЗ ЦИТРАТНО-АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ

Аннотация. Практика электрохимических исследований неизбежно связана с необходимостью изучения кинетических особенностей процесса электрокристаллизации металла на чужеродной или собственной поверхности. Изучался процесс электролитического осаждения меди на стальной подложке (Ст 3) из цитратно-аммиакатного электролита меднения, который включает в себя (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 120$; лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 53, $\text{NaOH} -$ до $\text{pH} = 8,0$. Уникальность приведенного выше электролита заключается в том, что электролитическое меднение стали можно проводить без нанесения предварительного подслоя (например, никелевый, 3 мкм), так как данный состав исключает контактное осаждение меди на поверхности стали. Исследования электрохимических характеристик цитратно-аммиакатного электролита меднения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N. По уравнению Аррениуса рассчитана эффективная энергия активации осаждения меди в зависимости от перенапряжения электрода. Фотокolorиметрический анализ цитратно-аммиакатного электролита меднения осуществлялся при длинах волн 422 и 482 нм, так как такие условия соответствуют максимальному светопоглощению цитратным и аммиакатным комплексами. Установлено, что концентрация цитратных комплексных ионов меди (II) в цитратно-аммиакатном электролите меднения составляет 0,276 моль/л, а аммиакатных – 0,124 моль/л. Коэффициенты уравнения Тафеля показали, что до потенциала катода -150 мВ перемешивание способствовало интенсификации процесса электроосаждения меди. При потенциалах катода -150 мВ скорость электрохимического процесса увеличивалась с повышением скорости перемешивания до 1 500 об/мин. Максимальное значение энергии активации осаждения для цитратно-аммиакатного электролита меднения составило 37,4 кДж/моль.

Ключевые слова: поляризационные кривые, цитратно-аммиакатный электролит меднения, энергия активации, вращающийся дисковый электрод

Для цитирования. Яскельчик, В. В. Кинетические особенности электрохимического осаждения меди на углеродистую сталь из цитратно-аммиакатного электролита меднения / В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 290–299. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-290-299>

V. V. Yaskelchik, I. M. Zharsky, A. A. Chernik

Belarusian State Technological University, Minsk Belarus

KINETIC SPECIFICS OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COPPER ON IN CITRATE-AMMONIA COPPER PLATING ELECTROLYTE

Abstract. The practice of electrochemical research is inevitably associated with the need to study the kinetic features of the metal electrocrystallization process on a foreign or its own surface. The process of copper electrolytic deposition on a steel substrate (steel 3) from a citrate-ammonia copper plating electrolyte was studied, which includes (g/l): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 120$; citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 53, $\text{NaOH} -$ up to $\text{pH} = 8.0$. The uniqueness of the above electrolyte is that electrolytic copper plating of steel can be carried out without applying a preliminary sublayer (for example, nickel, 3 μm), since this composition excludes contact deposition of copper on the steel surface. Studies of the electrochemical characteristics of the citrate-ammonia copper plating electrolyte were carried out using an Autolab PGSTAT 302N potentiostat-galvanostat. The effective activation energy of copper deposition was calculated using the Arrhenius equation as a function of the electrode overvoltage. Photocolorimetric analysis of the citrate-ammonium copper plating electrolyte was performed at wavelengths of 422 and 482 nm, since such conditions correspond to the maximum light absorption by citrate and ammine complexes. It was found that the concentration of citrate complex ions of copper (II) in the citrate-ammonium copper plating electrolyte is 0.276 mol/l, and that of ammine ions is 0.124 mol/l. The coefficients of the Tafel equation showed that stirring promoted the intensification of the copper electrodeposition process up to a cathode potential of -150 mV. At cathode potentials of -150 mV, the rate of the electrochemical process increased with an increase in the stirring speed to 1 500 rpm. The maximum deposition activation energy value for the citrate-ammonium copper plating electrolyte was 37.4 kJ/mol.

Keywords: polarization curves, citrate-ammonia copper plating electrolyte, activation energy, rotating disk electrode

For citation. Yaskelchik V. V., Zharsky I. M., Chernik A. A. Kinetic specifics of electrochemical deposition of copper on in citrate-ammonia copper plating electrolyte. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 290–299 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-290-299>

Введение. Погружение стальной подложки в кислотные электролиты меднения приводит к цементации меди на ее поверхности, что обусловлено разницей окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$) [1, 2]. Электрохимические осадки меди, полученные таким образом, имеют недостаточное сцепление с подложкой, а также хрупкую и пористую структуру. Для устранения такого рода недостатков используют комплексные электролиты меднения, в результате чего потенциал меди смещается в электроотрицательную сторону и при этом предотвращается контактное вытеснение меди на поверхности стали. Вместе с тем изменяются условия адсорбции лигандов, входящих в состав комплексных ионов, а это, в свою очередь, обуславливает изменение микроструктуры получаемых электрохимических покрытий. Комплексные ионы, входящие в состав электролита, должны быть прочными и лабильными. Стадии разрушения комплексных ионов в электролите должны протекать быстро, чтобы влияние химического перенапряжения было минимальным [3]. Таким требованиям соответствуют электролиты, содержащие цианидные комплексы меди. Однако работа с цианидными электролитами сопряжена с рядом трудностей прежде всего из-за их токсичности [2]. Проблема непосредственного меднения углеродистых сталей из бесцианидных электролитов остается открытой, несмотря на то что по данной тематике имеется большее количество публикаций. Основными недостатками бесцианидных электролитов являются их многокомпонентность [4, 5], токсичность [6, 7] и низкая адгезия медного покрытия к стальной подложке [8–10]. В связи с этим представляется перспективным использование цитратно-аммиакатных электролитов, которые более экологически безопасны и позволяют получать мелкокристаллические покрытия с высокой степенью сцепления со стальной основой. Цитрат-ионы связывают медь в прочные лабильные комплексы и позволяют таким образом исключить контактное осаждение меди на поверхности черных металлов [11–13].

При введении ультрадисперсных алмазов (УДА) и алмазосодержащей шихты (АШ) в цитратно-аммиакатный электролит меднения повышается износостойкость, микротвердость, коррозионная стойкость, а также придаются антифрикционные и каталитические свойства получаемого покрытия. АШ и УДА обладают уникальными свойствами благодаря особой структуре: они имеют алмазное ядро, углеродную оболочку вокруг ядра и поверхностный слой (функциональные группы). Наличие функциональных групп на поверхности наноалмазов способствует закреплению частиц в матрице металла под действием адсорбционных и электростатических сил, а также обеспечивает движение их в электрическом поле [12, 13].

В процессе электроосаждения медного покрытия из цитратно-аммиакатного электролита в системе может протекать несколько электрохимических и химических реакций. При этом процесс электровосстановления может быть ограничен скоростью химического разрушения комплексного соединения или скоростями электрохимического разряда и диффузии.

Комплексное изучение свойств любого электрохимического процесса невозможно без проведения кинетических исследований. Для этих целей в настоящей работе были изучены квазистатические и циклические поляризационные кривые с использованием вращающегося дискового электрода или без него.

Материалы и методы. Состав цитратно-аммиакатного электролита меднения включает (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 100$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 120$; лимонную кислоту ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) – 53, $\text{NaOH} -$ до $\text{pH} = 8,0$. В качестве дисперсной фазы применяли УДА и АШ – наноалмазы детонационного синтеза производства ЗАО «СИНТА» (Минск, Беларусь) [12].

Электрохимические поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N, используя программное обеспечение Nova 2.1 в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве материала рабочего электрода для поляризационных измерений использовали Ст 3, вспомогательным электродом являлась платина, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. Измеренные потенциалы электродов пересчитывали по шкале стандартного водородного электрода. Квазистатические поляризационные кривые (ПК) снимались при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, а циклические ПК – от 5 до 100 мВ/с.

ПК также были представлены в координатах $(\eta - lgi)$. Расчет тафельских коэффициентов (a и b) осуществлялся с использованием уравнения Тафеля и ПК в координатах $\eta - lgi$:

$$\eta = a + b \cdot lgi, \quad (1)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты уравнения Тафеля; i – плотность тока, А/см²; η – перенапряжение, В.

Коэффициент a находился с помощью проекции линейного участка ПК на ось ординат η (при $lgi = 0$), а коэффициент b рассчитывался из соотношения $\delta\eta/\delta lgi$ и характеризовал скорость протекания электрохимического процесса [14, 15].

Предварительная подготовка стальных образцов Ст 3 заключалась в механической обработке, обезжиривании и травлении. Механическая обработка проводилась с постепенным уменьшением размера зерна шлифовальной бумаги от Р300 до Р1000. После этого стальные пластины помещали в раствор химического обезжиривания (едкий натр – 20–40 г/л, тринатрийфосфат – 20–40 г/л, углекислый натрий – 20–40 г/л) при температуре 60–80 °С на 3–10 мин, промывали в дистиллированной воде и подвергали травлению в 20%-й серной кислоте (1–2 мин). Затем еще раз промывали в дистиллированной воде.

Для проведения фотоколориметрического анализа цитратно-аммиакатного электролита была приготовлена серия растворов с различным содержанием цитратных комплексов и аналогичная серия аммиакатных комплексов. Вместе с тем опытным путем установлено, что наибольшее светопоглощение для цитратных и аммиакатных комплексов соответствует длинам волн 422 и 482 нм. В результате проведения фотоколориметрических исследований была получена зависимость содержания комплексов меди (II) от оптической плотности, которую можно записать математическим выражением (формулы 3 и 4).

Для электрохимических реакций энергия активации зависит от потенциала электрода, точнее, от величины перенапряжения электродной реакции, поэтому необходимо получить поляризационные кривые при 4–5 различных температурах. На основании полученной зависимости определяем величину эффективной энергии активации изучаемого процесса по уравнению Аррениуса [14, 15]:

$$A = RT^2(\delta \ln i / \delta T)_{\eta}, \quad (2)$$

где A – энергия активации, Дж/моль; T – температура, К; i – плотность тока, А/м²; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); η – перенапряжение, В.

По полученным расчетам строился график в координатах $A - \eta$.

Экспериментальная часть. Исследование электрохимических характеристик цитратно-аммиакатного электролита невозможно проводить и анализировать без определения концентрации комплексных ионов меди в электролите меднения. С помощью растворов с различным содержанием цитратных и аналогично аммиакатных комплексов была получена зависимость концентрации от оптической плотности, которая приближалась к линейной. Поскольку при исследовании цитратного электролита ($\lambda = 422$ нм) не присутствовали аммиакатные комплексы, то при анализе состава цитратно-аммиакатного электролита меднения необходимо исключить влияние аммиакатов при $\lambda = 422$ нм. Для этого аммиакатные растворы анализировали также при длине волны $\lambda = 482$ нм. Таким образом, были получены уравнения для экспресс-анализа содержания цитратных и аммиакатных комплексов меди (II) в цитратно-аммиакатном электролите меднения:

$$C_{\text{цитр}} = 0,3028 \cdot D_1 - 0,1222, \text{ при } \lambda_1 = 422 \text{ нм}, \quad (3)$$

$$C_{\text{амм}} = 0,2193 \cdot D_2 - 0,0402, \text{ при } \lambda_2 = 482 \text{ нм}, \quad (4)$$

где $C_{\text{цитр}}$ и $C_{\text{амм}}$ – концентрации цитратных и аммиакатных комплексов меди (II) в цитратно-аммиакатном электролите меднения соответственно, моль/л; λ – длина волны, нм; D_1 и D_2 – оптические плотности при длинах волн $\lambda_1 = 422$ и $\lambda_2 = 482$ нм соответственно.

Расчет концентрации цитратного комплексного иона меди (II) показывает (формула 3), что его содержание соответствует $0,276 \pm 0,001$ моль/л. Так как общая концентрация ионов меди (II) составляла 0,4 моль/л, то содержание ионов аммиакатного комплекса меди (II) составит $0,124 \pm 0,001$ моль/л, что также подтверждается расчетами по формуле 4. При пересчете на мольную долю получаем 0,69 и 0,31 для цитратного и аммиакатного комплекса соответственно.

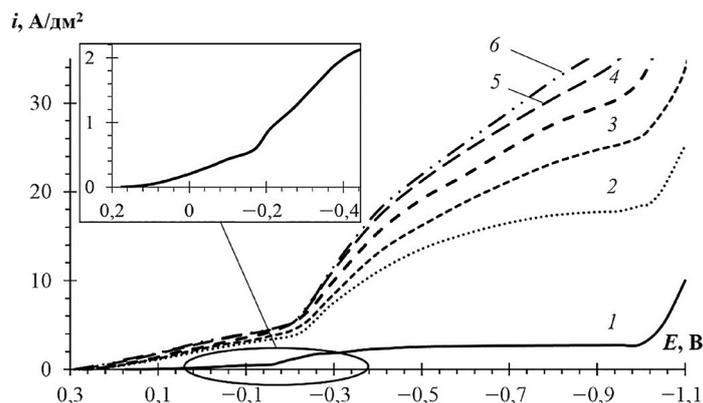


Рис. 1. ПК, снятые при скоростях вращающегося электрода, об/мин: 1 – 0, 2 – 500, 3 – 1 000, 4 – 1 500, 5 – 2 000, 6 – 2 500

Fig. 1. PCs taken at rotating electrode speeds, rpm: 1 – 0, 2 – 500, 3 – 1 000, 4 – 1 500, 5 – 2 000, 6 – 2 500

Полученные результаты теоретических расчетов и фотокolorиметрического анализа полностью согласуются. Константа нестойкости цитратных комплексов меди намного меньше аммиакатных, которые соответствуют $4,5 \cdot 10^{-17}$ и $2,1 \cdot 10^{-13}$ [16], поэтому преимущественно образуются цитратные комплексы меди (II).

Изучение кинетических особенностей цитратно-аммиакатного электролита меднения осуществлялось с помощью анализа поляризационных кривых. В настоящей работе ПК получены из цитратно-аммиакатного электролита меднения с использованием вращающегося дискового электрода.

ПК 1 (рис. 1) иллюстрирует, что электролитическое осаждение меди из цитратно-аммиакатного электролита осуществляется при потенциалах катода от -170 до -410 мВ в стационарном режиме электролиза без вращения дискового электрода. Использование вращающегося дискового электрода при электроосаждении меди (см. рис. 1, кривые 2–6) позволяет проводить электролиз при более высоких потенциалах (до -900 мВ). Однако в районе потенциала $-1 000$ мВ наблюдалось резкое изменение хода поляризации, что может быть связано с протеканием побочного процесса выделения водорода. Исследование хода изменения значения катодного потенциала показывает, что начало выделения водорода происходит при -952 мВ. Это рассчитывается по формуле:

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,059 \cdot \text{pH} + \eta_{\text{Cu}}(\text{H}_2) = -0,472 - 0,48 = -0,952 \text{ В}, \quad (5)$$

где $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ – электродный потенциал водорода на поверхности меди при значении $\text{pH} = 8,0$, В; $\eta_{\text{Cu}}(\text{H}_2)$ – перенапряжение выделения водорода на меди, В.

Как видно из рис. 1, при использовании вращающегося дискового электрода плотность тока осаждения меди резко возрастает. Из этого следует, что процесс электроосаждения меди из цитратно-аммиакатного электролита меднения протекает в условиях ограниченной диффузии. При повышении скорости вращения дискового электрода от 0 до 2 500 об/мин максимальная плотность тока на ПК увеличивается с 2,2 до 35 А/дм².

По полученным поляризационным измерениям (см. рис. 1) были построены кривые зависимости плотности тока осаждения меди от скорости вращения электрода при разных значениях катодных потенциалов (рис. 2).

Кривая 1 на рис. 2 показывает, что подводимая энергия от внешнего источника питания при снятии ПК расходовалась на зарядку двойного электрического слоя (ДЭС), а также на падение омического напряжения. В диапазоне потенциалов $+150$ – 0 мВ (см. рис. 2, кривые 2–5) плотности тока, спроецированные на ось ординат, увеличиваются, что указывает, по-видимому, на диффузионную природу электроосаждения комплексных ионов меди (II). Дальнейшее повышение катодного потенциала (см. рис. 2, кривые 6–8) свидетельствует о достижении предельной плотности тока, равной $1,8 \pm 0,03$ А/дм². Это связано с тем, что замедленной стадией при электроосаждении комплексных ионов меди (II) может быть процесс переноса электрона или процесс

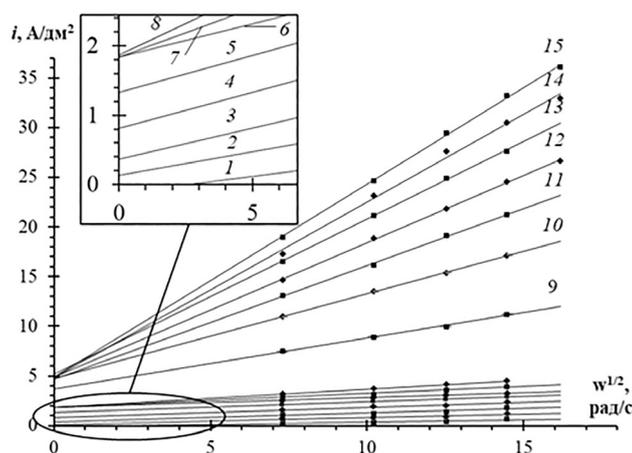


Рис. 2. Зависимость плотности тока от скорости вращения, в степени $1/2$, построенным при потенциалах вращающегося дискового электрода, мВ: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 0, 6 – –50, 7 – –100, 8 – –150, 9 – –300, 10 – –400, 11 – –500, 12 – –600, 13 – –700, 14 – –800, 15 – –900

Fig. 2. Dependence of current density on rotation speed, to the power of $1/2$, plotted at the potentials of a rotating disk electrode, mV: 1 – 200, 2 – 150, 3 – 100, 4 – 50, 5 – 0, 6 – –50, 7 – –100, 8 – –150, 9 – –300, 10 – –400, 11 – –500, 12 – –600, 13 – –700, 14 – –800, 15 – –900

химического разрушения комплексного соединения. Следовательно, в стационарных условиях электролиза до потенциала –150 мВ лимитирующей стадией является диффузия. Предельной плотности тока без вращающегося дискового электрода соответствует маловыраженный участок на поляризационной кривой (от –200 до –280 мВ, см. рис. 1, кривая 1), снятой на стальном электроде в стационарных условиях, что может быть связано с протеканием процесса диффузии комплексного иона меди (II).

Как следует из рис. 2 (кривые 10–15), предельная плотность тока процесса осаждения ионов меди (II) достигает значений $4,8 \pm 0,1$ А/дм² в области потенциалов от –400 до –900 мВ. Такое значение может быть связано с ограниченной скоростью совместного разряда или химического разрушения цитратного и аммиакатного комплексов меди (II) (см. рис. 2, кривые 2–7). Однако в стационарных условиях электроосаждения медного покрытия без вращающегося дискового электрода такие значения плотности тока не достигаются, поэтому процесс электрохимического осаждения меди будет лимитироваться стадией диффузии цитратных и аммиакатных комплексных ионов к поверхности катода.

Коэффициенты уравнения Тафеля (табл.) были получены путем представления ПК в тафелевских координатах.

Коэффициенты уравнения Тафеля

Tafel equation coefficients

Скорость вращения электрода, об/мин	Коэффициенты уравнения Тафеля			
	ПК до –150 мВ		ПК после –150 мВ	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
0	–0,0777	–0,3423	–0,1772	–0,7257
500	–0,1105	–0,3303	–0,2303	–0,7967
1 000	–0,1163	–0,3457	–0,2895	–0,8665
1 500	–0,1185	–0,3541	–0,3122	–0,8806
2 000	–0,1189	–0,3501	–0,2573	–0,8178
2 500	–0,1205	–0,3461	–0,2194	–0,7812

Для соответствующих исходному содержанию концентраций цитратных и аммиакатных комплексных ионов меди (II) были сняты катодные ПК с целью определения доли каждого из них, вносимых в катодный процесс электроосаждения меди (рис. 3).

В диапазоне рабочих потенциалов (от –200 до –410 мВ) ПК 1 и 2 характеризуются одинаковыми плотностями тока с максимумом $0,85$ А/дм² (см. рис. 3). Значительные отличия хода

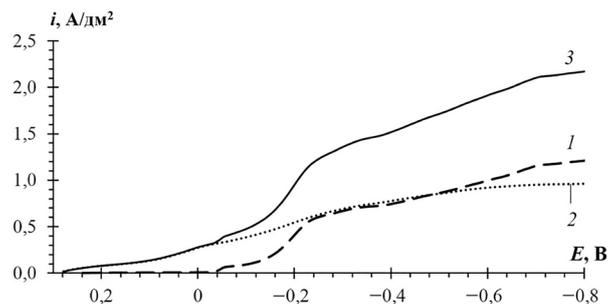


Рис. 3. Катодные ПК: 1 – полученные из цитратного комплексного электролита, 2 – полученные из аммиакатного комплексного электролита, 3 – суммарная кривая цитратного и аммиакатного электролитов

Fig. 3. Cathode PCs: 1 – obtained from a citrate complex electrolyte, 2 – obtained from an ammonia complex electrolyte, 3 – total curve of citrate and ammonia electrolytes

ПК в цитратном и аммиакатном электролитах наблюдаются в диапазоне потенциалов от 250 до -200 мВ. ПК в аммиакатном электролите характеризуется плавным нарастанием плотности тока с предельным значением $0,95$ А/дм² (-800 мВ). ПК цитратного же в диапазоне потенциалов от 220 до -50 мВ имеет пассивную область, а при катодном повышении потенциала более -50 мВ наблюдается увеличение плотности тока, что сходно с механизмом действия ПАВ по принципу адсорбции-десорбции. В качестве ПАВ могут выступать цитрат-ионы комплексного соединения, тем самым находясь на поверхности и препятствуя подводу новых порций разряжающегося комплекса. Однако в отличие от цитратных аммиакатные комплексы описывают классическую поляризацию с плавным нарастанием плотности тока. Следовательно, в диапазоне потенциалов от $+150$ до -150 мВ можно установить предельную плотность тока химического разрушения аммиакатных комплексов меди (II) ($0,124$ моль/л) при электроосаждении из цитратно-аммиакатного электролита.

Суммарная ПК (см. рис. 3, кривая 3) получена математическим сложением кривых аммиакатного и цитратного электролитов (см. рис. 3, кривые 1 и 2,) и сходна с ПК электроосаждения меди (II) из цитратно-аммиакатного электролита (см. рис. 1, кривая 1).

По результатам изучения циклической вольтамперометрии (ЦВА) при скоростях развертки потенциала 10, 20 и 50 мВ/с в анодном полупериоде на ПК были выделены три пика, которые соответствуют переходам: $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+$ – первый пик (см. рис. 4, кривые 1 – $0,131$ мВ, 2 – $0,153$ мВ, 3 – $0,201$ мВ), $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ – второй пик (см. рис. 4, кривые 1 – 415 мВ, 2 – 434 мВ, 3 – 423 мВ), $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ – третий пик (см. рис. 4, кривые 1 – 727 мВ, 2 – 777 мВ, 3 – 796 мВ). Первый пик смещается в электроположительную область при увеличении скорости развертки вследствие уменьшения времени для образования одновалентных ионов меди, так как этот процесс является лимитирующим. Второй пик практически не смещается, так как переход $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ протекает почти мгновенно. Смещение потенциала относительно стандартного значения ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +337$ мВ) происходит из-за того, что активность ионов Cu^{2+} меньше единицы. Третий пик также, как и первый, при повышении скорости развертки потенциала смещается в электроположительную область. Это может быть связано с процессами диффузии ионов меди. После третьего пика в ЦВА наблюдался переход в диффузионную область, что связано, по-видимому, с предельной скоростью образования комплексных ионов меди. Увеличивая число последовательных циклов при постоянной скорости развертки потенциала, можно предположить изменение работоспособности электролита со временем, а также некоторые иные кинетические особенности протекания химических и электрохимических реакций. С этой целью были проведены исследования при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (рис. 4).

Поляризация начиналась со стационарного потенциала и смещалась в катодную область. Первый цикл ПК в катодном полупериоде (см. рис. 4, кривая 1) отличается от последующих тем, что потенциал первого катодного пика соответствует -200 мВ, а с увеличением количества циклов смещается до -50 мВ (см. рис. 4, кривые 2 и 3). Это может быть обусловлено отсутствием одновалентной меди в свежеприготовленном электролите. На ЦВА также имеется пик в районе потенциалов от -360 до -420 мВ, плотность тока которого увеличивалась с количеством циклов.

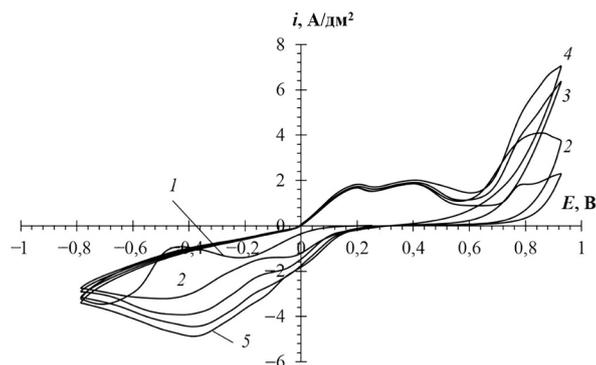


Рис. 4. Циклическая вольтамперометрия на стальном электроде из цитратно-аммиактного электролита меднения (50 мВ/с): 1 – первый цикл, 2 – второй цикл, 3 – третий цикл, 4 – четвертый цикл, 5 – пятый цикл

Fig. 4. Cyclic voltammetry on a steel electrode made of citrate-ammonia copper plating electrolyte (50 mV/s): 1 – first cycle, 2 – second cycle, 3 – third cycle, 4 – fourth cycle, 5 – fifth cycle

Объяснить это явление можно тем, что с каждым циклом в катодном полупериоде вследствие катодной реакции повышалось количество лигандов, которые в анодный полупериод способствовали повышению предельной плотности тока на электроде и увеличению концентрации комплексных ионов в прикатодном слое. Следует также заметить, что после пятого цикла максимальная катодная плотность тока не превышала 5 A/dm^2 , а это согласуется с данными, полученными с помощью вращающегося электрода (см. рис. 2).

На рис. 5 представлены катодные ПК в зависимости от концентрации аммиакатных комплексов меди (II).

При повышении концентрации аммиакатных комплексов меди с 0,1 до 0,4 моль/л (см. рис. 5) предельная плотность тока повышается с 1,4 до $5,0 \text{ A/dm}^2$, что связано с увеличением концентрации разряжающегося иона. Следовательно, до концентрации 0,4 моль/л лимитирующей стадией является диффузия или химическое разрушение комплексного соединения. Дальнейшее увеличение концентрации (0,8 моль/л и более) незначительно влияло на изменение предельной плотности тока, которая не превышала $5,0 \text{ A/dm}^2$, что находится в соответствии с анализом ПК вращающегося дискового электрода (см. рис. 2) и ЦВА (см. рис. 4). Из вышесказанного следует, что при плотности тока более $5,0 \text{ A/dm}^2$ лимитирующая стадия имеет иную природу (предположительно электрохимическую).

Поляризационные исследования продолжились при следующих условиях: постоянство концентрации сульфата аммония (120 г/л) и сульфата меди (100 г/л), варьирование концентрации лимонной кислоты от 12,5 до 75 г/л (рис. 6) и $\text{pH} = 8,0$.

Цитрат-ионы, вводимые в раствор, приводили к снижению предельных токов с 4,8 до $1,9 \text{ A/dm}^2$ (см. рис. 3, кривые 1–4). При концентрации лимонной кислоты 75 г/л (0,39 моль/л) почти все ионы

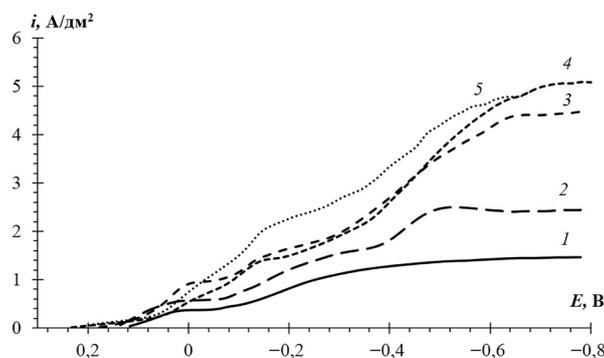


Рис. 5. Катодные ПК при концентрации аммонийных комплексов меди, моль/л: 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3, 4 – 0,4, 5 – 0,8

Fig. 5. Cathode PCs at the concentration of ammonium copper complexes, mol/l: 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.3, 4 – 0.4, 5 – 0.8

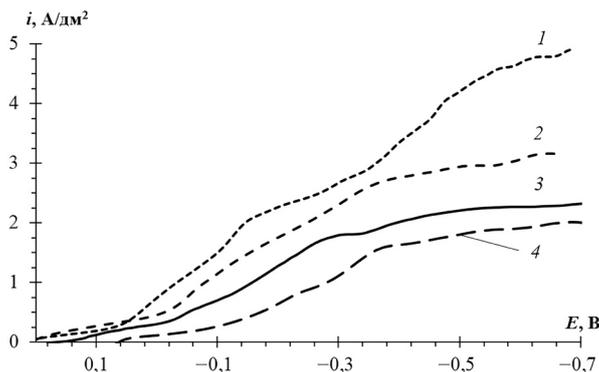


Рис. 6. Катодные ПК при концентрации сульфата меди – 100 г/л, сульфата аммония – 120 г/л и лимонной кислоты, г/л: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 53, 4 – 75

Fig.6. Cathode PCs at a concentration of copper sulfate – 100 g/l, ammonium sulfate – 120 g/l and citric acid, g/l: 1 – 0, 2 – 25, 3 – 53, 4 – 75

меди (II) были связаны в цитратные комплексы. Следовательно, протекание химической реакции разрушения цитратных комплексных ионов меди (II) могло быть ограничено плотностью тока 1,9 А/дм².

Аналогичное исследование проведено для растворов, в которых изменялась концентрация сульфата аммония (от 60 до 180 г/л), а содержание сульфата меди (100 г/л) и лимонной кислоты (53 г/л) оставалось неизменным. Установлено, что повышение концентрации аммония с 60 до 180 г/л приводило к снижению плотности тока с 3,4 до 2,0 А/дм² соответственно.

Для того чтобы подтвердить приведенные ранее суждения была получена зависимость энергии активации от перенапряжения на катоде (рис. 7) для цитратно-аммиакатного электролита меднения без добавок, с добавкой УДА, а также с добавкой АШ. Такого рода зависимости также были получены для цитратного (69 г/л сульфата меди, 53 г/л лимонной кислоты, рН = 8,0) и аммиакатного (31 г/л сульфата меди, 120 г/л сульфата аммония, рН = 8,0) растворов по отдельности.

Минимальная энергия активации для кривых 2, 3, 5 (см. рис. 7) наблюдается при перенапряжении около 200 мВ, а максимальные значения энергии активации – при 400 мВ (кривые 1–5). При значении перенапряжения 400–550 мВ наблюдается снижение энергии активации, а далее следует площадка, близкая к линейной зависимости, значение которой для кривых 1–3 в диапазоне перенапряжений 600–900 мВ приближается к 20 кДж/моль, что в соответствии с теоретическими данными отвечает протеканию процесса с лимитирующей стадией диффузии. При пересчете значений перенапряжения в потенциал нормального водородного электрода получаем от –380 до –680 мВ [14].

Энергия активации кривой 5 (см. рис. 7) не превышает 20 кДж/моль, что соответствует протеканию процесса с лимитирующей стадией диффузии. Следовательно, аммиакатные комплексы

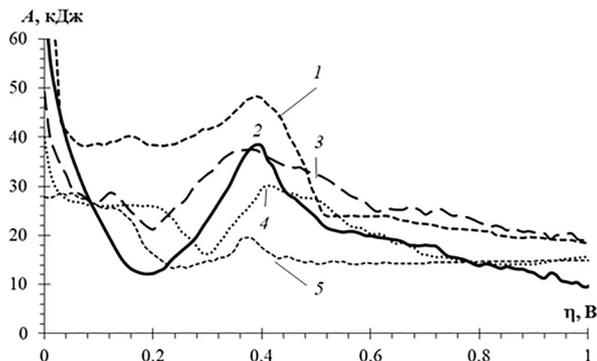


Рис. 7. Графическая зависимость $A - \eta$ в цитратно-аммиакатном электролите меднения: 1 – 1,0 г/л УДА, 2 – без добавок, 3 – 1,0 г/л АШ, 4 – цитратом, 5 – аммиакатном

Fig. 7. Graphical dependence $A - \eta$ in citrate-ammonia copper plating electrolyte: 1 – 1.0 g/l UDD, 2 – without additives, 3 – 1.0 g/l DC, 4 – citrate, 5 – ammonium

меди (0,124 моль/л) цитратно-аммиакатного электролита меднения ограничиваются скоростью диффузии комплексных ионов к поверхности катода. Для цитратных комплексов меди с концентрацией 0,276 моль/л (см. рис. 7, кривая 4) до перенапряжения 640 мВ (относительно нормального водородного электрода – –420 мВ) энергия активации превышала 20 кДж/моль, что соответствовало лимитирующей стадии переходного процесса – химического разрушения комплексов. Свыше перенапряжения 640 мВ лимитирующая стадия изменялась на диффузионную.

Значения перенапряжения для максимума энергии активации электролитов с АШ – 38, с УДА – 48 и без добавок – 37,4 кДж/моль соответствуют потенциалу перегиба ПК (см. рис. 1). Это можно связать с началом процесса электрокристаллизации из цитратных комплексов меди. Следует также отметить, что энергия активации для электролитов с 1,0 г/л АШ и без добавок в большей части находится в диапазоне от 20 до 40 кДж, которая по теоретическим представлениям трактуется как лимитирующая стадия переходного процесса. Значение энергии активации для цитратно-аммиакатного электролита меднения с добавлением 1,0 г/л УДА (см. рис. 7, кривая 1) в пике превышает 40 кДж/моль, что соответствует замедленной электрохимической стадии разряда, однако в диапазоне рабочих потенциалов процесс протекает с лимитированными переходными процессами [14].

Заключение. Установлено, что в цитратно-аммиакатном электролите меднения концентрация цитратных комплексных ионов меди (II) составляет 0,276 моль/л, а аммиакатных – 0,124 моль/л, что в мольных долях соответствует 0,69 : 0,31.

Проведен анализ поляризации стального катода в цитратно-аммиакатном электролите меднения, из которого следует, что в диапазоне потенциалов от +150 до –150 мВ процесс протекает с лимитирующей стадией диффузии аммиакатных комплексов. Вместе с тем имеет место пассивационный и (или) барьерный механизмы экранирования поверхности катода ввиду наличия ПАВ (цитрат-инов) и щелочной среды. При достижении потенциала электрода около –50 мВ наблюдается процесс десорбции ПАВ, что характеризуется началом электроосаждения меди с участием цитратных комплексов. В диапазоне потенциалов катода от –200 до –280 мВ имеется нехарактерная площадка предельного тока, которая по численному значению равна 0,95 А/дм², что соответствует предельной плотности тока диффузии аммиакатного комплекса меди (II), а лимитирующей стадией является диффузия. Электролитическое осаждение меди осуществляется в диапазоне потенциалов от –200 до –420 мВ при плотности тока до 2 А/дм². При потенциалах от –420 до –900 мВ в стационарных условиях процесс нанесения меди лимитирован диффузией, при этом предельная диффузионная плотность тока аммиакатных комплексов меди составляет 0,95 А/дм², а цитратных – 1,1 А/дм². Интенсификацию процесса электролитического осаждения меди можно проводить до плотности тока $4,8 \pm 0,1$ А/дм², что связано с ограничением скорости разряда сводных ионов меди (II).

По значениям коэффициентов уравнения Тафеля установлено, что до потенциала катода –150 мВ перемешивание приводит к увеличению предельной плотности тока за счет облегчения процесса диффузии комплексных ионов меди (II). При потенциалах катода электроотрицательнее –150 мВ скорость электрохимического процесса увеличивается с повышением скорости перемешивания до 1 500 об/мин. Последующее увеличение скорости перемешивания (2 000–2 500 об/мин) не приводит к положительному эффекту.

Установлено, что максимальное значение энергии активации составляет для электролитов с добавлением АШ – 38 и УДА – 48, а без добавок – 37,4 кДж/моль. Численные значения максимумов соответствуют потенциалам перегиба ПК (около –200 мВ), что также является подтверждением начала электрокристаллизации меди, сопровождающейся десорбцией ПАВ с поверхности СтЗ.

Список использованных источников

1. Aâtach, M. Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of copper onto iron / M. Aâtach, M. A. Simão, S. Gaydardzhiev // *Miner. Eng.* – 2024. – Vol. 213. – P. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108750>
2. Ковенский, И. М. Металловедение покрытий: учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности «Материаловедение в машиностроении» / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин. – М.: Интернет инжиниринг, 1999. – 296 с.
3. Шапник, М. С. Комплексы в гальванотехнике / М. С. Шапник // *Сорос. образоват. журн.* – 1996. – № 9 – С. 64–71.
4. Электролит блестящего меднения: пат. RU 2194097C1 / А. С. Милушкин. – Оpubл. 10.12.2002.
5. Водный электролит блестящего меднения для стальных подложек: пат. RU 2361969 / А. С. Милушкин. – Оpubл. 20.07.2009.

6. Электролит меднения стальных деталей: пат. RU 2237755/ А. С. Милушкин. – Опубл. 10.10.2004.
7. Сурвилене, А. Влияние температуры на образование оксидов в системе Cu|Cu(II) – этилендиамин с недостатком лиганда / А. Сурвилене, А. Сурвила // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 1345–1348.
8. Герасименко, А. А. Повышение адгезии медных электрохимических покрытий на стальной основе. I. Бесцианидные щелочные электролиты / А. А. Герасименко, М. П. Криворучко, В. В. Коржавина // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 321–324.
9. Электрохимическое осаждение меди на стали из раствора диацетидо,3-пропилендиамин-N,N'-диацетато-N,N'-дипропеноното-крупрата(II) / М. Спасович [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 579–583.
10. Electrocrystallization of Cu, Sn, and Cu-Sn alloys from sulfate electrolytes in the presence of thiourea and N-octylpyridinium bromide: Experimental and computational studies / A. A. Kasach [et al.] // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 2024. – Vol. 685. – P. 133321. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133321>
11. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
12. Яскельчик, В. В. Влияние цитратного электролита меднения, его компонентов и добавок ультрадисперсных алмазов на поверхностные свойства стали / В. В. Яскельчик, И. М. Жарский, А. А. Черник // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 1. – С. 26–35. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>
13. Структурные преобразования поверхности медных покрытий при введении в цитратный электролит меднения добавок ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты / В. В. Яскельчик [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 24–31. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-24-31>
14. Жарский, И. М. Теоретическая электрохимия: лаб. практикум для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. – Минск: БГТУ, 2010. – 159 с.
15. Методы расчета и экспериментального определения параметров электрохимических систем: учеб.-метод. пособие / В. М. Рудой [и др.]; науч. ред. Ю. П. Зайков. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. – 128 с.
16. Подчайнова, В. Н. Медь: Аналитическая химия элементов / В. Н. Подчайнова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

References

1. Aâtach M., Simão M. A., Gaydardzhiev S. Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of copper onto iron. *Minerals Engineering*, 2024, vol. 213, pp. 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108750>
2. Kovenskii I. M. *Metallurgical coating*. Moscow, Intermet Engineering Publ., 1999. 296 p. (in Russian).
3. Shapnik M. S. Complexes in galvanotechnics. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal = Sorosow educational journal*, 1996, no. 9, pp. 64–71 (in Russian).
4. Milushkin A. S. Electrolyte of bright copper coating. Patent RF no. 2194097. Publ. date 10 December 2002 (in Russian).
5. Milushkin A. S. Aqueous bright copper plating electrolyte for steel substrates. Patent RF no. 2361969. Publ. date 20 July 2009 (in Russian).
6. Milushkin A. S. Electrolyte copper coating on parts of steel. Patent RF no. 2237755. Publ. date 10 October 2004 (in Russian).
7. Survilene A., Survila A. Effect of temperature on the formation of oxides in the system Cu|Cu(II) – ethylenediamine with a lack of ligand. *Elektrokhimiya = Elektrochemistry*, 2002, vol. 38, no. 11, pp. 1345–1348 (in Russian).
8. Gerasimenko A. A., Krivoruchko M. P., Korzhavina V. V. Increasing the adhesion of copper electrochemical coatings on a steel base I. Cyanide-free alkaline electrolytes. *Zashchita metallov = Protection of Metals*, 2000, vol. 36, no. 3, pp. 321–324 (in Russian).
9. Spasovich M., Tsvioich M., Rybich-Zelenovich L. Electrochemical deposition of copper on steel from a solution of diacidol,3-propylenediamine-N, N'-diacetate-N, N'-dipropeonotocate (II). *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 4, pp. 566–570 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/s107042720704009x>
10. Kasach A. A., Kasprzhitskii A., Kharytonau D. S., Pospelau A. V., Kurilo I. I., Lazorenko G. Electrocrystallization of Cu, Sn, and Cu-Sn alloys from sulfate electrolytes in the presence of thiourea and N-octylpyridinium bromide: Experimental and computational studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, vol. 685, p. 133321. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133321>
11. Kudryavtsev N. T. *Electrolytic metal coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 352 p. (in Russian).
12. Yaskel'chik V. V., Zharskii I. M., Chernik A. A. The influence of citrate copper coating electrolyte, its components and ultradispersed diamond additives on the surface properties of steel. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no 1, pp. 26–35 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-1-26-35>
13. Yaskel'chik V. V., Zharskii I. M., Mikhedova E. V., Chernik A. A. Structural transformations of the surface of copper coatings when adding ultrafine diamonds and diamond charge to the citrate copper coating electrolyte. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 24–31 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-24-31>
14. Zharskii I. M., Chernik A. A., Smolyag N. L. *Theoretical electrochemistry*. Minsk, BSTU, 2010. 159 p. (in Russian).
15. Rudoi V. M. Trofimov A. A., Anan'ev M. V., Ostanin N. I., Darintseva A. B., Ostanina T. N., Nikitin V. S. *Methods of calculation and experimental determination of parameters of electrochemical systems*. Ekaterinburg, Ural University Publishing House, 2019. 128 p. (in Russian).
16. Podchainova V. N. *Copper: Analytical chemistry of elements*. Moscow, Nauka Publ., 1990. 279 p. (in Russian).

Информация об авторах

Яскельчик Валентин Валентинович – ассистент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yaskelchik@gmail.com

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ivanzharsky@belstu.by.

Черник Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: alexachernik@belstu.by

Information about the authors

Yaskelchik Valentin V. – Assistant of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yaskelchik@gmail.com

Zharsky Ivan M. – Ph. D. (Chemistry), Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ivanzharsky@belstu.by.

Chernik Alexandr A. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220030 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexachernik@belstu.by

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 544.77:[577.112.826+547.814.5]:[541.515+615.27]
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-300-313>

Поступила в редакцию 22.11.2023
Received 22.11.2023

Т. Г. Шутова¹, А. И. Потапович², Т. В. Костюк², К. С. Ливонович¹, В. А. Костюк²

¹*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*
²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

**ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ, АНТИРАДИКАЛЬНАЯ
И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КВЕРЦЕТИН-СОДЕРЖАЩИХ
НАНОЧАСТИЦ ЗЕИНА И ИХ СУБМИКРОННЫХ АГРЕГАТОВ**

Аннотация. Наночастицы проламинового белка кукурузы зеина (NPQ), содержащие 0,005–0,26 г/г кверцетина (Q), получены десольватацией 25–30 мг/мл растворов белка в этаноле, содержащих капсулируемое соединение, водным раствором полистиролсульфоната. Размеры наночастиц зеина и их агрегатов охарактеризованы методами динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии, содержание кверцетина – методом Фолина–Чокальтеу. При отношении кверцетин/зеин в растворе менее 0,08 г/г полифенол количественно включается в наночастицы, а их гидродинамический диаметр равен 60–75 нм. С увеличением отношения кверцетин/зеин до 0,20 г/г средний диаметр частиц возрастает до 150 нм. В концентрированных дисперсиях образуются агрегаты диаметром порядка 500–600 нм. Изучена кинетика высвобождения кверцетина из NPQ с различной массовой долей Q в дистиллированной воде и растворах, имитирующих среду желудка и кишечника, при 37 °С. Наночастицы зеина проявляют слабую активность в реакции с катион-радикалами АБТС. Инкапсулированный в матрицу зеина Q в целом сохраняет антирадикальную активность, характерную для свободного флавоноида, однако скорость обесцвечивания катион-радикалов АБТС замедляется из-за пролонгированного высвобождения кверцетина из NPQ. Цитопротекторные свойства кверцетина в наночастицах зеина существенно снижаются и проявляются в частичном сохранении целостности клеточных мембран и уменьшении выхода лактатдегидрогеназы из УФ-С-облученных клеток HaCaT. В отличие от свободного кверцетина введение Q в наночастицах зеина или их субмикронных агрегатов увеличивает количество метаболически мертвых УФ-С-облученных клеток HaCaT, усиливая цитотоксическое действие УФ-излучения. Аналогичным эффектом обладают пустые зеиновые агрегаты субмикронных размеров.

Ключевые слова: зеин, кверцетин, наночастицы, антирадикальная активность, цитотоксичность, цитопротекторные свойства

Для цитирования. Получение, морфология, антирадикальная и биологическая активность кверцетин-содержащих наночастиц зеина и их субмикронных агрегатов / Т. Г. Шутова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 300–313. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-300-313>

T. G. Shutava¹, A. I. Potapovich², T. V. Kostyuk², K. S. Livanovich¹, V. A. Kostyuk²

¹*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
²*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

**PREPARATION, MORPHOLOGY, ANTIRADICAL AND BIOLOGICAL ACTIVITY
OF QUERCETIN-CONTAINING NANOPARTICLES OF ZEIN
AND THEIR SUBMICRON AGGREGATES**

Abstract. Nanoparticles of corn prolamine protein zein (NPQ) containing 0.005–0.26 g/g quercetin (Q) were prepared by desolvation of a 25–30 mg/mL ethanol protein solution containing the encapsulated compound with an aqueous polystyrene sulfonate. The size of zein nanoparticles and their aggregates was characterized by dynamic light scattering and atomic force microscopy; the quercetin content – by the Folin-Ciocalteu assay. While the quercetin/zein ratio in solution is less than 0.08 g/g, the polyphenol is quantitatively included in the nanoparticles, and their hydrodynamic diameter is 60–75 nm. As the quercetin/zein ratio rises to 0.20 g/g, the average particle diameter increases to 150 nm. In concentrated dispersions, aggregates with a diameter of 500–600 nm are formed. The kinetics of quercetin release from NPQ with different mass fractions of Q in distilled water and solutions simulating the environment of the stomach and intestines at 37 °C were studied.

Zein nanoparticles exhibit weak activity in the reaction with ABTS cation-radicals. Quercetin encapsulated in the zein matrix generally retains the antiradical activity characteristic of the free flavonoid, however, the rate of decolorization of ABTS cation-radicals decreases due to the prolonged release of quercetin from NPQ. The cytoprotective properties of quercetin in zein nanoparticles are significantly reduced and manifest themselves only in partial preservation of the integrity of cell membranes and a decrease in the release of lactate dehydrogenase from UV-C irradiated HaCaT cells. In contrast to free quercetin, the introduction of Q in zein nanoparticles or their submicron aggregates increases the number of metabolically dead UV-C-irradiated HaCaT cells, enhancing the cytotoxic effect of UV radiation. Empty zein aggregates of submicron size have a similar effect.

Keywords: zein, quercetin, nanoparticles, antiradical activity, cytotoxicity, cytoprotective properties

For citation. Shutava T. G., Potapovich A. I., Kostyuk T. V., Livanovich K. S., Kostyuk V. A. Preparation, morphology, antiradical and biological activity of quercetin-containing nanoparticles of zein and their submicron aggregates. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 300–313 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-300-313>

Введение. Флавоноидные и нефлавоноидные полифенолы обладают широким спектром биологической активности [1]. Большинство исследователей сходятся во мнении, что полифенолы растительного происхождения, проявляя низкую собственную цитотоксичность, способны уменьшать потерю жизнеспособности клеток в присутствии агентов, вызывающих оксидативные повреждения, например, доксорубин или перекиси водорода [2, 3]. Для ряда полифенолов (кверцетин (Q), акацетин, силибин, байкалеин, леонтоподиевая кислота, цианидин хлорид, таксифолин, феруловая кислота) также было показано наличие цитопротекторной активности при их добавлении сразу после воздействия ультрафиолетового излучения коротковолнового диапазона на кератиноциты линии HaCaT [4].

Эффективность действия полифенолов в значительной степени определяется их биодоступностью, которая существенно зависит от формы, в которой они вводятся в организм, например через сложную матрицу или в виде очищенных изолятов, и совокупности факторов, включающих структуру, заряд поверхности и размеры частиц, природу капсулирующей матрицы, ее чувствительность к среде и температуре и т. д. [1, 5]. Ранее в модели репарации УФ-С-повреждений кератиноцитов была показана высокая эффективность покрытых мультислойной полиэлектролитной оболочкой микрокристаллов кверцетина, свойства которых сравнимы со свободным кверцетином [6], однако влияние наночастиц, в которых Q заключен в полимерную матрицу, а также степень их агрегирования не исследовались.

Благодаря высокой биосовместимости и биоразлагаемости основной проламиновый белок кукурузы зеин используется в качестве матрицы, обеспечивающей пролонгированное высвобождение ферментов, лекарств и эфирных масел [7–9]. Гидрофобность входящих в структуру зеина аминокислот приводит к малой растворимости белка в воде; его легко преобразовать в сферические частицы. Несмотря на эффективность методов получения субмикронных частиц зеина, они обладают низкой коллоидной устойчивостью, образуя агрегаты и осадки в препаратах при pH выше 5 и в растворах солей [10]. Стабильность суспензий зеина улучшают добавлением эмульгаторов, чаще всего биополимеров, таких как казеин [11, 12], хитозан [11], пектин [13], декстран сульфат [14], низкомолекулярная гиалуроновая кислота [15]. В зеиновые наночастицы были инкапсулированы гидрофобные полифенольные соединения (куркумин [16], кверцетин [3, 11, 12, 17, 18], ресвератрол [15, 19]), гликозиды (гиперозид [13], рутин [20]), лекарственные соединения (паклитаксел [21], ловастатин [22], кетоконазол [23]), эфирные масла растений или индивидуальные компоненты масел (гераниол и R-цитронелаль [24]).

Цель работы – оптимизация методики получения наночастиц зеина, содержащих биологически активный ингредиент кверцетин, оценка их физико-химических свойств и антиоксидантной активности, кинетики высвобождения кверцетина в биологически релевантных средах, а также действия наночастиц и их агрегатов на жизнеспособность и целостность клеток в модельной системе УФ-С-облученных кератиноцитов человека линии HaCaT.

Экспериментальная часть. Материалы. В работе использованы кверцетин (Q, Sigma-Aldrich), полистиролсульфонат натрия (ПСС, 70 кДа, Sigma-Aldrich), полиэтиленимин (ПЭИ, 50 кДа, Fluka), диаммониевая соль 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (АБТС, Sigma), персульфат калия (Sigma), додецилсульфат натрия (ДДС, «ч.», НП ООО «Беллесхимкомплект»),

этанол, фосфатный солевой буфер (ФБС, pH 7,4, Sigma-Aldrich), изотонический фосфатный буфер (ИФБ, pH 7,4, Lonza), соляная кислота («ч. д. а.», НТПК «Анализ-Х»), хлорид натрия («х. ч.», ОАО «Белреахим»).

Методика получения наночастиц зеина. Зеин получали по модифицированной методике [7] из размолта зерен кукурузы (100 г) двукратной экстракцией 70 % этанолом (150 мл) в течение 2 ч при температуре 23 °С. Нерастворимую в 50 % этаноле фракцию отделяли, а затем дважды растворяли в 95 % этаноле, отбрасывая нерастворимый осадок и испаряя растворитель при 60 °С.

Наночастицы зеина, стабилизированные ПСС (NP), получали методом десольватации, добавляя по каплям 9 мл водного раствора ПСС с концентрацией 2,5 мг/мл к 3 мл раствора белка с концентрацией 25 мг/мл в 95 % этаноле. Для получения наночастиц, содержащих кверцетин (NPQ), навеску Q растворяли в растворе зеина перед приготовлением частиц. Наночастицы отмывали от этилового спирта и избытка полиэлектролита центрифугированием. Массовую долю кверцетина в NPQ (ω_Q) рассчитывали как отношение концентрации Q, определенное методом Фолина–Чокальтеу [25], и концентрации NPQ в пересчете на сухой вес.

Спектры ИК с Фурье-преобразованием высушенных образцов записывали на приборе Tensor 27 (Bruker, США) в таблетках KBr. Исследование среднечислового гидродинамического диаметра (d_N) и индекса полидисперсности (PDI) наночастиц проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) в дистиллированной воде. Морфологию наночастиц NPQ, осажденных на поверхность кремния и полиэлектролитных пленок (ПЭИ/ПСС)₂/ПЭИ и (ПЭИ/ПСС)₃, после высушивания анализировали на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode NANOSCOPE IIIa (Veeco, США). Измерение оптической плотности растворов при заданной длине волны в видимой области спектра проводили на спектрофлуориметре Solar 2203M (Беларусь).

Высвобождение кверцетина из наночастиц исследовали в дистиллированной воде, 0,1 н. растворе соляной кислоты в 0,2 % NaCl и фосфатном солевом буфере, pH 7,4 без добавок и с добавлением 2,5 мг/мл ДДС. Исследуемый образец NPQ с $\omega_Q = 0,21$ г/г разбавляли водой до концентрации 10,0 мг/мл, в 5 мл исследуемой среды добавляли 0,2 мл суспензии и выдерживали при 37 °С, отбирая 0,5 мл через заданные промежутки времени для анализа. Частицы отделяли центрифугированием, содержание кверцетина в супернатанте анализировали методом Фолина–Чокальтеу [25].

Методика оценки антирадикальных свойств наночастиц. Антирадикальные свойства наночастиц зеин/ПСС оценивали с использованием катион-радикалов 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоновой кислоты) (АБТС⁺). Сток-раствор АБТС⁺ готовили согласно [26]. 88 мкл 0,14 М раствора K₂S₂O₈ добавляли к 5 мл $7 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора АБТС и оставляли на ночь при комнатной температуре. Полученный раствор интенсивного зеленого цвета разбавляли дистиллированной водой (pH 6,5) непосредственно перед использованием таким образом, чтобы его оптическая плотность при 734 нм (A_0) была равна $1,32 \pm 0,02$ ($l = 1,0$ см). Концентрацию АБТС⁺ в растворе рассчитывали с использованием экспериментально полученного коэффициента экстинкции $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ М⁻¹ см⁻¹. Разница A_0 в разных сериях не превышала $\pm 0,02$. Аликвоту исследуемой дисперсии NP или NPQ объемом 10–100 мкл добавляли к 2 мл раствора АБТС⁺ с оптической плотностью A_0 и тщательно перемешивали. Кинетику обесцвечивания АБТС⁺ изучали по изменению оптической плотности раствора при 734 нм (A_0) в течение 60 мин с интервалом 1 мин в автоматическом режиме.

Исследование влияния наночастиц на жизнеспособность и целостность клеток, подвергнутых воздействию УФ-С-излучения. Наночастицы зеина получали из раствора белка с концентрацией 30,5 мг/мл в 95 % этаноле, содержащем 2,5 мг/мл кверцетина, и отделяли последовательным центрифугированием дисперсии при 5 000 и 6 500 мин⁻¹ полученные фракции NPQ-1 и NPQ-2 соответственно. Аналогично были получены дисперсии частиц NP-1 и NP-2, не содержащие кверцетин.

В качестве объекта исследования использовали культивируемые кератиноциты человека линии HaCaT (Deutsches Krebsforschungszentrum, Гейдельберг, Германия), выращенные в ростовой

среде Игла (модификация Дульбекко (ДМЕМ) (Lonza, Бельгия)) с 10 % эмбриональной сывороткой (Gibco, США). Для УФ-С-облучения клеток использовали бактерицидную лампу G30W Sylvania (Feilo Sylvania, Германия), 95 % излучения которой является УФ-С с длиной волны 253,7 нм. Лампа располагалась на расстоянии 10 см от планшета с клетками, обеспечивая дозу облучения 0,015 Дж/см² при интенсивности облучения 1,0 мВт/см².

Изучение влияния наночастиц зеина, содержащих кверцетин, на жизнеспособность культивируемых клеток после УФ-С-облучения проводили в 96-луночных планшетах. Перед облучением среду ДМЕМ заменяли на ИФБ. Сразу после облучения ИФБ заменяли на ДМЕМ без сыворотки, содержащую исследуемые наночастицы NP и NPQ. Концентрацию NP рассчитывали таким образом, чтобы она совпадала с концентрацией NPQ в пересчете на сухой вес. Через 20 ч определяли жизнеспособность клеток с помощью реагента PrestoBlue™ (Introvigen, США) согласно инструкции. Величину флуоресценции измеряли после инкубации в течение 1,5–2,0 ч при 37 °С, используя фильтр Ex (560 ± 25) нм, Em (590 ± 10) нм (флуоресцентный спектрофотометр Cary Eclipse, Австралия). Усредненную интенсивность флуоресценции лунок, содержащих контрольные клетки, принимали за 100 %.

Целостность клеток оценивали по выходу в культуральную среду лактатдегидрогеназы (ЛДГ). В этих экспериментах клетки выращивали в 24-луночных планшетах. Активность ЛДГ измеряли прямым спектрофотометрическим методом в 1 мл фосфатного буфера (pH 7,4), содержащего 30 мкмоль/л пирувата и 30 мкмоль/л НАДН. Процент высвобождения ЛДГ рассчитывали путем деления активности ЛДГ в среде на активность ЛДГ в среде + активность ЛДГ в лизатах прикрепленных клеток.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны типичные изображения наночастиц зеина, содержащих кверцетин, полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Диаметр наночастиц NPQ-2 на поверхности полиэлектролитных пленок (ПЭИ/ПСС)₂/ПЭИ и (ПЭИ/ПСС)₃ варьируется от 70 до 120 нм, на изображении хорошо визуализируются индивидуальные наночастицы (рис. 1, *a, b*). В то же время на гидрофильной поверхности кремния в результате слипания нескольких наночастиц при высушивании характерно образование крупных гидрофобных агрегатов. Латеральные размеры агрегатов могут достигать 500 нм (рис. 1, *c*).

В ИК-спектре зеина (рис. 2) присутствуют характеристические полосы белков с максимумами при 3 425 см⁻¹ (амид А, колебания N–H- и O–H-связей аминокислот), 1 641 см⁻¹ (амид I, растяжение карбонильной (C=O) группы амида), 1 551 см⁻¹ (амид II, колебания C–N-связи и деформационные колебания N–H). Слабая полоса при 1 250 см⁻¹ относится к изгибающим колебаниям связи N–H в плоскости в сочетании с растяжением C–N-связи, а также включает деформационные колебания C–H и N–H [9, 27]. Полоса при 1 450 см⁻¹ может быть отнесена к изгибающим колебаниям CH₃ групп [28].

Структура полос в ИК-спектрах наночастиц изменяется, что связано с адсорбцией ПСС на поверхности и включением полиэлектролита в материал частиц. В области 1 440–1 600

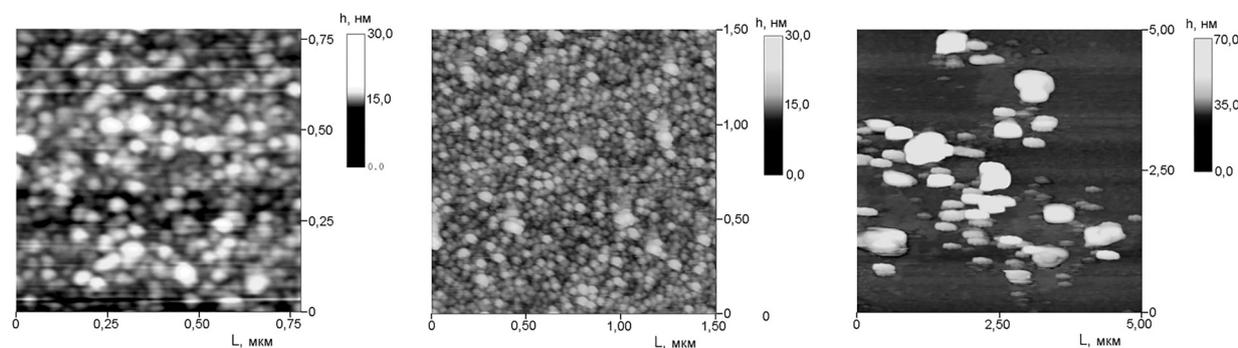


Рис. 1. АСМ-изображения наночастиц NPQ-2, содержащих 0,21 г/г кверцетина, на поверхности полиэлектролитных пленок (ПЭИ/ПСС)₂/ПЭИ (*a*), (ПЭИ/ПСС)₃ (*b*), агрегатов на поверхности кремния (*c*)

Fig. 1. AFM images of NPQ-2 nanoparticles containing 0.21 g/g of quercetin on the surface of polyelectrolyte films (PEI/PSS)₂/PEI (*a*), (PEI/PSS)₃ (*b*), aggregates on the silicon surface (*c*)

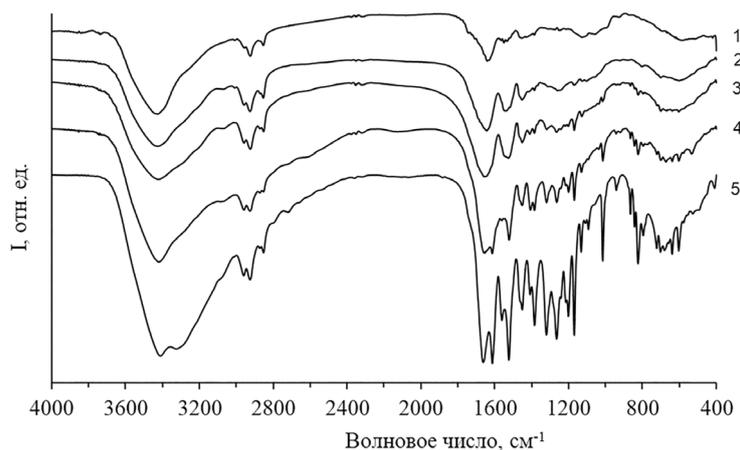


Рис. 2. ИК-спектры зеина (I) и наночастиц NPQ (ω_Q , г/г: 2 – 0; 3 – 0,06; 4 – 0,21; 5 – 0,42)
 Fig. 2. IR spectra of zein (I) and NPQ nanoparticles (ω_Q , g/g: 2 – 0; 3 – 0.06; 4 – 0.21; 5 – 0.42)

и $1\ 050\text{--}1\ 380\text{ см}^{-1}$ проявляются валентные колебания бензольного кольца и плоскостные деформационные колебаниями С–Н-связей кольца и сульфогрупп в ПСС соответственно [29]. В спектре NP возрастает интенсивность полосы амида II, максимум которой смещается к $1\ 547\text{ см}^{-1}$. Положение максимумов полос амида А ($3\ 425\text{ см}^{-1}$) и амида I ($1\ 643\text{ см}^{-1}$) в спектре наночастиц NP существенно не изменяется по сравнению с зеином, но полосы уширяются со стороны меньших и больших волновых чисел соответственно, что может быть вызвано связыванием части аминокетильных групп зеина с ПСС.

ИК-спектры наночастиц NPQ содержат характерные для кверцетина группы пиков [30]. Интенсивность полос увеличивается с ростом ω_Q . Полосы поглощения кверцетина в спектрах наночастиц с низкой массовой долей Q маскируются более интенсивными пиками зеина и ПСС, при этом небольшие сдвиги полос, ассоциируемых с колебаниями амидной группы ($3\ 425\text{ см}^{-1} \rightarrow 3\ 419\text{ см}^{-1}$, $1\ 643\text{ см}^{-1} \rightarrow 1\ 658\text{ см}^{-1}$), указывают на образование комплекса между кверцетином и зеином [17].

При постепенном добавлении водного раствора полиэлектролита к раствору зеина в этаноле обеспечиваются условия, в которых изменяются свойства растворителя и увеличивается концентрация полимерного стабилизатора, то есть одновременно происходит формирование наночастиц зеина в результате изменения свойств среды и их стабилизация адсорбированным слоем заряженного полимера. Средний диаметр частиц в разбавленных дисперсиях NP составляет около 142 нм, однако при их концентрировании до 10 мг/мл, несмотря на присутствие слоя ПСС, происходит частичная агрегация частиц, связанная с низкой массовой долей ПСС в материале. Добавление даже небольших количеств кверцетина в раствор зеина приводит к существенному уменьшению размеров наночастиц, формирующихся при десольватации комплексов зеин/кверцетин (рис. 3).

Наночастицы NPQ, полученные из растворов с массовым отношением кверцетина и зеина менее 0,08 г/г, имеют среднечисловой гидродинамический диаметр 60–75 нм и узкое распределение по размерам (индекс полидисперсности менее 0,4). При увеличении отношения кверцетин/зеин до 0,1 г/г среднечисловой диаметр наночастиц возрастает до 90–130 нм и появляется небольшая фракция субмикронных частиц с диаметром около 600 нм. Кверцетин характеризуется как неспецифический сшивающий агент, склонный в водных растворах к формированию аморфных агрегатов диаметром до 1 мкм [31], а в некоторых случаях кристаллизующийся в виде отдельной фазы (например, при соосаждении кверцетина с зеином при их соотношении более 0,04 г/г в водном растворе казеината натрия [18]).

Средний диаметр частиц зеина, полученных без добавок ПСС, достигает 2,5 мкм, причем добавление ПСС в реакционную смесь после получения частиц не влияет на их размер и не улучшает седиментативную устойчивость. Наночастицы зеин/кверцетин с оболочкой ПСС сохраняют агрегативную устойчивость до 30 дней.

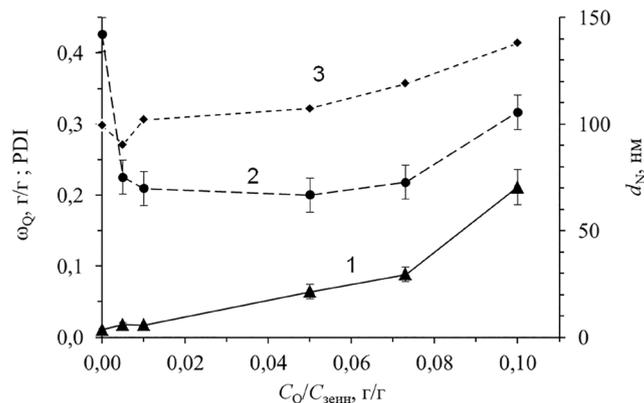


Рис. 3. Зависимость массовой доли кверцетина (1), гидродинамического диаметра (2) и индекса полидисперсности (3) наночастиц NPQ от соотношения концентраций кверцетина и зеина в спиртовом растворе. $C_{zein} = 25$ мг/мл, $C_{ПСС} = 2,5$ мг/мл

Fig. 3. Dependence of quercetin mass fraction (1), hydrodynamic diameter (2), and polydispersity index (3) of NPQ nanoparticles on the ratio of quercetin and zein concentrations in ethanol solution. $C_{zein} = 25$ mg/mL, $C_{PSS} = 2.5$ mg/mL

Содержание кверцетина в наночастицах NPQ контролируется путем изменения отношения кверцетин/зеин в спиртовом растворе. Определенная экспериментально массовая доля Q в наночастицах, полученных из растворов с отношением кверцетина и зеина менее 0,08 г/г, совпадает с рассчитанной (рис. 3), что соответствует эффективности включения кверцетина близкой к 100 %. В [11, 12] показано, что эффективность включения кверцетина в наночастицы зеина достигает 100 % в тех случаях, когда отношение кверцетин/зеин не превышает 0,05 г/г и снижается до 75 % при 0,10–0,15 г/г.

При увеличении концентрации кверцетина в растворе зеина до 2,5 мг/мл (отношение кверцетин/зеин 0,1 г/г), что близко к растворимости Q в этиловом спирте, ω_Q в материале наночастиц выше теоретической приблизительно в 2 раза. Это может быть связано с ассоциацией нескольких молекул кверцетина [31] и последующим связыванием ассоциатов Q_n с пролиновыми основаниями зеина аналогично [32]. Комплексы ассоциатов Q_n с зеином, по-видимому, более плотные и легче отделяются в процессе центрифугирования, в то время как менее плотные наночастицы с меньшей массовой долей кверцетина остаются в супернатанте и затем отбрасываются в процессе отмывки NPQ от спирта и неадсорбированного ПСС. Метод десольватации зеина с кверцетином водным раствором полиэлектролита, применяемый в данной работе для получения наночастиц, позволяет избежать потерь кверцетина и использовать минимальное количество ПСС в оболочке наночастиц, что выгодно отличает его от быстрой замены растворителя с последующей стабилизацией частиц избытком полимера [11, 12, 18].

Кривые высвобождения кверцетина из NPQ с $\omega_Q = 0,21$ г/г в дистиллированной воде и растворах, имитирующих среду желудка и кишечника, при 37 °C приведены на рис. 4. В воде и ФСБ в течение 10–30 мин наблюдается быстрое накопление кверцетина в растворе, а затем высвобождение Q из наночастиц в раствор замедляется, но не прекращается, по крайней мере, еще в течение 4,5 ч. Высвобождение кверцетина в воде и ФСБ не превышает 4,5 % за 5 ч и увеличивается в присутствии додецилсульфата натрия до 10 % в воде и до 15 % в ФБС, pH 7,4. Кажущееся уменьшение высвобождения кверцетина со временем в дистиллированной воде, по-видимому, связано с его окислением [33]. Снижение концентрации кверцетина с увеличением времени выражено сильнее для NPQ, в которых ω_Q меньше 0,08 г/г, и наблюдается во всех исследованных средах. При отсутствии и в присутствии ДДС за 30 мин достигается максимум в 25 % (45 % в ФБС) и 50 % (90 % в ФБС), а затем концентрация кверцетина быстро снижается. В 0,2 % NaCl в 0,1 н. HCl начальный период быстрого высвобождения кверцетина из NPQ с $\omega_Q = 0,21$ г/г достигает 2 ч, хотя процентное отношение высвобожденного за этот период Q к его общему содержанию в частицах мало отличается от других сред.

Из анализа кинетики высвобождения кверцетина в различных средах можно предположить, что на начальных этапах процесса происходит высвобождение молекул Q, захваченных зеиновой

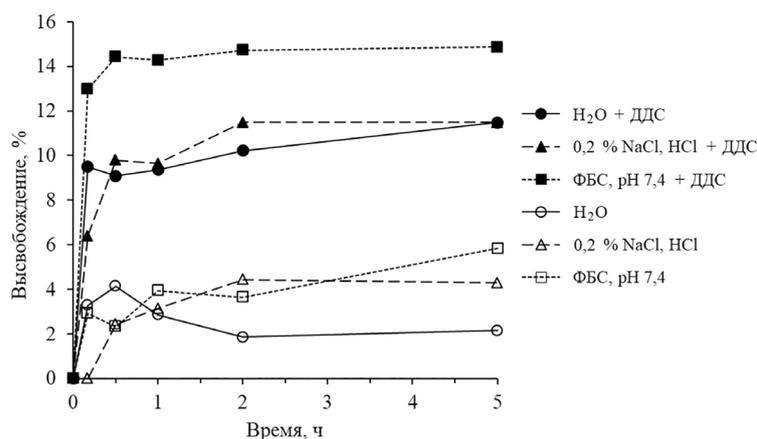


Рис. 4. Кривые высвобождения кверцетина из наночастиц NPQ. $\omega_Q = 0,21$ г/г, $C_{NPQ} = 0,40$ мг/мл, $T = 37$ °C

Fig. 4. Release curves of quercetin from NPQ nanoparticles. $\omega_Q = 0.21$ g/g, $C_{NPQ} = 0.40$ mg/mL, $T = 37$ °C

матрицей, но не связанных с ней водородными связями или ван-дер-ваальсовыми силами. Диффузия таких молекул кверцетина не ограничена; они быстро высвобождаются в нейтральной и слабощелочной средах из-за более высокой растворимости анионной формы ($pK_{3-OH} = 6,5-6,6$ [34]). Кроме того, при pH более 7 резко повышается растворимость зеина [35, 36], что способствует быстрому высвобождению кверцетина в результате деградации капсулирующей матрицы. В кислой среде молекулы кверцетина протонированы [34] и, по-видимому, связаны с матрицей зеина, а растворимость самого зеина невелика, поэтому высвобождение в раствор при кислых pH замедляется.

При добавлении наночастиц зеина в раствор АБТС⁺ оптическая плотность при 734 нм резко увеличивается (рис. 5, а), что связано с рассеянием света наночастицами в широком диапазоне длин волн. Для реакции катион-радикалов АБТС⁺ с наночастицами NP характерно отсутствие начального участка резкого уменьшения A и медленное обесцвечивание раствора в течение нескольких часов. В то же время для кверцетина на кинетических кривых обесцвечивания АБТС⁺ наблюдаются два последовательных периода, типичных для реакции полифенолов с АБТС⁺: быстрое уменьшение A в течение 1–2 мин и медленное обесцвечивание раствора (рис. 5, б). С кверцетином за 6 мин реагирует $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ моль АБТС⁺/мг, а за 60 мин эта величина достигает $(2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ моль/мг. За 60 мин с наночастицами зеина, не содержащими кверцетин, реагирует $(8,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$ моль АБТС⁺/мг, то есть NP проявляют слабую антиоксидантную активность.

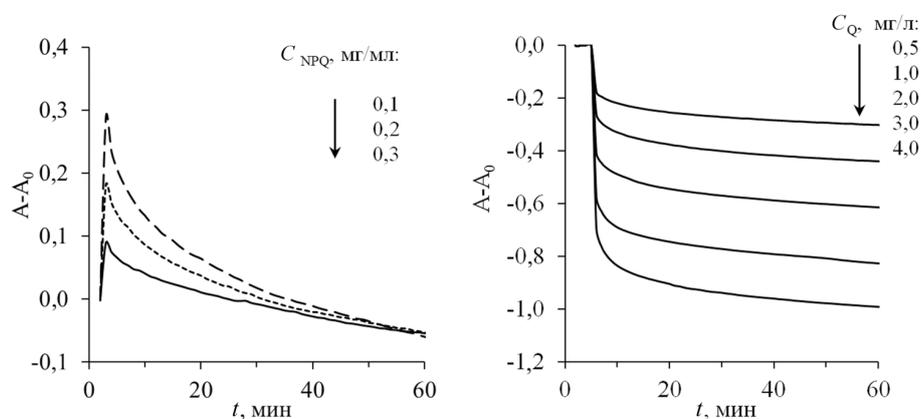


Рис. 5. Изменение A растворов АБТС⁺ в присутствии наночастиц зеина (а) и кверцетина (б).

$C_{ABTS^+} = 8,7 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 20$ °C, $\lambda = 734$ нм

Fig. 5. Changes of A of ABTS⁺ solutions in the presence of zein nanoparticles (а) and quercetin (б).

$C_{ABTS^+} = 8,7 \cdot 10^{-5}$ М, $T = 20$ °C, $\lambda = 734$ нм

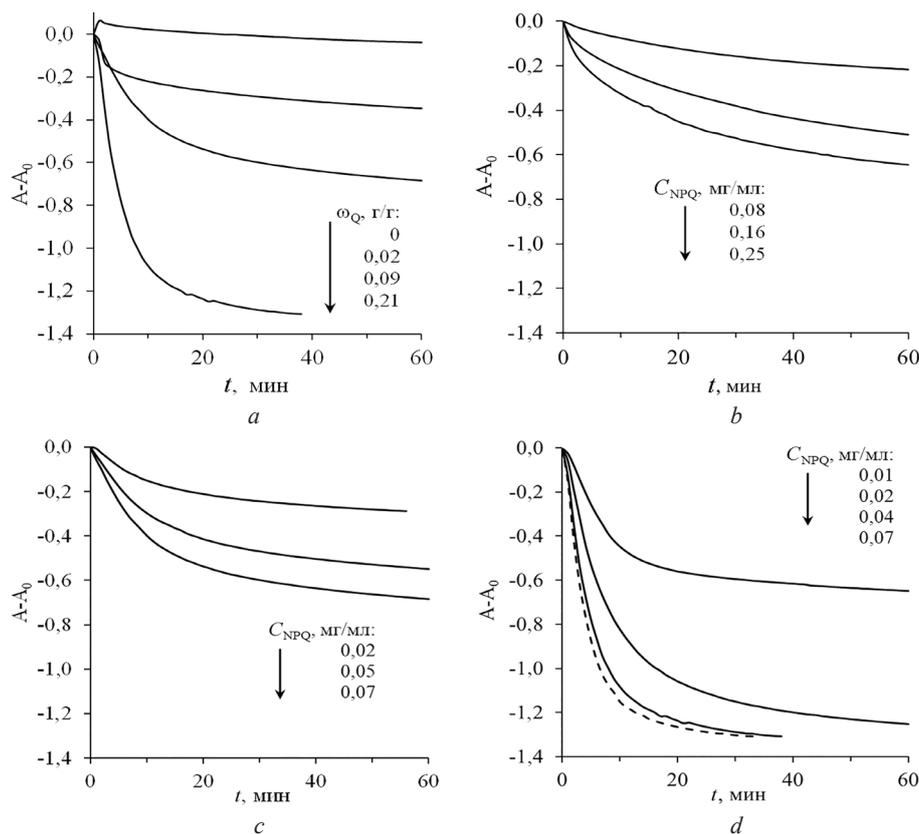


Рис. 6. Кинетические кривые обесцвечивания растворов АБТС⁺• наночастицами NPQ с различной массовой долей кверцетина ω_Q (a, C_{NPQ} = 0,07 мг/мл) и концентрацией C_{NPQ} (ω_Q, г/г: b – 0,02, c – 0,09, d – 0,21). C⁰_{АБТС⁺•} = 8,7 · 10⁻⁵ М, T = 20 °С

Fig. 6. Kinetic curves of discoloration of ABTS⁺• solutions by NPQ nanoparticles of different quercetin mass fraction ω_Q (a, C_{NPQ} = 0.07 mg/mL) and nanoparticle concentration C_{NPQ} (ω_Q, g/g: b – 0.02, c – 0.09, d – 0.21). C⁰_{ABTS⁺•} = 8.7 · 10⁻⁵ M, T = 20 °C

На кривых взаимодействия наночастиц NPQ с АБТС⁺• с увеличением ω_Q становится более заметным наличие участка быстрого обесцвечивания катион-радикала, однако его длительность достигает 20 мин, что связано с медленным высвобождением Q из наночастиц (рис. 6). В пересчете на кверцетин с наночастицами за 60 мин реагирует (1,0–1,5) · 10⁻⁵ моль АБТС⁺•/мг, что составляет 45–70 % активности свободного Q.

Наночастицы NP и NPQ, использованные в экспериментах с клетками *in vitro*, характеризуются высоким значением индекса полидисперсности (таблица), что связано с их агрегированием в концентрированных дисперсиях. Во всех дисперсиях, содержащих кверцетин, преобладает фракция с диаметром около 150 нм, при этом в NPQ-1 доля агрегатов составляет 30 % от общего числа частиц. В NP-1 степень агрегирования частиц максимальна.

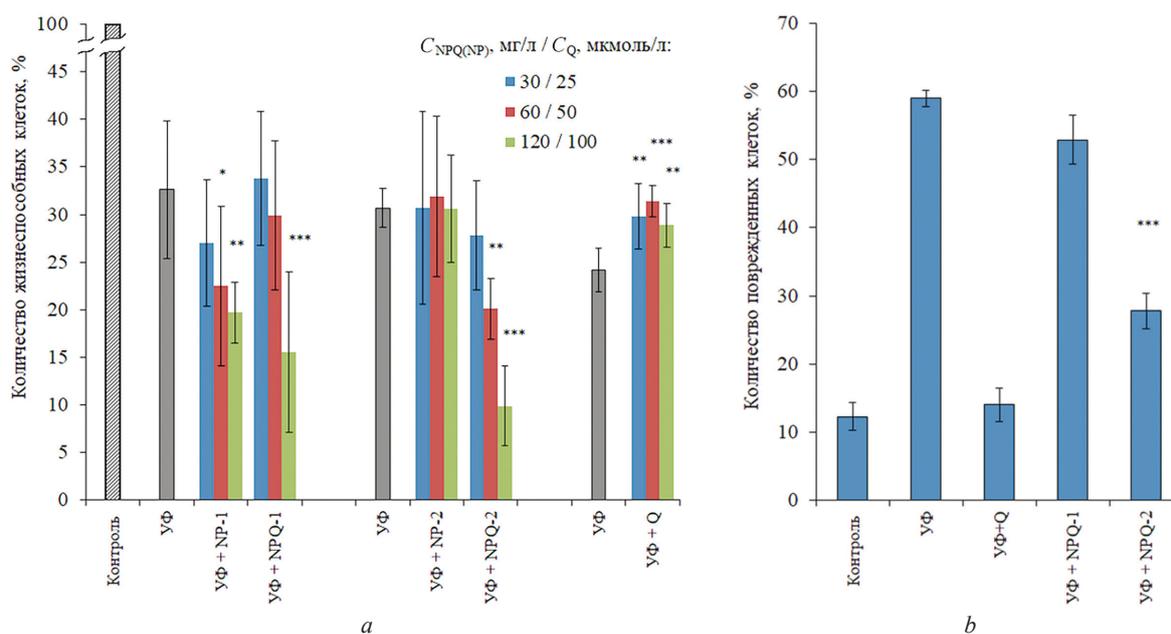
Характеристики частиц NP и NPQ, протестированных в модельной системе УФ-С-индуцированного повреждения кератиноцитов человека линии HaCaT

Characteristics of NP and NPQ particles tested in the model system of UV-C-induced damage to human keratinocytes of the HaCaT line

Наночастицы	d_N , нм (% от числа частиц)	PDI	ω _Q , г/г
NPQ-1	155 ± 44 (60 %) 576 ± 92 (30 %)	0,627 ± 0,146	0,26 ± 0,04
NPQ-2	150 ± 35 (99 %) 150-1000 (~ 1 %)	0,479 ± 0,119	0,21 ± 0,04
NP-1	639 ± 214 (100 %)	0,779 ± 0,138	—
NP-2	142 ± 8 (100 %)	0,298 ± 0,01	—

В модельной системе УФ-С-индуцированного повреждения кератиноцитов человека линии HaCaT только агрегированные не содержащие кверцетин частицы NP-1 дозозависимо усиливают цитотоксическое действие ультрафиолета (снижают количество жизнеспособных клеток через 24 ч после облучения) в диапазоне концентрации 30–120 мкг/мл (рис. 7, *a*). Влияния наночастиц NP-2, имеющих диаметр 140 нм, на цитотоксическое действие ультрафиолета в отношении клеток HaCaT не обнаружено вплоть до концентрации 120 мкг/мл, что хорошо согласуется с литературными данными о низкой цитотоксичности наноразмерного зеина. В работе [20] показано, что наночастицы зеина с диаметром 100–140 нм, стабилизированные дезоксихоловой кислотой или Poloxamer 188, цитотоксичны по отношению к клеткам хондроцитов и кератиноцитов человека C-28 и NCTC2544 в концентрации, превышающей 50 мкг/мл в пересчете на протеин, причем жизнеспособность клеток зависит от времени инкубации. Снижение выживаемости HaCaT клеток происходило при концентрации наночастиц зеин/лецитин (220 нм), превышающей 100 мкг/мл [23]. На двух разных клеточных линиях (NIH-3T3 (мышинные фибробласты) и V79-4 (клетки фибробластов, полученные из легочной ткани мыши)) показано, что выживаемость клеток остается на уровне 90 и 60 % соответственно, при инкубации с наночастицами зеина с диаметром 205–210 нм во всем исследованном диапазоне концентраций (50–1 800 мкг/мл) [24]. Цитотоксичность крупных частиц NP-1 по отношению к УФ-поврежденным клеткам HaCaT может быть связана с нерегулярной формой агрегатов, индуцирующих разрыв лизосомальной мембраны, и активацией дальнейших превращений, приводящих к апоптозу клеток [37–39].

При исследовании в модельной системе УФ-С-индуцированного повреждения кератиноцитов эффектов зеиновых наночастиц, содержащих кверцетин, установлено, что включение кверцетина в наибольшей степени повлияло на свойства частиц со средним диаметром 140 нм. Нано-



* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,005$; *** – $p < 0,0001$ versus УФ-облучение
* – $p < 0,05$; ** – $p < 0,005$; *** – $p < 0,0001$ versus UV-irradiation

Рис. 7. Биологическая активность наночастиц: *a* – количество жизнеспособных клеток (PrestoBlue™ Reagent) через 24 ч после УФ-С ($0,015 \text{ Дж/см}^2$) без и при инкубации с наночастицами NP и NPQ, добавленными сразу после облучения (концентрации NPQ (NP) в пересчете на сухой вес и кверцетин указаны на рисунке); *b* – степень повреждения клеток в процентах (по выходу ЛДГ) через 24 ч после УФ-С-облучения без и при совместной инкубации с наночастицами NPQ (50 мкмоль/л по кверцетину)

Fig. 7. Biological activity of nanoparticles: *a* – percentage of viable cells (PrestoBlue™ Reagent) 24 h after UV-C irradiation (0.015 J/cm^2) without and with incubation with NP and NPQ nanoparticles added immediately after the irradiation (the concentrations of NPQ (NP) in terms of dry matter and quercetin are shown); *b* – percentage of damaged cells (by LDH release) 24 h after UV-C irradiation without and with incubation with NPQ nanoparticles (50 $\mu\text{mol/L}$ on quercetin)

частицы NPQ-2 в концентрации 60 и 120 мкг/мл (по кверцетину 50 и 100 мкмоль/л соответственно) в отличие от «пустых» наночастиц NP-2 достоверно усиливали цитотоксическое действие ультрафиолета. Включение кверцетина приводит к существенному уменьшению размеров крупных частиц NPQ-1 по сравнению с NP-1 (см. таблицу), при этом наличие кверцетина в этих частицах практически не влияло на цитотоксическое действие ультрафиолета. Статистически достоверное усиление цитотоксического действия ультрафиолета наблюдается только при концентрации NPQ-1 120 мкг/мл (100 мкмоль/л по кверцетину), однако аналогичное воздействие оказывали и «пустые» частицы NP-1.

В отличие от инкапсулированного в NPQ свободный кверцетин, добавленный непосредственно после УФ-С-облучения, незначительно, но достоверно увеличивал количество жизнеспособных HaCaT клеток после 24 ч инкубации (рис. 7, *a*). Ранее для кверцетина и микрочастиц кверцетина с оболочками (ПАГ/ПСС)₄ и (Хит/ДекС)₄ также был показан зависящий от концентрации рост жизнеспособности предварительно облученных HaCaT клеток, достигающий 30 %. Кверцетин уменьшает УФ-С-повреждения ДНК, ускоряя репарацию одноцепочечных разрывов [6]. Известно, что поверхностно-модифицированные наночастицы зеина повышают цитотоксичность паклитаксела, ловастатина, куркумина, ресвератрола по отношению к различным линиям раковых клеток [15, 16, 21, 22]. Принимая во внимание эти результаты, можно предположить, что при совместном воздействии с УФ-С и NPQ-2 усиление цитотоксичности обусловлено действием на клетку кверцетина в составе наночастиц, а не высвобожденным свободным кверцетином.

В отличие от метода определения жизнеспособности клеток с помощью реагента PrestoBlue™ метод, основанный на определении выхода из клеток цитоплазматического фермента ЛДГ, позволяет оценить структурную целостность клеток и целостность плазматической мембраны в частности. Следует отметить, что в случае гибели культивируемых клеток в результате апоптоза метаболически мертвые клетки (не способные преобразовывать PrestoBlue™ в флуоресцирующий компонент) еще могут сохранять свою структурную целостность. Установлено, что облучение кератиноцитов УФ-С в дозе 0,015 Дж/см² приводит через 24 ч к повреждению клеточной мембраны и потере клетками почти 60 % ЛДГ. Добавление 50 мкмоль/л кверцетина в культуральную среду непосредственно после экспозиции клеток УФ-С полностью предотвращало нарушение целостности плазматической мембраны (рис. 7, *b*). В аналогичных экспериментах с использованием 50 мкмоль/л кверцетина, включенного в наночастицах NPQ-1 и NPQ-2, выход ЛДГ по сравнению с облученным образцом снижается на 12 и 70 % соответственно. Поскольку известно, что нарушение целостности клеточных мембран при воздействии УФ-С-излучения связано с иницированием процессов перекисного окисления липидов [40], можно предположить, что мембранопротекторное действие кверцетина в этих условиях обусловлено его антиоксидантным действием. Менее выраженный эффект кверцетина, инкапсулированного в наночастицы и их агрегаты, на выход ЛДГ, по-видимому, объясняется медленным и неполным высвобождением Q из наночастиц (см. рис. 6).

Заключение. Метод десольватации спиртового раствора, содержащего растворенную высокомолекулярную матрицу и капсулируемое соединение, водным раствором полиэлектролита позволяет получить на основе проламинового белка зерна кукурузы зеина наночастицы, содержащие 0,005–0,26 г/г кверцетина. При отношении кверцетин/зеин в спиртовом растворе менее 0,08 г/г полифенол количественно включается в наночастицы, а их среднечисловой диаметр равен 60–75 нм. С увеличением отношения кверцетин/зеин до 0,10 и 0,20 г/г средний диаметр частиц возрастает до 110 и 150 нм соответственно. Для концентрированных дисперсий характерно слияние наночастиц с образованием агрегатов с диаметром 500–600 нм, что позволяет выделить эффекты, связанные с размерами частиц.

Несмотря на сохранение кверцетином, инкапсулированным в матрицу зеина, антирадикальной активности, сравнимой с активностью свободного флавоноида, в реакции с катион-радикалами АБТС его цитопротекторные свойства существенно снижаются. Они реализуются при высвобождении кверцетина из наночастиц и проявляются в частичном сохранении целостности клеточных мембран и уменьшении выхода ЛДГ. В то же время кверцетин в составе наноразмер-

ных частиц усиливает цитотоксическое действие УФ-излучения, увеличивая количество метаболически мертвых клеток. Аналогичным эффектом обладали пустые зеиновые агрегаты субмикронных размеров. Таким образом, в отличие от свободного кверцетина и его микрокристаллов, покрытых полиэлектролитными оболочками, введение кверцетина в наночастицах зеина или их субмикронных агрегатов снижает выживаемость УФ-С-облученных клеток HaCaT .

Список использованных источников

1. Polyphenols and their nanoformulations: protective effects against human diseases / S. Anand [et al.] // *Life*. – 2022. – Vol. 12, № 10. – P. 1639. <https://doi.org/10.3390/life12101639>
2. Цитопротекторный потенциал полифенольных экстрактов плодов рода *Vaccinium*, произрастающих на территории Югры, в условиях *in vitro* / Е. А. Белова [и др.] // *Вестн. СурГУ. Медицина*. – 2020. – Т. 43, № 1. – С. 86–93. <https://doi.org/10.34822/2304-9448-2020-1-86-93>
3. Encapsulation of quercetin in biopolymer-coated zein nanoparticles: formation, stability, antioxidant capacity, and bioaccessibility / Y. Zou [et al.] // *Food Hydrocoll.* – 2021. – Vol. 120, № 2. – P. 106980. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106980>
4. Natural substances for prevention of skin photoaging: screening systems in the development of sunscreen and rejuvenation cosmetics / V. Kostyuk [et al.] // *Rejuvenation Res.* – 2018. – Vol. 21, №2. – P. 91–101. <https://doi.org/10.1089/rej.2017.1931>
5. Role of the encapsulation in bioavailability of phenolic compounds / J. Grgić [et al.] // *Antioxidants*. – 2020. – Vol. 9, № 10. – P. 923. <https://doi.org/10.3390/antiox9100923>
6. Effects of native and particulate polyphenols on DNA damage and cell viability after UV-C exposure / A. I. Potapovich [et al.] // *Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.* – 2023. – Vol. 396, №. 9. – P. 1923–1930. <https://doi.org/10.1007/s00210-023-02443-3>
7. Parris, N. Extraction and solubility characteristics of zein proteins from dry-milled corn / N. Parris, L. C. Dickey // *J. Agric. Food Chem.* – 2001. – Vol. 49, № 8. – P. 3757–3760. <https://doi.org/10.1021/jf0011790>
8. Lawton, J. W. Zein: a history of processing and use / J. W. Lawton // *Cereal Chem.* – 2002. – Vol. 79, № 1. – P. 1–18. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.1.1>
9. Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials / E. Corradini [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2014. – Vol. 15, № 12. – P. 22438–22470. <https://doi.org/10.3390/ijms151222438>
10. Pascoli, M. Zein nanoparticles and strategies to improve colloidal stability: a mini-review / M. Pascoli, R. de Lima, L.F. Fraceto // *Front. Chem.* – 2018. – Vol. 6. – P. 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00006>
11. Physicochemical properties and bioavailability comparison of two quercetin loading zein nanoparticles with outer shell of caseinate and chitosan / J.-F. Zhou [et al.] // *Food Hydrocoll.* – 2021. – Vol. 120. – P. 106959. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106959>
12. Encapsulation of quercetin in biopolymer-coated zein nanoparticles: Formation, stability, antioxidant capacity, and bioaccessibility / Y. Zou [et al.] // *Food Hydrocoll.* – 2021. – Vol. 120. – P. 106980. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106980>
13. Zein-pectin composite nanoparticles as an efficient hyperoside delivery system: fabrication, characterization, and *in vitro* release property / X. Wang [et al.] // *LWT – Food Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 133. – P. 109869. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109869>
14. Carriers based on zein-dextran sulfate sodium binary complex for the sustained delivery of quercetin / T. Wang [et al.] // *Front. Chem.* – 2020. – Vol. 8. – P. 662. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00662>
15. *In vitro* antioxidant and antitumor study of zein/SHA nanoparticles loaded with resveratrol / Q. Shi [et al.] // *Food Sci. Nutr.* – 2021. – Vol. 9, № 7. – P. 3530–3537. <https://doi.org/10.1002/fsn3.2302>
16. Synthesis of novel biodegradable methoxy poly(ethylene glycol)-zein micelles for effective delivery of curcumin / S. Podaralla [et al.] // *Mol. Pharm.* – 2012. – Vol. 9, № 9. – P. 2778–2786. <https://doi.org/10.1021/mp2006455>
17. Preparation and characterization of quercetin-loaded zein nanoparticles by electrospraying and study of *in vitro* bioavailability / F. Rodríguez-Félix [et al.] // *J. Food Sci.* – 2019. – Vol. 84, № 10. – P. 2883–2897. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14803>
18. Quercetin loaded biopolymeric colloidal particles prepared by simultaneous precipitation of quercetin with hydrophobic protein in aqueous medium / A. R. Patel [et al.] // *Food Chem.* – 2012. – Vol. 133, № 2. – P. 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.054>
19. Zein nanoparticles as low-cost, safe, and effective carriers to improve the oral bioavailability of resveratrol / R. Nunes [et al.] // *Drug Deliv. Transl. Res.* – 2020. – Vol. 10, № 3. – P. 826–837. <https://doi.org/10.1007/s13346-020-00738-z>
20. Zein- vs PLGA-based nanoparticles containing rutin: a comparative investigation / A. Gagliardi [et al.] // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2021. – Vol. 118. – P. 111538. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111538>
21. Paclitaxel-loaded sodium deoxycholate-stabilized zein nanoparticles: characterization and *in vitro* cytotoxicity / A. Gagliardi [et al.] // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5. – P. e02422. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02422>
22. Encapsulation of lovastatin in zein nanoparticles exhibits enhanced apoptotic activity in HepG2 cells / N. A. Alhakamy [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* – 2019. – Vol. 20. – P. 5788. <https://doi.org/10.3390/ijms20225788>
23. Lecithins-zein nanoparticles for antifungal treatment: enhancement and prolongation of drug retention in skin with reduced toxicity / S. Zhang [et al.] // *Int. J. Pharm.* – 2020. – Vol. 590. – P. 119894. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119894>

24. Zein nanoparticles as eco-friendly carrier systems for botanical repellents aiming sustainable agriculture / J. L. de Oliveira [et al.] // *J. Agric. Food Chem.* – 2018. – Vol. 66, № 6. – P. 1330–1340. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05552>
25. Nakamura, Y. Method for analysis of tannic acid and its metabolites in biological samples: application to tannic acid metabolism in the rat / Y. Nakamura, S. Tsuji, Y. Tonogai // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – Vol. 51, № 1. – P. 331–334. <https://doi.org/10.1021/jf020847+>
26. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay / R. Re [et al.] // *Free Radical Biol. Med.* – 1999. – Vol. 26, № 9–10. – P. 1231–1237. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
27. Singh, B. R. Basic aspects of the technique and applications of infrared spectroscopy of peptides and proteins in infrared analysis of peptides and proteins / B. R. Singh // *ACS Sym. Ser.* – 2000. – Vol. 750. – P. 2–37. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0750.ch001>
28. Zein nanoparticle as a novel BMP6 derived peptide carrier for enhanced osteogenic differentiation of C2C12 cells / M. Hadavi [et al.] // *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* – 2018. – Vol. 46, № 1. – P. 559–567. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.143164>
29. Colorful polyelectrolytes: an atom transfer radical polymerization route to fluorescent polystyrene sulfonate / W. Huberty [et al.] // *J. Fluoresc.* – 2016. – Vol. 26. – P. 609–615. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1747-2>
30. Infrared spectrum analysis of some flavonoids / M. Heneczowski [et al.] // *Acta Pol. Pharm.* – 2001. – Vol. 58, № 6. – P. 415–420. PMID: 12197612
31. Pohjala, L. Aggregating behavior of phenolic compounds – a source of false bioassay results / L. Pohjala, P. Tammela // *Molecules.* – 2012. – Vol. 17, № 9. – P. 10774–10790. <https://doi.org/10.3390/molecules170910774>
32. Multiple interactions between polyphenols and a salivary proline-rich protein repeat result in complexation and precipitation / N. J. Baxter [et al.] // *Biochem.* – 1997. – Vol. 36, № 18. – P. 5566–5577. <https://doi.org/10.1021/bi9700328>
33. Identification of the products of oxidation of quercetin by air oxygen at ambient temperature / I. G. Zenkevich [et al.] // *Molecules.* – 2007. – Vol. 12, № 3. – P. 654–72. <https://doi.org/10.3390/12030654>
34. Chebotarev, A. N. Study of the AcidBase Properties of Quercetin in Aqueous Solutions by Color Measurements / A. N. Chebotarev, D. V. Snigur // *J. Anal. Chem.* – 2015. – Vol. 70, № 1. – P. 55–59. <https://doi.org/10.1134/S1061934815010062>
35. Relation between Droplet Size Distributions and Physical Stability for Zein Microfluidized Emulsions / J. Santos [et al.] // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14, № 11. – P. 2195. <https://doi.org/10.3390/polym14112195>
36. The effect of pH and cocrystal quercetin-isonicotinamide on quercetin solubility and its thermodynamic / B. Wisudyarningsih [et al.] // *Res. J. Pharm. Technol.* – 2021. – Vol. 14, № 9. – P. 4657–4661. <https://doi.org/10.52711/0974-360X.2021.00809>
37. Shape dependent cytotoxicity of PLGA-PEG nanoparticles on human cells / B. Zhang [et al.] // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – P. 7315. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07588-9>
38. Effect of secondary particle size of nickel oxide on nanoparticles on cytotoxicity in A549 cells / T. Kawakami [et al.] // *J. Toxicol. Sci.* – 2022. – Vol. 47, № 4. – P. 151–157. <https://doi.org/10.2131/jts.47.151>
39. Soto, K. Cytotoxic effects of aggregated nanomaterials / K. Soto, K. M. Garza, L. E. Murr // *Acta Biomater.* – 2007. – Vol. 3, № 3. – P. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.11.004>
40. Plant polyphenols against UV-C-induced cellular death / V. Kostyuk [et al.] // *Planta Med.* – 2008. – Vol. 74, № 5. – P. 509–517. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1074499>

References

1. Anand S., Sowbhagya R., Ansari M. A., Alzohairy M. A., Alomary M. N., Almalik A. I., Ahmad W., Tripathi T., Elderderly A. Y. Polyphenols and their nanoformulations: protective effects against human diseases. *Life*, 2022, vol. 12, no. 10, p. 1639. <https://doi.org/10.3390/life12101639>
2. Belova E. A., Kriviykh E. A., Kavushevskaya N. S., Bystrevskaya L. K., Zhautikova S. B. Cytoprotective potential in polyphenolic extracts of vaccinium fruits in the Ugra territory *in vitro*. *Vestnik SurGU. Meditsina = Bulletin of Surgut State University. Medicine*, 2020, vol. 43, no. 1, pp. 86–93 (in Russian). <https://doi.org/10.34822/2304-9448-2020-1-86-93>
3. Zou Y., Qian Y., Rong X., Cao K., McClements D. J., Hu K. Encapsulation of quercetin in biopolymer-coated zein nanoparticles: formation, stability, antioxidant capacity, and bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 120, no. 2, pp. 106980. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106980>
4. Kostyuk V., Potapovich A., Albuhaydar A. R., Mayer W., De Luca C., Korkina L. Natural substances for prevention of skin photoaging: screening systems in the development of sunscreen and rejuvenation cosmetics. *Rejuvenation Research*, 2018, vol. 21, no. 2, pp. 91–101. <https://doi.org/10.1089/rej.2017.1931>
5. Grgić J., Šelo G., Planinić M., Tišma M., Bucić-Kojić A. Role of the encapsulation in bioavailability of phenolic compounds. *Antioxidants*, 2020, vol. 9, no. 10, pp. 923. <https://doi.org/10.3390/antiox9100923>
6. Potapovich A. I., Kostyuk T. V., Ishutina O. V., Shutava T. G., Kostyuk V. A. Effects of native and particulate polyphenols on DNA damage and cell viability after UV-C exposure. *Naunyn-Schmiedeberg's archives of pharmacology*, 2023, vol. 396, no. 9, pp. 1923–1930. <https://doi.org/10.1007/s00210-023-02443-3>
7. Parris N., Dickey L. C. Extraction and solubility characteristics of zein proteins from dry-milled corn. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2001, vol. 49, no. 8, pp. 3757–3760. <https://doi.org/10.1021/jf0011790>
8. Lawton J. W. Zein: a history of processing and use. *Cereal Chemistry*, 2002, vol. 79, no. 1, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.1.1>
9. Corradini E., Curti P.S., Meniqueti A. B., Martins A. F., Rubira A. F., Muniz E. C. Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein and zein-based materials. *International journal of molecular science*, 2014, vol. 15, no. 12, pp. 22438–22470. <https://doi.org/10.3390/ijms15122438>

10. Pascoli M., de Lima R., Fraceto L. F. Zein nanoparticles and strategies to improve colloidal stability: f mini-review. *Frontiers in Chemistry*, 2018, vol. 6, pp. 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00006>
11. Zhou J.-F., Zheng G.-D., Wang W.-J., Yin Z.-P., Chen J.-G., Li J.-E., Zhang Q.-F. Physicochemical properties and bioavailability comparison of two quercetin loading zein nanoparticles with outer shell of caseinate and chitosan. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 120, pp. 106959. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106959>
12. Zou Y., Qian Y., Rong X., Cao K., McClements D. J., Hu K. Encapsulation of quercetin in biopolymer-coated zein nanoparticles: formation, stability, antioxidant capacity, and bioaccessibility. *Food Hydrocolloids*, 2021, vol. 120, pp. 106980. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106980>
13. Wang X., Peng F., Liu F., Xiao Y., Li F., Lei H., Wang J., Li M., Xu H. Zein-pectin composite nanoparticles as an efficient hyperoside delivery system: fabrication, characterization, and *in vitro* release property. *LWT – Food Science and Technology*, 2020, vol. 133, pp. 109869. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109869>
14. Wang T., Li X., Chen L., Li L., Janaswamy S. Carriers based on zein-dextran sulfate sodium binary complex for the sustained delivery of quercetin. *Frontiers in Chemistry*, 2020, vol. 8, pp. 662. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00662>
15. Shi Q., Wang X., Tang X., Zhen N., Wang Y., Lu Z., Zhang H., Liu J., Zhou D., Huang K. *In vitro* antioxidant and antitumor study of zein/SHA nanoparticles loaded with resveratrol. *Food Science & Nutrition*, 2021, vol. 9, no. 7, pp. 3530–3537. <https://doi.org/10.1002/fsn3.2302>
16. Podaralla S., Averineni R., Alqahtani M., Perumal O. Synthesis of novel biodegradable methoxy poly(ethylene glycol)–zein micelles for effective delivery of curcumin. *Molecular Pharmaceutics*, 2012, vol. 9, no. 9, pp. 2778–2786. <https://doi.org/10.1021/mp2006455>
17. Rodríguez-Félix F., Del-Toro-Sánchez C. L., Cinco-Moroyoqui F. J., Juárez J., Ruiz-Cruz S., López-Ahumada G. A., Carvajal-Millan E., Castro-Enríquez D. D., Barreras-Urbina C. G., Tapia-Hernández J. A. Preparation and characterization of quercetin-loaded zein nanoparticles by electrospraying and study of *in vitro* bioavailability. *Journal of Food Science*, 2019, vol. 84, no. 10, pp. 2883–2897. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.14803>
18. Patel A. R., Heussen P. C. M., Hazekamp J., Drost E., Velikov, K. P. Quercetin loaded biopolymeric colloidal particles prepared by simultaneous precipitation of quercetin with hydrophobic protein in aqueous medium. *Food Chemistry*, 2012, vol. 133, no. 2, pp. 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.054>
19. Nunes R., Baião A., Monteiro D., das Neves J., Sarmiento B. Zein nanoparticles as low-cost, safe, and effective carriers to improve the oral bioavailability of resveratrol. *Drug delivery and translational research*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 826–837. <https://doi.org/10.1007/s13346-020-00738-z>
20. Gagliardi A., Paolino D., Costa N., Fresta M., Cosco D. Zein- vs PLGA-based nanoparticles containing rutin: A comparative investigation. *Materials Science & Engineering C*, 2021, vol. 118, pp. 111538. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111538>
21. Gagliardi A., Bonacci S., Paolino D., Celia C., Procopio A., Fresta M., Cosco D. Paclitaxel-loaded sodium deoxycholate-stabilized zein nanoparticles: characterization and *in vitro* cytotoxicity. *Heliyon*, 2019, vol. 5, pp. e02422. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02422>
22. Alhakamy N. A., Ahmed O. A. A., Aldawsari H. M., Alfaifi M. Y., Eid B. G., Abdel-Naim A. B., Fahmy U. A. Encapsulation of Lovastatin in Zein Nanoparticles Exhibits Enhanced Apoptotic Activity in HepG2 Cells. *International journal of molecular science*, 2019, vol. 20, pp. 5788. <https://doi.org/10.3390/ijms20225788>
23. Zhang S., Song W., Wu H., Wang J., Wang Y., Zhang Z., Lv H. Lecithins-Zein nanoparticles for antifungal treatment: Enhancement and prolongation of drug retention in skin with reduced toxicity. *International Journal of Pharmaceutics*, 2020, vol. 590, pp. 119894. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119894>
24. de Oliveira J. L., Campos E. V. R., Pereira A. E. S., Pasquoto T., Lima R., Grillo R., de Andrade D. J., dos Santos F. A., Fraceto L. F. Zein Nanoparticles as Eco-Friendly Carrier Systems for Botanical Repellents Aiming Sustainable Agriculture. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, vol. 66, no. 6, pp. 1330–1340. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b05552>
25. Nakamura Y., Tsuji S., Tonogai Y. Method for Analysis of Tannic Acid and Its Metabolites in Biological Samples: Application to Tannic Acid Metabolism in the Rat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, vol. 51, no. 1, pp. 331–334. <https://doi.org/10.1021/jf020847+>
26. Re R., Pellegrini A., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, vol. 26, no. 9–10, pp. 1231–1237. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
27. Singh B. R. Basic Aspects of the Technique and Applications of Infrared Spectroscopy of Peptides and Proteins in Infrared Analysis of Peptides and Proteins. *ACS Symposium Series*, 2000, vol. 750, pp. 2–37. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0750.ch001>
28. Hadavi M., Hasannia S., Faghihi S., Mashayekhi F., Homazadeh H., Mostofi S. B. Zein nanoparticle as a novel BMP6 derived peptide carrier for enhanced osteogenic differentiation of C2C12 cells. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2018, vol. 46, no. 1, pp. 559–567. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.143164>
29. Huberty W., Tong X., Balamurugan S., Deville K., Russo P. S., Zhang D. Colorful polyelectrolytes: an atom transfer radical polymerization route to fluorescent polystyrene sulfonate. *Journal of Fluorescence*, 2016, vol. 26, pp. 609–615. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1747-2>
30. Heneczowski M., Kopacz M., Nowak D., Kuzniar A. Infrared spectrum analysis of some flavonoids. *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 2001, vol. 58, no. 6, pp. 415–420. PMID: 12197612
31. Pohjala L., Tammela P. Aggregating behavior of phenolic compounds — a source of false bioassay results. *Molecules*, 2012, vol. 17, no. 9, pp. 10774–10790. <https://doi.org/10.3390/molecules170910774>

32. Baxter N. J., Lilley T. H., Haslam E., Williamson M. P. Multiple interactions between polyphenols and a salivary proline-rich protein repeat result in complexation and precipitation. *Biochemistry*, 1997, vol. 36, no. 18, pp. 5566–5577. <https://doi.org/10.1021/bi9700328>
33. Zenkevich I. G., Eshchenko A. Y., Makarova S. V., Vitenberg A. G., Dobryakov Y. G., Utsal V. A. Identification of the products of oxidation of quercetin by air oxygen at ambient temperature. *Molecules*, 2007, vol. 12, no. 3, pp. 654–72. <https://doi.org/10.3390/12030654>
34. Chebotarev A. N., Snigur D. V. Study of the AcidBase Properties of Quercetin in Aqueous Solutions by Color Measurements. *Journal Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 1, pp. 55–59. <https://doi.org/10.1134/S1061934815010062>
35. Santos J., Trujillo-Cayado L. A.; Carrillo F., López-Castejón M. L., Alfaro-Rodríguez M. C. Relation between Droplet Size Distributions and Physical Stability for Zein Microfluidized Emulsions. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 11, pp. 2195. <https://doi.org/10.3390/polym14112195>
36. Wisudyarningsih B., Sallama S., Siswodihardjo S., Setyawan D. The Effect of pH and Cocrystal Quercetin-Isonicotinamide on Quercetin Solubility and its Thermodynamic. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 2021, vol. 14, no. 9, pp. 4657–4661. <https://doi.org/10.52711/0974-360X.2021.00809>
37. Zhang B., Lung P. S., Zhao S., Chu Z., Chrzanowski W., Li Q. Shape dependent cytotoxicity of PLGA-PEG nanoparticles on human cells. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, pp. 7315. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07588-9>
38. Kawakami T., Miyajima A., Komoriya K., Kato R., Isama K. Effect of secondary particle size of nickel oxide on nanoparticles on cytotoxicity in A549 cells. *Journal of Toxicological Sciences*, 2022, vol. 47, no. 4, pp. 151–157. <https://doi.org/10.2131/jts.47.151>
39. Soto K., Garza K. M., Murr L. E. Cytotoxic effects of aggregated nanomaterials. *Acta Biomaterialia*, 2007, vol. 3, no. 3, pp. 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.11.004>
40. Kostyuk V., Potapovich A., Suhan T., De Luca C., Pressi G., Dal Toso R., Korkina L. Plant polyphenols against UV-C-induced cellular death. *Planta medica*. 2008, vol. 74, no. 5, pp. 509–514. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1074499>

Информация об авторах

Шутова Татьяна Геннадьевна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shutova@ichnm.by, <https://orcid.org/0000-0001-6601-2707>

Потапович Алла Ивановна – кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник. Белорусский государственный университет (пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pot-alla@rambler.ru

Костюк Татьяна Владимировна – младший научный сотрудник. Белорусский государственный университет (пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 1011@tut.by

Ливонович Константин Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси, (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kslivonovich@ichnm.by, <https://orcid.org/0000-0003-3083-3962>

Костюк Владимир Андреевич – доктор химических наук, доцент; заведующий лабораторией. Белорусский государственный университет, (пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kostyuk@bsu.by, <https://orcid.org/0000-0002-1246-4131>

Information about the authors

Shutava Tatsiana G. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shutova@ichnm.by, <https://orcid.org/0000-0001-6601-2707>

Potapovich Alla I. – Ph. D. (Biology), Leading Researcher. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pot-alla@rambler.ru

Kostyuk Tatyana V. – Junior Researcher. Belarusian State University, (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 1011@tut.by

Livanovich Kanstantsin S. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials, National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kslivonovich@ichnm.by, <https://orcid.org/0000-0003-3083-3962>

Kostyuk Vladimir A. – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kostyuk@bsu.by, <https://orcid.org/0000-0002-1246-4131>

БИОАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 579.842.14:577.213.3+57.083+543.06
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-314-325>

Поступила в редакцию 17.11.2023
Received 17.11.2023

**Т. С. Серченя¹, Е. В. Охремчук², Л. Н. Валентович²,
В. С. Лапина¹, О. В. Свиридов¹**

¹Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
²Институт микробиологии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**КОМБИНИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ
И ИММУНОАНАЛИЗА С ВРЕМЯРАЗРЕШЕННОЙ ФЛУОРИМЕТРИЕЙ
ИЛИ МЕМБРАННОЙ ИММУНОХРОМАТОГРАФИЕЙ
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДНК БАКТЕРИЙ
*SALMONELLA ENTERICA***

Аннотация. Разработаны и исследованы четыре модельные биоаналитические системы, специфичные к бактериям *Salmonella enterica*, в которых в результате полимеразной цепной реакции (ПЦР) продуцировался содержащий остатки биотина и флуоресцеина ампликон ДНК. Это позволило иммобилизовать ампликон в функционализированной твердой фазе и биоспецифически пометить хелатом европия в микропланшетах или золотыми наночастицами на хроматографической мембране. Количественная детекция модифицированной ДНК осуществлялась в системах иммуноанализа с времяразрешенной флуоресценцией Eu^{3+} (лантанидный иммунофлуоресцентный анализ, ЛИФМА, DELFIA) или с фотометрией окрашенной зоны на хроматографической полоске (ИХА). Разработаны и исследованы три пары праймеров для получения выбранных фрагментов гена *invA*, присутствующего в геномах всех патогенных сальмонелл. Установлена их пригодность для тест-систем. В микропланшетной системе ЛИФМА диапазон определяемых концентраций полученного ампликона ДНК составил 0,01–10,0 нМ, а предел обнаружения оказался равным 2 пМ. Предел визуальной детекции ампликонов ДНК в ИХА составил 0,05 нМ. Показана возможность проведения тестирования ампликонов без дополнительного выделения ДНК в чистом виде из реакционной смеси. Установлена высокая специфичность разработанных биоаналитических систем для детекции *Salmonella enterica* различных серотипов.

Ключевые слова: патогенные бактерии, *Salmonella enterica*, полимеразная цепная реакция, иммуноанализ с времяразрешенной флуориметрией, иммунохроматографический анализ

Для цитирования. Комбинированные системы полимеразной цепной реакции и иммуноанализа с времяразрешенной флуориметрией или мембранной иммунохроматографией для количественного определения ДНК бактерий *Salmonella enterica* / Т. С. Серченя [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 314–325. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-314-325>

T. S. Serchenya¹, K. U. Akhremchuk², L. N. Valentovich², V. S. Lapina¹, O. V. Sviridov¹

¹Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
²Institute of Microbiology, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**COMBINED SYSTEMS OF POLYMERASE CHAIN REACTION AND A TIME-RESOLVED
FLUORESCENCE IMMUNOASSAY OR MEMBRANE IMMUNOCHROMATOGRAPHY FOR
QUANTITATIVE DETERMINATION OF *SALMONELLA ENTERICA* BACTERIAL DNA**

Abstract. Four model bioanalytical systems specific for *Salmonella enterica* have been developed and studied, in which a polymerase chain reaction (PCR) produced a DNA amplicon containing biotin and fluorescein residues. This enabled to immobilize the amplicon on a functionalized solid phase and to label it biospecifically with europium chelate in microplates or gold nanoparticles on a chromatographic membrane. Quantitative detection of the modified DNA was carried out in immunoassay systems by measuring the Eu^{3+} time-resolved fluorescence (dissociation-enhanced lanthanide fluorescence immunoassay, DELFIA) or by photometry of the colored zone on the chromatographic strip (LFA). Three pairs of primers were developed and examined to obtain selected fragments of the *invA* gene, which is present in the genomes of all pathogenic *Salmonella*

enterica. The fragments proved to be suitable for the test systems. In the microplate DELFIA system, the concentration range of DNA amplicon quantification was found to be 0.01–10.0 nM, and a detection limit was 2 pM. The limit of DNA visual detection in LFA was 0.05 nM. The possibility of testing the amplicons without additional isolation of pure DNA from the reaction mixture was demonstrated. The high specificity of the developed bioanalytical systems for the detection of various *Salmonella enterica* serotypes was demonstrated.

Keywords: pathogenic bacteria, *Salmonella enterica*, polymerase chain reaction, dissociation-enhanced lanthanide fluorescence immunoassay, lateral flow assay

For citation. Serchenya T. S., Akhremchuk K. U., Valentovich L. N., Lapina V. S., Sviridov O. V. Combined systems of polymerase chain reaction and a time-resolved fluorescence immunoassay or membrane immunochromatography for quantitative determination of *Salmonella enterica* bacterial DNA. *Vesti Natsyonal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 314–325 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-314-325>

Введение. Продовольственное сырье и пищевые продукты могут содержать вредные органические соединения и патогенные микроорганизмы, выявление или количественное определение которых является предметом научных исследований и практических разработок биоорганической химии, микробиологии и пищевой аналитики. Одними из наиболее значимых патогенов являются бактерии рода *Salmonella*, так как при попадании в организм человека с продуктами питания они вызывают тяжелое поражение пищеварительной системы, поэтому их быстрое и чувствительное обнаружение является важным фактором обеспечения биологической безопасности продуктов питания.

Принятым в качестве стандарта для обнаружения микроорганизмов, в том числе представителей рода *Salmonella*, является культуральный метод, проведение которого требует длительного времени (до нескольких дней) и множества трудоемких манипуляций без гарантии достижения нужных характеристик селективности и чувствительности (ГОСТ 31659-2012 «Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода *Salmonella*») [1].

В связи с этим регулярно появляются и внедряются в практику пищевой микробиологии ускоренные методы выявления в продуктах питания и продовольственном сырье бактерий рода *Salmonella* [2]. Среди них быстротой, специфичностью и чувствительностью выделяется иммунохимический анализ, направленный на клеточные антигены, и молекулярно-генетический тест, основанный на детекции бактериальной ДНК. Так, описаны иммуноферментное определение (ИФА) сальмонелл в формате микропланшетной сэндвич-системы [3, 4] и конкурентный иммунохроматографический анализ (ИХА) этих бактерий [5]. Экспресс-метод выявления сальмонелл и других микроорганизмов с использованием полимеразной цепной реакции (ПЦР) в реальном времени [6] в настоящее время широко применяется в лабораторной практике (ГОСТ Р 52833-2007 (ИСО 22174:2005) «Микробиология пищевой продукции и кормов для животных, метод полимеразной цепной реакции (ПЦР) для определения патогенных микроорганизмов. Общие требования и определения»). Мишенью служат специфичные фрагменты нуклеиновых кислот патогена, процесс анализа осуществляется в амплификаторе, который выполняет циклы нагрева и охлаждения образца в заданном диапазоне температур и регистрирует флуоресценцию, интенсивность которой соответствует количеству образовавшихся ампликонов ДНК сальмонелл. Суммарно метод включает три обязательных этапа: неселективное обогащение исследуемого образца, которое позволяет исключить ложноположительные результаты при детекции ДНК нежизнеспособных клеток; пробоподготовку (экстракция ДНК из обогащенной культуры); детекцию ДНК сальмонеллы в автоматическом режиме на термоциклере.

Вместе с тем потребность лабораторной практики в упрощении и удешевлении процесса титрования бактериальной ДНК привела к развитию альтернативного подхода, объединяющего селективность и чувствительность ПЦР с простотой и высокой производительностью иммунохимической детекции меченого ампликона. Известны системы ПЦР–ИФА с ферментно-колориметрическим определением продукта ПЦР [7, 8], тогда как комбинированные ДНК-иммуноаналитические системы, включающие детекцию золотыми наночастицами в ходе ИХА, применительно к сальмонеллам чаще исследуются в комбинации с изотермическими методами амплификации нуклеиновых кислот [9, 10].

Улучшение аналитических характеристик комбинации молекулярно-генетического и микропланшетного иммунохимического методов возможно путем замены колориметрической детекции продукта ПЦР его флуориметрической регистрацией. В этом отношении особенно эффек-

тивной может быть лантанидная метка иммунореагента в комбинированной системе, например органический комплекс иона европия, способный к долгоживущей флуоресценции с высоким квантовым выходом и большим стоксовым сдвигом. На этих уникальных физических свойствах редкоземельных металлов основан лантанидный иммунофлуориметрический анализ (ЛИФМА или DELFIA), в котором используется отложенная во времени регистрация флуоресцентного сигнала в длинноволновой области видимого спектра в условиях затухшей фоновой флуоресценции. Благодаря этому ЛИФМА объединил в себе очень хорошую чувствительность и широкий динамический диапазон определения аналита [11–13], которым может быть и органическая молекула, конъюгированная с ДНК в составе ампликона.

Насколько нам известно, системы ПЦР–ЛИФМА ранее не исследовались, поэтому в нашей работе поставлена цель получить биореагенты и оптимизировать их взаимодействие в микропланшетной системе ПЦР–ЛИФМА, специфичной для бактерий *Salmonella enterica*. Кроме того, предполагалось экспериментально сравнить полученные результаты с биоаналитическими характеристиками системы повышенной экспрессности ПЦР–ИХА, включающей те же базовые реагенты, но взаимодействующие на хроматографической мембране с визуальным или фотометрическим определением меченого ампликона ДНК *S. enterica*. Обе эти модельные системы мы рассматриваем как прототипы адаптированных к практике систем, построенных на комбинации методов изотермической рекомбиназной полимеразной амплификации и ИФА или ИХА. Разработка и применение таких систем для выявления сальмонелл в молочной продукции будут представлены в следующей статье.

Материалы и методы. Реактивы, препараты и приборы. В экспериментальной работе использовали стрептавидин из *Streptomyces avidinii*, бычий сывороточный альбумин, трис, тритон X-100, проклин 300, триоктилфосфиноксид, β -нафтоилтрифторацетон, N-оксисукцинимидный эфир биотинил- ϵ -аминокапроновой кислоты (Sigma-Aldrich, США), моноклональное антитело к флуоресцеину клона 2A3с («Хайтест», РФ), хлорид натрия, хлорид магния, твин-20, кислоту лимонную моногидрат (Merck, Германия), NaHCO_3 , сахарозу (Riedel-de Haën, Германия), колонки с Sephadex G-25 (GE Healthcare, США). Применявшиеся реактивы отечественных и российских производителей (натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный, натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный, гидроокись натрия, соляная кислота) имели классификацию не ниже «ч. д. а.». Антитела козы против иммуноглобулинов мыши были получены на опытном производстве Института биоорганической химии НАН Беларуси.

Для приготовления растворов использовали деионизированную воду с удельным электрическим сопротивлением 17–18 МОм · см, полученную в модульной системе очистки воды Agium® pro VF фирмы Sartorius (Германия).

Получение нуклеиновых кислот бактерий *Salmonella enterica*. В работе использовали шесть вариантов ДНК сальмонелл. Препарат ДНК непатогенного штамма *S. enterica* серотипа Typhimurium SL7202 получали из ночной культуры бактерий с помощью набора для выделения ДНК «Нуклеосорб А» (ОДО «Праймтех», Беларусь) в соответствии с инструкцией. Очищенные ДНК пяти патогенных штаммов *Salmonella* (серотипы Typhimurium, Enteritidis, London, Newport и Derby) предоставлены РНПЦ эпидемиологии и микробиологии.

Разработка праймеров, специфичных к ДНК *Salmonella enterica*. На основе множественного выравнивания гена *invA* (M90846.1) из базы данных GenBank с аналогичными генами депонированных геномов сальмонелл различных сероваров выбирали наиболее консервативные участки, к которым и подбирали праймеры. Специфичность разрабатываемых праймеров проверялась с помощью онлайн инструмента Primer-BLAST.

Проведение ПЦР для получения меченых специфических фрагментов ДНК *Salmonella*. Такие фрагменты нарабатывали путем постановки ПЦР на шести матрицах ДНК бактерий *S. enterica* серотипов Typhimurium, Enteritidis, London, Newport, Derby и непатогенного штамма SL7207 серотипа Typhimurium. Эти штаммы представляют серогруппы В, С, D и Е. Ампликоны ДНК, меченные флуоресцеином (FAM) и биотином (Bt) на противоположных концах, получали в ПЦР с применением четырех праймеров (ОДО «Праймтех», Беларусь). Использовали один прямой праймер (SE-*invA*-F) с флуоресцеиновой меткой (FAM) и три обратных праймера (SE-*invA*-R1, SE-*invA*-R2 и SE-*invA*-R3) с биотином (Bt), присоединенным посредством длинного ПЭГ-линкера (табл.).

Характеристика пар праймеров к ДНК бактерий *Salmonella enterica*
The characteristics of primer pairs for the DNA of *Salmonella enterica*

Наименование	Последовательность	Длина ампликона и обозначение
SE- <i>invA</i> -F SE- <i>invA</i> -R1	5'-Bt-ttctactgacttgctatctgc-3' 5'-FAM-tctgtctctcttactgctg-3'	115 п. н. FR1
SE- <i>invA</i> -F SE- <i>invA</i> -R2	5'-Bt-ttctactgacttgctatctgc-3' 5'-FAM-tccgctaattgatggatctc-3'	180 п. н. FR2
SE- <i>invA</i> -F SE- <i>invA</i> -R3	5'-Bt-ttctactgacttgctatctgc-3' 5'-FAM-tggcagctaccttctctcag-3'	215 п. н. FR3

Состав реакционной смеси (40 мкл): 1 × смесь реагентов ArtMix с урацил-ДНК-гликозилазой (ООО «АртБиоТех», Беларусь), по 0,1 мкМ праймеров SE-*invA*-F и SE-*invA*-R (варианты 1, 2 или 3), 20–50 нг матричной ДНК, деионизированная вода – до конечного объема. Программа реакции: 1) первичная денатурация – 95 °С, 2 мин; 2) денатурация – 95 °С, 10 с, отжиг – 55 °С, 15 с, элонгация – 67 °С, 15 с; 35 циклов; 3) финальная элонгация – 67 °С, 2 мин. Продукты ПЦР анализировали путем электрофореза в 0,8%-м агарозном геле с бромистым этидием (0,5 мкг/мл) при напряженности электрического поля 8–10 В/см. В качестве стандартов молекулярной массы ДНК использовали GeneRuler 100 bp Plus DNA Ladder (Thermo Fisher Scientific, США). Результаты визуализировали с помощью системы цифровой фотодокументации Bio-Rad ChemiDoc MP System, полученное изображение обрабатывали, применяя программу Bio-Rad Image Lab 5.0.

Очистку продуктов ПЦР проводили с помощью набора Monarch PCR & DNA Cleanup Kit (NEB, США) в соответствии с рекомендациями производителя. Концентрацию ампликонов устанавливали флуориметрически в приборе QFX Fluorometer (DeNovix, США). В качестве красителя использовали ZUBR Green-1 (ОДО «Праймтех», Беларусь).

Лантанидный иммунофлуориметрический анализ. После амплификации исследовали ПЦР-продукты в двух системах ЛИФМА. При проведении иммунофлуориметрии в качестве твердофазных носителей использовали разборные полистирольные микропланшеты с 96 лунками от фирмы «Хема-медика» (Россия). Конъюгаты стрептавидина и антитела к флуоресцеину с комплексонатом европия синтезировали [13].

В системе ЛИФМА-1 в лунках микропланшета иммобилизовали моноклональное антитело к флуоресцеину клона 2A3сс путем внесения во все лунки по 100 мкл раствора с концентрацией 5 мкг/мл в 0,1 М NaHCO₃ и инкубации при 4–8 °С в течение 18 ч. Стабилизацию проводили добавлением во все лунки по 150 мкл 0,05 М трис-HCl, pH 7,5, содержащего 0,15 М NaCl, 0,05 % Твин 20, 1 мг/мл БСА, 2 % сахарозы, 0,01 % проклина 300, и выдерживанием планшета при 4–8 °С в течение 18 ч. Калибровочные растворы готовили на основе ампликонов в диапазоне концентраций 0,01–10,0 нМ в 0,05 М трис-HCl, pH 7,5, содержащем 0,15 М NaCl, 0,05 % Твин 20, 1 мг/мл БСА, 0,01 % проклина 300. При проведении анализа в лунки вносили по 100 мкл растворов ампликонов и инкубировали планшеты в течение 1 ч при температуре 25 °С в термостате. Далее удаляли непрореагировавшие компоненты и промывали планшеты с использованием промывочного раствора (0,01 М трис-HCl, pH 7,5, 0,15 М NaCl, 0,05 % Твин 20). На второй стадии в лунки вносили по 100 мкл раствора конъюгата стрептавидина с комплексонатом европия в концентрации 0,2 мкг/мл и инкубировали планшеты в течение 1 ч при температуре 25 °С в термостате. Далее удаляли непрореагировавшие компоненты и промывали планшеты. В лунки вносили по 100 мкл диссоциативно-усиливающего раствора, содержащего 50 мкМ триоктилфосфиноксид, 15 мкМ β-нафтоилтрифторацетон и 0,1 % тритон X-100, и инкубировали 20 мин при встряхивании при 20–25 °С. Проводили измерение флуоресценции при длинах волн возбуждения 320 нм и регистрации 615 нм с временной задержкой 400 мкс с помощью микропланшетного флуориметра DELFIA 1234 (Wallac Oy, Финляндия). Строили график зависимости интенсивности времяразрешенной флуоресценции (TRF) – F в отн. ед. (ось ординат, линейная) от концентрации ампликона ДНК в нМ (ось абсцисс, логарифмическая), используя аппроксимацию $y = a \cdot \lg(x) + b$.

В системе ЛИФМА-2 в лунках микропланшета иммобилизовали стрептавидин внесением во все лунки по 100 мкл раствора с концентрацией 5 мкг/мл в 0,1 М NaHCO_3 и инкубацией при 4–8 °С в течение 18 ч. Стабилизацию выполняли, как описано выше. При проведении анализа в лунки добавляли по 100 мкл растворов ампликонов в диапазоне концентраций 0,025–10,0 нМ и инкубировали планшет в течение 1 ч при температуре 25 °С в термостате. После удаления непрореагировавших компонентов и промывки на второй стадии в лунки вносили по 100 мкл раствора конъюгата моноклонального антитела к флуоресцеину с комплексоном европия в концентрации 0,5 мкг/мл. Проводили инкубацию в течение 1 ч при температуре 25 °С в термостате. Далее промывали планшет, инкубировали с диссоциативно-усиливающим раствором, проводили TRF-спектроскопию и строили график, как описано выше.

Значение минимальной достоверно измеряемой концентрации в тест-системах получали из модельных калибровочных графиков как абсциссу точки ($B_0 + 2 SD$).

Все эксперименты по исследованию связывания ампликонов проводили не менее чем в трех повторях. Данные обрабатывали с помощью программы Microsoft Excel. На графиках и в таблицах планки погрешностей обозначают среднеквадратичное отклонение (SD).

Иммунохроматографический анализ. Системы иммуноанализа на тест-полосках конструировали с применением комплекта мембран из набора MDI EasyPack (Advanced Microdevices, Индия), использовали нитроцеллюлозную мембрану CNPF с размером пор 10 мкм, мембрану для образца GFB-R7L и верхнюю впитывающую мембрану AP045. Наночастицы золота получали восстановлением золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия по методу Френса [14]. Функционализацию наночастиц осуществляли путем адсорбции на них моноклонального антитела к флуоресцеину или стрептавидина в концентрациях, выбранных по фотометрическим данным [15]. Биотинилированный альбумин синтезировали по универсальной методике [16] с помощью N-оксисукцинимидного эфира биотинил-ε-аминокапроновой кислоты при 10-кратном мольном избытке реагента по отношению к белку. Не вступившее в реакцию с белком производное биотина удаляли гель-фильтрацией на Sephadex G-25.

На нитроцеллюлозную мембрану наносили реагенты с помощью автоматического диспенсера IsoFlow (ImageneTechnology, США). В системе ИХА-1 в аналитической зоне тест-полоски иммобилизовали моноклональное антитело к флуоресцеину из раствора с концентрацией 1 мг/мл, а контрольную зону формировали путем нанесения биотинилированного альбумина из раствора с концентрацией 0,8 мг/мл. В системе ИХА-2 аналитическую зону тест-полоски готовили путем адсорбции стрептавидина из раствора с концентрацией 0,5 мг/мл, а в контрольной зоне иммобилизовали антивидовые антитела (иммуноглобулины козы против иммуноглобулинов мыши) из раствора с концентрацией 0,2 мг/мл. Далее все мембраны сушили на воздухе при температуре 20–25 °С не менее 20 ч. Затем собирали их в мультимембранный композит вместе с подложкой для исследуемой пробы и впитывающей мембраной. Готовые тест-полоски нарезали шириной 3,5 мм с помощью автоматического гильотинного нарезчика IndexCutter 1 (A PointTechnologies, США).

При проведении анализа в лунки инертного пластмассового микропланшета вносили функционализированные наночастицы золота с моноклональным антителом к флуоресцеину или со стрептавидином и добавляли ампликоны ДНК в возрастающих концентрациях в диапазоне 0, 0,01–10,0 нМ. Эти реагенты выдерживали в течение 3 мин и далее в лунки помещали изготовленные тест-полоски. Хроматографию проводили в течение 7 мин и далее визуально регистрировали окрашивание.

Результаты и их обсуждение. ПЦР является признанным методом быстрой, чувствительной и высокопродуктивной амплификации специфических последовательностей ДНК и часто может являться методом выбора для обнаружения нуклеиновых кислот, присутствующих в очень низких концентрациях в биологических образцах. Необходимость такого эффективного способа детекции и количественного определения полученных продуктов амплификации привели к объединению ПЦР с иммуноанализом, реализуемым в микропланшетном варианте или на тест-полосках.

Представленные в нашей работе комбинированные системы ПЦР–ЛИФМА и ПЦР–ИХА для выявления ДНК бактерий *Salmonella enterica* предполагают получение ампликонов ДНК, меченных с противоположных концов биотином и флуоресцеином, и последующий иммуноана-

лиз синтезированных ампликонов посредством сэндвич-связывания двух меток в функционализированных лунках микропланшета или на тест-полосках с участием биотинсвязывающего белка стрептавидина и моноклонального антитела к флуоресцеину. Примером может служить образующийся тройной комплекс «моноклональное антитело к FAM – меченая ДНК – стрептавидин». Такие комбинированные системы позволяют проводить анализ в течение одного дня и являются очень гибким и универсальным инструментом. В микропланшетных форматах можно одновременно исследовать до 96 или 384 образцов. Комбинированные системы, включающие ИХА, позволяют проводить детектирующий анализ продолжительностью не более 10 мин. Кроме того, эти методики не требуют дорогостоящего оборудования и могут применяться в лабораториях, не располагающих термоциклером для ПЦР в реальном времени.

Получение и свойства меченых ампликонов ДНК Salmonella. Первым этапом в создании представленных комбинированных систем являлась разработка универсальных праймеров к ДНК различных сероваров и подвидов *S. enterica*. В качестве мишени для амплификации был выбран фрагмент гена *invA*. Группа генов, к которой относится *invA*, была описана в 1989 г. J. E. Galán с коллегами. Известно, что продукты генов *invA*, *B*, *C*, *D* участвуют в проникновении клеток сальмонелл в клетки кишечного эпителия хозяина [17]. Иными словами, *inv*-белки являются факторами патогенности, что считается важным фактом при детекции болезнетворных бактерий. Ген *invA* используется для молекулярной диагностики с 1990 г. и хорошо себя зарекомендовал в качестве мишени для детекции нуклеиновых кислот сальмонелл [18].

На основе высококонсервативных участков гена *invA* (M90846.1) были разработаны четыре праймера, использование которых позволяет получить три различающихся по длине фрагмента гена *invA*. Длина участка определяется выбором одного из трех обратных праймеров (табл. 1). В работе методом ПЦР с использованием разработанных праймеров на матрицах шести препаратов ДНК бактерий *S. enterica* серотипов Typhimurium, Enteritidis, London, Newport, Derby и непатогенного штамма SL7207 серотипа Typhimurium получены ампликоны FR1, FR2 и FR3 размером соответственно 115, 180 и 215 п. н. (рис. 1).

Полученные нуклеотидные последовательности с противоположных сторон несут метки Bt и FAM. Соответствие полученных ампликонов ожидаемым продуктам подтверждено электрофоретически. Для проверки необходимости очистки фрагментов ДНК от компонентов реакционной смеси все ампликоны были получены в очищенной и неочищенной формах.

Микропланшетный ЛИФМА меченой ДНК Salmonella enterica. Для проведения иммуноанализа с TRF-спектроскопией были получены, исследованы и выбраны твердофазные реагенты

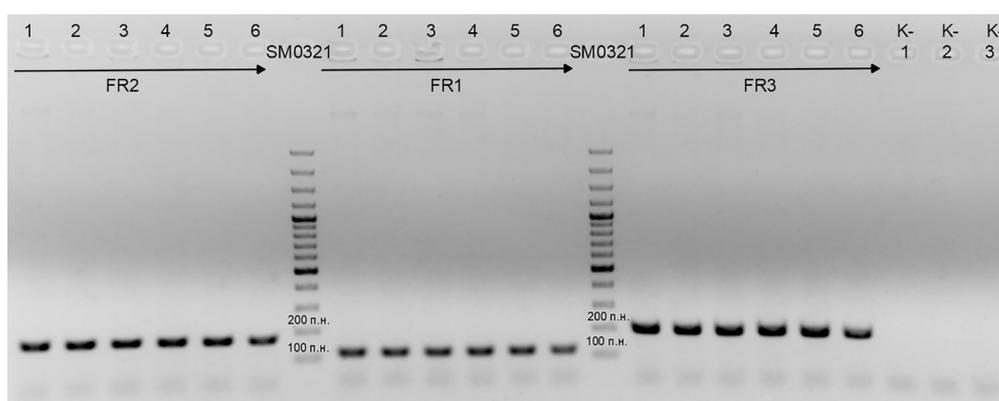


Рис. 1. Электрофореграмма ампликонов FR1, FR2 и FR3 фрагмента гена *invA* бактерий *Salmonella enterica* различных серотипов: 1 – London, 2 – Newport, 3 – Derby, 4 – Enteritidis, 5 – Typhimurium, 6 – непатогенный штамм SL7207, K- – отрицательный контроль ПЦР без добавления матричной ДНК с различными парами праймеров 1–3, SM0321 – стандарт молекулярной массы ДНК

Fig. 1. The electrophoregram of amplicons FR1, FR2 and FR3 of the *invA* gene fragment of various *Salmonella enterica* serotypes: 1 – London, 2 – Newport, 3 – Derby, 4 – Enteritidis, 5 – Typhimurium, 6 – attenuated strains SL7207, K- – negative control of PCR without adding template DNA with different primer pairs 1–3, SM0321 – DNA molecular weight standard

и водорастворимые конъюгаты биомолекул с хелатом редкоземельного элемента (лантанида) Eu^{3+} , способного к долгоживущей флуоресценции, а также были оптимизированы условия проведения ЛИФМА. В микропланшете иммобилизовали связывающий реагент, специфичный к одной из меток ампликона ДНК, а главными компонентами жидкой фазы были сам ампликон и другой связывающий реагент для второй метки ДНК, конъюгированный с комплексонатом европия. В таких гетерофазных системах происходило сэндвич-связывание со стрептавидином и антителом к флуоресцеину ампликона ДНК за счет введенных в его структуру указанных лиганда и антигена. Выявление иммобилизованного трехкомпонентного комплекса происходило за счет лантанидной метки. Схемы двух исследуемых систем ЛИФМА и модель калибровочного графика для определения *Salmonella enterica* показаны на рис. 2. Представлены данные, полученные на основе калибровочных проб, для приготовления которых использован продукт амплификации FR2, синтезированный на ДНК-матрице сальмонелл серотипа Typhimurium. Как видно, диапазон определяемых концентраций ДНК является широким и составляет 0,01–10,0 нМ для ЛИФМА-1 и 0,025–10,0 нМ для ЛИФМА-2.

Установлено, что значения минимальной достоверно определяемой концентрации ДНК (аналог предела обнаружения) равны 2 пМ для системы ЛИФМА-1 (иммобилизованное антитело к флуоресцеину) и 5 пМ – для ЛИФМА-2 (иммобилизованный стрептавидин) и характеризуют высокую аналитическую чувствительность обеих систем.

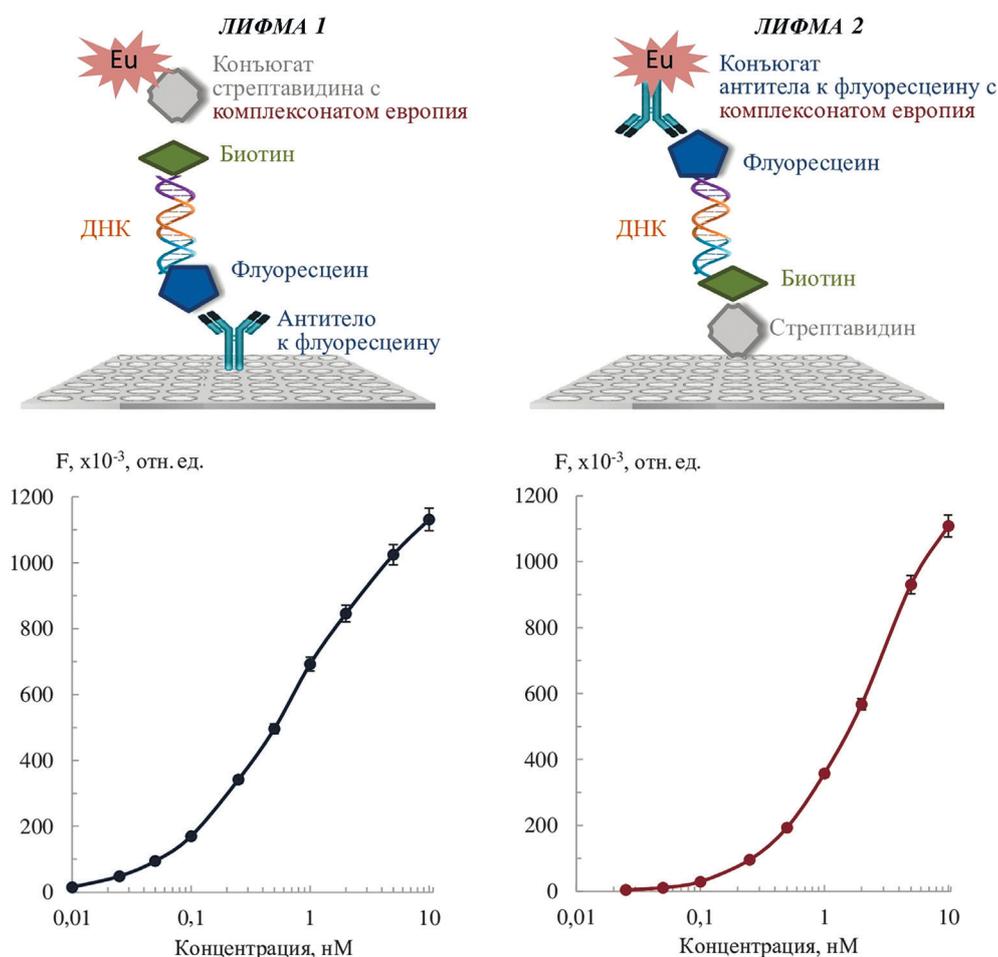
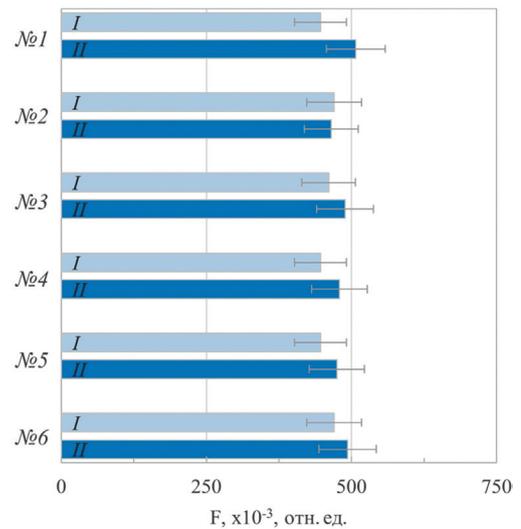


Рис. 2. Схемы систем ЛИФМА-1 и ЛИФМА-2 и концентрационные зависимости связывания меченого ампликона ДНК FR2 со стрептавидином и антителом к флуоресцеину в этих системах, F – интенсивность времяразрешенной флуоресценции (TRF)

Fig. 2. Schemes of the DELFIA-1 and DELFIA-2 systems and concentration dependences of the binding of the labelled DNA amplicon FR2 with streptavidin and antibody to fluorescein in these systems, F – time-resolved fluorescence (TRF) intensity

Рис. 3. Связывание очищенных (I) и не прошедших дополнительную очистку (II) ампликонов ДНК FR2 (0,5 нМ), полученных с использованием ДНК *S. enterica* серотипов Typhimurium (№ 1), Enteritidis (№ 2), London (№ 3), Newport (№ 4), Derby (№ 5) и непатогенного штамма SL7207 (№ 6) в системе ЛИФМА-1, F – интенсивность TRF

Fig. 3. The binding of purified (I) and unpurified (II) FR2 DNA amplicons (0.5 нМ) obtained using DNA from *S. enterica* serotypes Typhimurium (№ 1), Enteritidis (№ 2), London (№ 3), Newport (№ 4), Derby (№ 5) and non-pathogenic strain SL7207 (№ 6) in the DELFIA-1 system, F – TRF intensity



Далее система ЛИФМА-1 применялась для сравнения взаимодействий ампликонов, полученных при применении разных вариантов пар праймеров и при использовании ДНК пяти серотипов патогенных сальмонелл в различных условиях биоанализа.

После проведения ПЦР в реакционной смеси кроме необходимого ампликона ДНК находятся также внесенные в избытке непрореагировавшие праймеры и ДНК-полимераза. Эти компоненты смеси могут обуславливать помехи определению ДНК, и тогда возникает необходимость очистки полученного ампликона. В связи с этим проведено сравнительное исследование очищенных и неочищенных продуктов амплификации FR1–FR3 для всех изученных в нашей работе ДНК сальмонелл. Результаты для ампликонов FR2 представлены на рис. 3, такие же данные получены для FR1 и FR3. Установлено, что не вступившие в реакцию компоненты ПЦР-смеси не оказывают значимого влияния на биоспецифические взаимодействия в системе ЛИФМА, так как связывание ампликонов в составе исходной смеси и ампликонов после их очистки характеризовалось практически одинаковыми сигналами TRF-спектроскопии. Аналогичные результаты получены при проведении ИХА: интенсивности окрашенных полос на мембране после хроматографии очищенных и неочищенных ампликонов не различались. Таким образом, системы ЛИФМА и ИХА позволяют проводить анализ продуктов ПЦР без получения ампликонов ДНК в чистом виде.

Показано, что в ряду синтезированных ампликонов FR1, FR2 и FR3 всех исследуемых ДНК с увеличением длины олигонуклеотида от 115 п. н. до 215 п. н. происходит некоторое уменьшение сэндвич-связывания в системе ЛИФМА. На рис. 4 показано, что одинаковые концентрации FR1–FR3 ДНК сальмонелл серотипа Typhimurium дают разные интенсивности TRF. Такая же зависимость эффективности связывания от длины цепи найдена для ампликонов ДНК всех шести исследуемых сальмонелл.

Для оценки специфичности комбинированной системы ПЦР–ЛИФМА в отношении различных серотипов сальмонелл проведено тестирование с использованием ДНК пяти серотипов этой бактерии. Выбор сероваров осуществляли по двум критериям: принадлежности к различ-

F, x10⁻³, отн. ед.

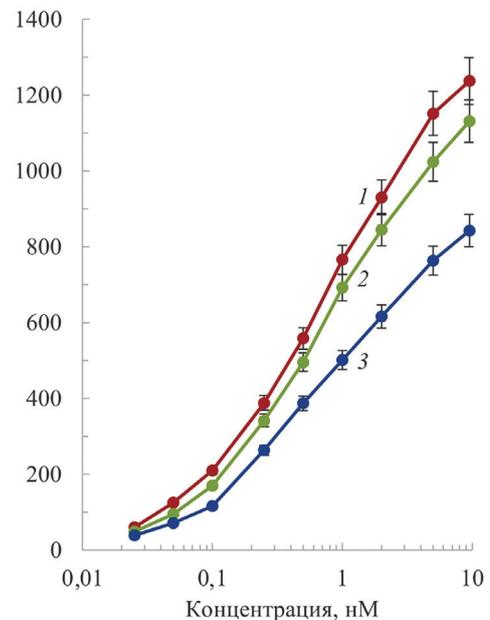


Рис. 4. Связывание ампликонов ДНК FR1 (1), FR2 (2), FR3 (3) в системе ЛИФМА-1, F – интенсивность TRF

Fig. 4. The binding of DNA amplicons FR1 (1), FR2 (2) and FR3 (3) in the DELFIA-1 system, F – TRF intensity

ным серогруппам сальмонелл (в нашем случае это В, С, D и E) и факту наибольшей встречаемости и распространенности среди патогенных сальмонелл. Такой подход позволяет оценить возможность использования тест-системы для решения практических задач полного выявления этих патогенных бактерий в пищевой продукции.

Далее в работе сравнивались количественные показатели биоаналитического выявления синтезированных ампликонов ДНК в каждой группе FR1, FR2 и FR3 для выбора оптимальной пары праймеров. В каждой группе получали меченые ампликоны с использованием ДНК *Salmonella enterica*, принадлежащих к пяти серотипам и четырем серогруппам. Результаты представлены на рис. 5. Установлено, что происходит почти идентичное выявление сальмонелл внутри каждой из трех групп ампликонов. При этом коэффициент вариации значений связывания в единицах интенсивности TRF в каждой из групп не превышает 12 %. Наиболее сходные показатели взаимодействия в детектирующей системе характерны для ампликонов в группах FR2 и FR3, где коэффициент вариации составил соответственно 5 и 7 %. Таким образом, по критериям силы взаимодействия в системе и специфичности связывания в группе наиболее подходящими для практических целей являются ампликоны FR2. Эти данные позволяют выбрать участок ДНК *Salmonella enterica* для рекомбиназной полимеразной амплификации с целью последующей разработки ее комбинации с системами детекции.

Иммунохроматографический анализ меченой ДНК Salmonella enterica. Иммунохроматографическая детекция ампликонов ДНК совмещает экспрессность и хорошую чувствительность определения, поэтому находит широкое применение [19–21]. Мы исследовали две системы мембранной иммунохроматографии. В системах ИХА-1 и ИХА-2 ампликоны ДНК, содержащие на противоположных концах остатки биотина и флуоресцеина, образуют коллоидные комплексы соответственно со стрептавидином или антителом к флуоресцеину, мечеными наночастицами золота. Далее эти комплексы мигрируют по мембране и связываются соответственно с антителом к флуоресцеину или стрептавидином, иммобилизованными в аналитической зоне, образуя окрашенную полосу. Интенсивность окраски зависит от концентрации ампликона, внесенного в систему. Известно, что даже небольшие структурные изменения аналита могут влиять на его распознавание связывающим агентом на мембране и менять чувствительность анализа [21]. Для оценки эффективности комплексообразования в латеральном потоке мы исследовали в двух системах мембранной иммунохроматографии три группы ампликонов FR1, FR2 и FR3, наработанных на шести матрицах ДНК *Salmonella enterica*. В ходе предварительной инкубации коллоидного

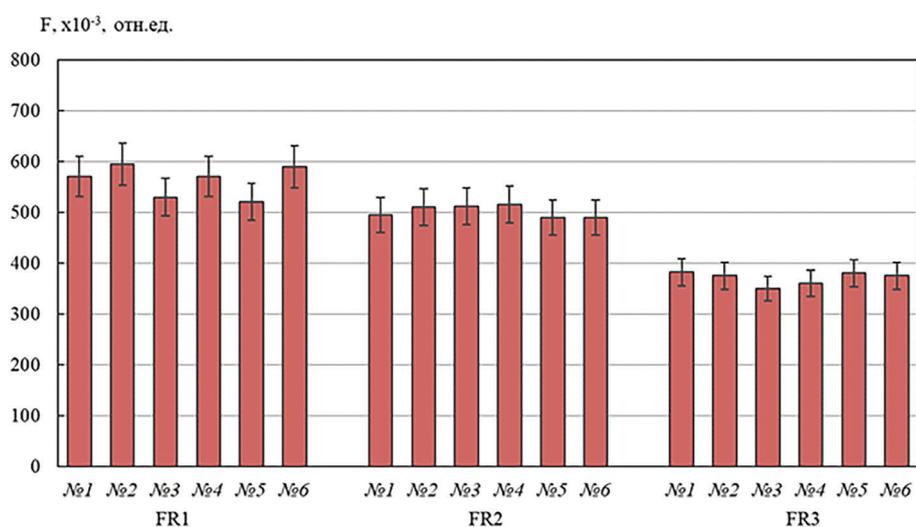


Рис. 5. Связывание FAM/Bt-ампликонов FR1–FR3 (0,5 нМ) фрагмента гена *invA* различных серотипов *Salmonella enterica* в системе ЛИФМА-1: № 1 – Typhymurium, № 2 – Enteritidis, № 3 – London, № 4 – Newport, № 5 – Derby, № 6 – непатогенный штамм SL7207

Fig. 5. The binding of FAM/Bt amplicons FR1–FR3 (0.5 nM) of the *invA* gene fragment of various *Salmonella enterica* serotypes in the DELFIA-1 system: № 1 – Typhymurium, № 2 – Enteritidis, № 3 – London, № 4 – Newport, № 5 – Derby, № 6 – attenuated strains SL7207

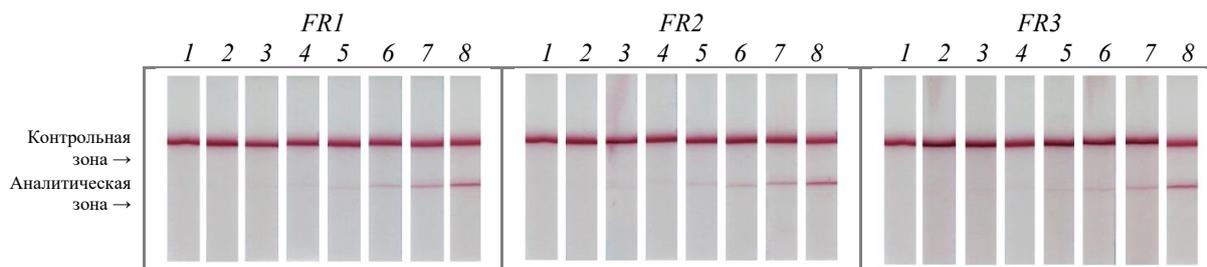


Рис. 6. Связывание FAM/Bt-ампликонов FR1–FR3 фрагмента гена *invA* бактерий *Salmonella enterica* в системе ИХА-1: 1–8 – концентрация ампликона ДНК 0, 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5 и 10 нМ

Fig. 6. The binding of FAM/Bt amplicons FR1–FR3 of the *invA* gene fragment of *Salmonella enterica* in the LFA-1 system: 1–8 – DNA amplicon concentration 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5 and 10 nM

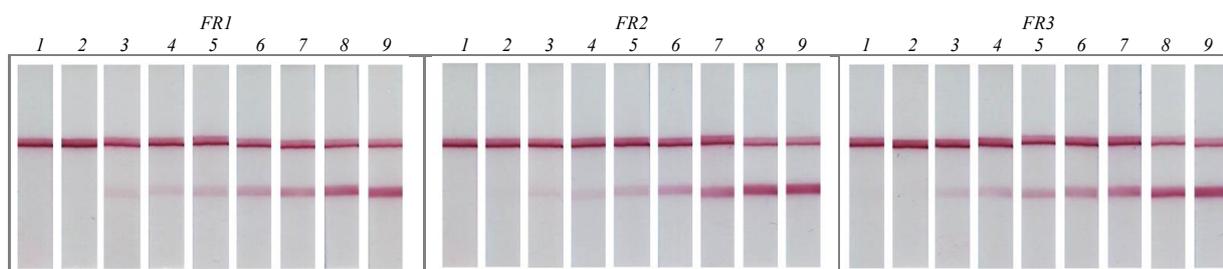


Рис. 7. Связывание FAM/Bt-ампликонов FR1–FR3 фрагмента гена *invA* бактерий *Salmonella enterica* в системе ИХА-2: 1–9 – концентрация ампликона ДНК 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 и 5 нМ

Fig. 7. The binding of FAM/Bt amplicons FR1–FR3 of the *invA* gene fragment of *Salmonella enterica* in the LFA-2 system: 1–9 – DNA amplicon concentration 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 and 5 nM

раствора в лунке микропланшета иммобилизованные на наночастицах золота стрептавидин или антитело к флуоресцеину связывались с ампликонами ДНК за счет наличия на их противоположных концах остатков биотина и флуоресцеина, а далее протекала хроматография на тест-полоске, содержащей соответственно антитело к флуоресцеину или стрептавидин в аналитической зоне. Установлено, что визуальные пределы детекции для ампликонов FR1–FR3 почти не различаются. На рис. 6 и 7 представлены результаты взаимодействия в системе, включающей ампликоны FR1–FR3, которые получены на матрице ДНК сальмонелл серовара *Typhimurium*. Данные для ампликонов, наработанных на ДНК-матрицах всех других исследуемых серотипов, были идентичными. В системе ИХА-1 на твердой фазе иммобилизовали антитело к флуоресцеину. Как видно из рис. 6, предел визуальной детекции не превышал 0,5–1,0 нМ. В конструкции с иммобилизованным на твердой фазе стрептавидином предел визуальной детекции составил 0,05 нМ (см. рис. 7).

Таким образом, решением для лучшей чувствительности анализа является применение второй системы, когда стрептавидин иммобилизован на тест-полоске, а антитело к флуоресцеину адсорбировано на наночастицах золота. Вся процедура занимает 10 мин, что добавляет быстроту к высокой чувствительности анализа.

Заключение. Для контроля биобезопасности пищевых продуктов необходимы быстрые, чувствительные и специфичные методы обнаружения патогенных бактерий, таких как сальмонеллы. В настоящем исследовании представлена разработка комбинированных систем ПЦР–ЛИФМА и ПЦР–ИХА для определения ДНК *Salmonella enterica*, в которых аналитическая стадия детекции проводится в высокопроизводительном 96-луночном микропланшетном формате или в виде быстрой иммунохроматографии с регистрацией интенсивности сигнала времяразрешенной флуоресценции (ЛИФМА) либо окрашивания зоны на тест-полоске (ИХА).

Разработаны и исследованы праймеры для получения трех отличающихся по длине фрагментов гена *invA*, присутствующего в геномах всех патогенных сальмонелл. Проведено сравнение ампликонов, полученных на основе ДНК наиболее значимых серотипов патогенных сальмонелл, и выбрана оптимальная пара праймеров. Наилучшими показателями сходства характеризова-

лись ампликоны FR2 размером 180 п. н., синтезированные на матрицах ДНК пяти серотипов сальмонелл, относящихся к четырем различным серогруппам *Salmonella enterica*.

В биоаналитических системах синтезированные ампликоны ДНК, несущие на противоположных концах флуоресцеиновую и биотиновую метки, оказались способными к формированию сэндвич-комплексов в равновесных условиях на твердой фазе в лунках микропланшета и в условиях латерального потока на тест-полосках. Установлено, что для ПЦР–ЛИФМА диапазон определяемых концентраций является широким и составляет 0,01–10 нМ, а предел обнаружения характеризуется значением 2 пМ. Предел визуальной детекции для ПЦР–ИХА равен 0,05 нМ. Показана возможность корректной детекции ампликонов без их выделения в чистом виде из реакционной смеси после ПЦР. Установлена высокая специфичность биоаналитических систем в отношении различных серотипов бактерий *Salmonella enterica*.

В итоге создан научный задел планируемой разработки комбинированных систем рекомбинантной полимеразной амплификации ДНК сальмонелл и иммуноферментной или иммунохроматографической детекции, адаптированных к практическому использованию.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект РНФ–БРФФИ № X23РНФ–185).

Авторы благодарны заведующему лабораторией клинической и экспериментальной микробиологии РНПЦ эпидемиологии и микробиологии академику Л. П. Титову.

Acknowledgements. This work has been done with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (RNF-BRFFR project № X23RNF-185).

The authors are grateful to the head of the laboratory of clinical and experimental microbiology of the Republican Scientific and Practical Center of Epidemiology and Microbiology, academician L. P. Titov.

Список используемых источников

1. A comparison of standard cultural methods for the detection of foodborne *Salmonella* / J. Y. D'Aoust [et al.] // Int. J. Food Microbiol. – 1992. – Vol. 16, № 1. – P. 41–50. [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(92\)90124-1](https://doi.org/10.1016/0168-1605(92)90124-1)
2. Соколов, Д. М. Ускоренные методы выявления бактерий рода *Salmonella* в пищевых продуктах и сырье. / Д. М. Соколов, М. С. Соколова // Вопр. питания. – 2013. – № 1. – С. 33–40.
3. Choi, D. Sandwich capture ELISA by a murine monoclonal antibody against a genus-specific LPS epitope for the detection of different common serotypes of *Salmonellas* / D. Choi, R. S. Tsang, M. H. Ng // J. Appl. Bacteriol. – 1992. – Vol. 72, № 2. – P. 134–138. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1992.tb01814.x>
4. Monoclonal antibody-based cross-reactive sandwich ELISA for the detection of *Salmonella* spp. in milk samples / X. Wu [et al.] // Anal. Methods. – 2015. – Vol. 7, № 21. – P. 9047–9053. <https://doi.org/10.1039/C5AY01923K>
5. Gold nanoparticle-based strip sensor for multiple detection of twelve *Salmonella* strains with a genus-specific lipopolysaccharide antibody / W. Wang [et al.] // Sci. China Mater. – 2016. – Vol. 59, № 8. – P. 665–674. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5077-0>
6. A review of methods for the detection of pathogenic microorganisms / P. Rajapaksha [et al.] // Analyst. – 2019. – Vol. 144, № 2. – P. 396–411. <https://doi.org/10.1039/c8an01488d>
7. An enzyme-linked immunosorbent assay to detect PCR products of the *rfbS* gene from serogroup D *Salmonellae*: a rapid screening prototype / J. M. Luk [et al.] // J. Clin. Microbiol. – 1997. – Vol. 35, № 3. – P. 714–718. <https://doi.org/10.1128/jcm.35.3.714-718.1997>
8. Qualitative PCR-ELISA protocol for the detection and typing of viral genomes / M. Musiani [et al.] // Nat. Protoc. – 2007. – Vol. 2, № 10. – P. 2502–2510. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.311>
9. Development of an isothermal amplification-based assay for the rapid visual detection of *Salmonella* bacteria / H.-B. Liu [et al.] // J. Dairy Sci. – 2017. – Vol. 100, № 9. – P. 7016–7025. <https://doi.org/10.3168/jds.2017-12566>
10. Sensitive and rapid visual detection of *Salmonella* Typhimurium in milk based on recombinase polymerase amplification with lateral flow dipsticks / J. Hu [et al.] // J. Microbiol. Methods. – 2019. – Vol. 158. – P. 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.01.018>
11. Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays / I. Hemmilä [et al.] // Anal. Biochem. – 1984. – Vol. 137, № 2. – P. 335–343. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(84\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0003-2697(84)90095-2)
12. Гарбуз, О. С. Лантанидный иммунофлуориметрический анализ: научные основы и технические принципы / О. С. Гарбуз, О. В. Свиридов // ARSmedica. – 2011. – № 13. – С. 51–61.
13. Функционализированные металлохелаты на основе диэтилендиамина тетрауксусной кислоты для химической модификации белков и малых биомолекул / О. С. Куприенко [и др.] // Биоорг. химия. – 2015. – Т. 41, № 6. – С. 675–685. <https://doi.org/10.7868/S013234231506007X>
14. Frens, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions / G. Frens // Nat. Phys. Sci. – 1973. – Vol. 241, № 105. – P. 20–22. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
15. Lateral flow immunoassay for rapid qualitative and quantitative control of the veterinary drug bacitracin in milk / N. A. Byzova [et al.] // Microchem. J. – 2020. – Vol. 156. – Article 104884. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104884>
16. Hermanson, G. T. Bioconjugate Techniques / G. T. Hermanson. – Elsevier, 1996. – 814 p. [https://doi.org/10.1016/0890-8508\(92\)90002-f](https://doi.org/10.1016/0890-8508(92)90002-f)
17. Galán, J. E. Cloning and molecular characterization of genes whose products allow *Salmonella* Typhimurium to penetrate tissue culture cells / J. E. Galán, R. Curtiss // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 1989. – Vol. 86, № 16. – P. 6383–6387. <https://doi.org/10.1073/pnas.86.16.6383>
18. Amplification of an *invA* gene sequence of *Salmonella* Typhimurium by polymerase chain reaction as a specific method of detection of *Salmonella* / K. Rahn [et al.] // Mol. Cell. Probes. – 1992. – Vol. 6, № 4. – P. 271–279. [https://doi.org/10.1016/0890-8508\(92\)90002-f](https://doi.org/10.1016/0890-8508(92)90002-f)
19. Nucleic acid lateral flow assay with recombinase polymerase amplification: solutions for high-sensitive detection of RNA virus // A. V. Ivanov [et al.] // Talanta. – 2020. – Vol. 210. – Article 120616. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120616>
20. Moon, Y.-J. A review of isothermal amplification methods and food-origin inhibitors against detecting food-borne pathogens // Y.-J. Moon, S.-Y. Lee, S.-W. Oh // Foods. – 2022. – Vol. 11, № 3. – P. 322–337. <https://doi.org/10.3390/foods11030322>
21. An overview for the nanoparticles-based quantitative lateral flow assay // Z. Wang [et al.] // Small methods. – 2022. – Vol. 6, № 1. – Article 2101143. <https://doi.org/10.1002/smt.202101143>

References

1. D'Aoust J. Y., Sewell A. M., Warburton D. W. A comparison of standard cultural methods for the detection of foodborne *Salmonella*. *International Journal of Food Microbiology*, 1992, no. 16, vol. 1, pp. 41–50. [https://doi.org/10.1016/0168-1605\(92\)90124-1](https://doi.org/10.1016/0168-1605(92)90124-1)
2. Sokolov D. M., Sokolov M. S. Rapid methods for the genus *Salmonella* bacteria detection. *Voprosy pitaniya = Problems of Nutrition*, 2013, no. 1, pp. 33–40 (in Russian).
3. Choi D., Tsang R. S., Ng M. H. Sandwich capture ELISA by a murine monoclonal antibody against a genus-specific LPS epitope for the detection of different common serotypes of *Salmonellas*. *Journal of Applied Bacteriology*, 1992, vol. 72, no. 2, pp. 134–138. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1992.tb01814.x>
4. Wu X., Wang W., Liu L., Kuang H., Xu C. Monoclonal antibody-based cross-reactive sandwich ELISA for the detection of *Salmonella* spp. in milk samples. *Analytical Methods*, 2015, vol. 7, no. 21, pp. 9047–9053. <https://doi.org/10.1039/C5AY01923K>
5. Wang W., Liu L., Song S., Xu L., Kuang H., Zhu J., Xu C. Gold nanoparticle-based strip sensor for multiple detection of twelve *Salmonella* strains with a genus-specific lipopolysaccharide antibody. *Science China Materials*, 2016, vol. 59, no. 8, pp. 665–674. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5077-0>
6. Rajapaksha P., Elbourne A., Gangadoo S., Brown, R., Cozzolino D., Chapman J. A Review of methods for the detection of pathogenic microorganisms. *Analyst*, 2019, vol. 144, no. 2, pp. 396–411. <https://doi.org/10.1039/c8an01488d>
7. Luk J. M., Kongmuang U., Tsang R. S., Lindberg A. A. An enzyme-linked immunosorbent assay to detect PCR products of the *rfbS* gene from serogroup D *Salmonellae*: a rapid screening prototype. *Journal of Clinical Microbiology*, 1997, vol. 35, no. 3, pp. 714–718. <https://doi.org/10.1128/jcm.35.3.714-718.1997>
8. Musiani M., Venturoli S., Gallinella G., Zerbini M. Qualitative PCR-ELISA protocol for the detection and typing of viral genomes. *Nature Protocols*, 2007, vol. 2, no. 10, pp. 2502–2510. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.311>
9. Liu H.-B., Zang Y.-X., Du X.-J., Li P., Wang S. Development of an isothermal amplification-based assay for the rapid visual detection of *Salmonella* bacteria. *Journal of Dairy Science*, 2017, vol. 100, no. 9, pp. 7016–7025. <https://doi.org/10.3168/jds.2017-12566>
10. Hu J., Huang R., Sun Y., Wei X., Wang Y., Jiang C., Geng Y., Sun X., Jing J., Gao H., Wang Z., Dong C. Sensitive and rapid visual detection of *Salmonella* Typhimurium in milk based on recombinase polymerase amplification with lateral flow dipsticks. *Journal of Microbiological Methods*, 2019, vol. 158, pp. 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2019.01.018>
11. Hemmilä I., Dakubu S., Mukkala V. M., Siitari H., Lövgren T. Europium as a label in time-resolved immunofluorometric assays. *Analytical Biochemistry*, 1984, vol. 137, no. 2, pp. 335–343. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(84\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0003-2697(84)90095-2)
12. Garbuz O. S., Sviridov O. V. Lanthanide immunofluorimetric assay: scientific background and technical principles. *ARSmedica*, 2011, no. 13, pp. 51–61 (in Russian).
13. Kuprienko O. S., Dubovskaya L. V., Shabunya P. S., Fatyhova S. A., Sviridov O. V. Functionalized metal chelates based on diethylene-triaminetetraacetic acids for chemical modification of proteins and small biomolecules. *Bioorganicheskaja himiya. = Bioorganic Chemistry*, 2015, vol. 41, no. 6, pp. 675–685 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S013234231506007X>
14. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature Physical Science*, 1973, vol. 241, no. 105, pp. 20–22. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
15. Byzova N. A., Serchenya T. S., Vashkevich I. I., Zherdev A. V., Sviridov O. V., Dzantiev B. B. Lateral flow immunoassay for rapid qualitative and quantitative control of the veterinary drug bacitracin in milk. *Microchemical Journal*, 2020, vol. 156, article 104884. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104884>
16. Hermanson G. T. *Bioconjugate Techniques*. Elsevier, 1996. 814 p. [https://doi.org/10.1016/0890-8508\(92\)90002-f](https://doi.org/10.1016/0890-8508(92)90002-f)
17. Galán J. E., Curtiss R. Cloning and molecular characterization of genes whose products allow *Salmonella* Typhimurium to penetrate tissue culture cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1989, vol. 86, no. 16, pp. 6383–6387. <https://doi.org/10.1073/pnas.86.16.6383>
18. Rahn K., De Grandis S. A., Clarke R. C., McEwen S. A., Galán J. E., Ginocchio C., Curtiss R., Gyles C. L. Amplification of an *invA* gene sequence of *Salmonella* Typhimurium by polymerase chain reaction as a specific method of detection of *Salmonella*. *Molecular and Cellular Probes*, 1992, vol. 6, no. 4, pp. 271–279. [https://doi.org/10.1016/0890-8508\(92\)90002-f](https://doi.org/10.1016/0890-8508(92)90002-f)
19. Ivanov A. V., Safenkova I. V., Zherdev A. V., Dzantiev B. B. Nucleic acid lateral flow assay with recombinase polymerase amplification: solutions for high-sensitive detection of RNA virus. *Talanta*, 2020, vol. 210, article 120616. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120616>
20. Moon Y.-J., Lee S.-Y., Oh S.-W. A review of isothermal amplification methods and food-origin inhibitors against detecting foodborne pathogens. *Foods*, 2022, vol. 11, no. 3, pp. 322–337. <https://doi.org/10.3390/foods11030322>
21. Wang Z., Zhao J., Xu X., Guo L., Xu L., Sun M., Hu S., Kuang H., Xu C., Li A. An Overview for the nanoparticles-based quantitative lateral flow assay. *Small methods*, 2022, vol. 6, no. 1, article 2101143. <https://doi.org/10.1002/smt.202101143>

Информация об авторах

Серченя Татьяна Сергеевна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: serchenya@iboch.by

Охремчук Екатерина Владимировна – кандидат биологических наук, научный сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: katerina_akhr@bio.bsu.by

Валентович Леонид Николаевич – кандидат биологических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: valentovich@mbio.bas-net.by

Лапина Виктория Сергеевна – младший научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lapina@iboch.by

Свиридов Олег Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика В. Ф. Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sviridov@iboch.by

Information about the authors

Serchenya Tatyana S. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: serchenya@iboch.by

Akhremchuk Katsiaryna U. – Ph. D. (Biology), Researcher. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katerina_akhr@bio.bsu.by

Valentovich Leonid N. – Ph. D. (Biology), Head of Laboratory. Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus (2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valentovich@mbio.bas-net.by

Lapina Victoria S. – Junior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lapina@iboch.by

Sviridov Oleg V. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician V. F. Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sviridov@iboch.by

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 678.075.2:676.017.4
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>

Поступила в редакцию 08.07.2024
Received 08.07.2024

Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ КОАГУЛЯЦИИ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ
И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА СВОЙСТВА БУМАГИ И КАРТОНА**

Аннотация. Статья посвящена изучению особенностей коагуляции модифицированной полиамидной смолы для бумаги и картона в присутствии полиоксихлорида алюминия. Установлено, что исследуемая смола, компонентный состав которой представлен модифицированными полиаминоамидами, свободными смоляными кислотами, резинатами натрия и малеопимаратом натрия, обладает устойчивостью к солям жесткости воды, однако присутствующие в ее составе резинаты натрия подвержены гидролизу. Процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы под действием полиоксихлорида алюминия является многостадийным и завершается полным осаждением клеевых частиц при pH системы, равном 7,05, что соответствует расходу электролита 0,051 г Al_2O_3 /г смолы. Состав клеевого осадка, образующегося в таких условиях, следующий: алюмосмоляные комплексы (резинаты алюминия и продукты взаимодействия ионов алюминия с модифицированными полиаминоамидами) – 88,50 мас.%; свободные смоляные кислоты – 11,47 мас.%. Дальнейшее введение электролита в дисперсную систему приводит к протонированию аминогрупп модифицированных полиаминоамидов и алюмосмоляных комплексов, что обеспечивает клеевым частицам положительный заряд. Благодаря своему составу и вследствие протекающих процессов коагуляции модифицированная полиамидная смола оказывает гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумажные массы в широком интервале pH (5,8–7,5). Последовательное введение в макулатурные суспензии смолы в количестве 0,25 % от абсолютно сухого волокна и полиоксихлорида алюминия до достижения указанных значений pH бумажных масс позволяет улучшить гидрофобные и физико-механические свойства бумаги на 70,2–87,2 и 19,5–23,2 % соответственно.

Ключевые слова: модифицированная полиамидная смола, электролитная коагуляция, клеевые частицы, бумага, гидрофобность, прочность

Для цитирования. Боркина, Я. В. Особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и влияние ее на свойства бумаги и картона / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 326–339. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>

Ya. V. Borkina, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

**FEATURES OF ELECTROLYTE COAGULATION OF MODIFIED POLYAMIDE RESIN
AND ITS EFFECT ON THE PROPERTIES OF PAPER AND CARDBOARD**

Abstract. The article is devoted to the study of the features of coagulation of a modified polyamide resin for paper and cardboard in the presence of aluminum polyoxochloride. It has been established that the resin under study, the component composition of which is represented by modified polyaminoamides, free resin acid, sodium resinsates and maleopimarate, is resistant to water hardness salts, however, the sodium resinsates present in its composition are subject to hydrolysis. The process of coagulation of the modified polyamide resin under the influence of aluminum polyoxochloride is multi-stage and ends with the complete deposition of adhesive particles at a system pH of 7.05, which corresponds to an electrolyte consumption of 0.051 g Al_2O_3 /g of resin. The composition of the adhesive deposit formed under such conditions is as follows: aluminum-resin complexes (aluminum resinsates and products of the interaction of aluminum ions with modified polyaminoamides) – 88.50 % wt.; free resin acids – 11.47 % wt. Further introduction of the electrolyte into the dispersed system leads to the protonation of the amino groups of modified polyaminoamides and aluminum-resin complexes, which provides with

a positive charge. Due to its composition and the ongoing coagulation processes, the modified polyamide resin has a water-repellent and strengthening effect on paper pulps in a wide pH range (5.8–7.5). Sequential introduction of resin into waste paper suspensions in an amount of 0.25 % of absolutely dry fiber and aluminum polyoxochloride until the paper pulps are achieved makes it possible to improve the hydrophobic and physical-mechanical properties of paper by 70.2–87.2 and 19.5–23.2 %, respectively.

Keywords: modified polyamide resin, electrolytic coagulation, glue particles, paper, hydrophobicity, strength

For citation. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Features of electrolyte coagulation of modified polyamide resin and its effect on the properties of paper and cardboard. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 326–339 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>

Введение. Современные представления о канифольной проклейке бумаги и картона базируются на процессах электролитной коагуляции и адгезии образующихся клеевых частиц на волокнах целлюлозы, протекание которых зависит от вида и физико-химических свойств канифольного проклеивающего материала, вида коагулянта, качества производственной воды и способа производства бумаги и картона [1]. Состав, свойства и характер распределения клеевых осадков на целлюлозных волокнах во многом определяют результат процесса гидрофобизации бумаги и картона. Оптимальным режимом их проклейки является режим гетероадагуляции, при котором мелкодисперсные частицы клеевого осадка равномерно распределяются и прочно фиксируются на поверхности волокон, за счет чего обеспечиваются полное удержание клеевого осадка в структуре бумаги и высокая степень ее гидрофобности при уменьшении расходов клея и электролита [2, 3].

Проведение процесса проклейки бумаги и картона в кислой среде характеризуется повышенным расходом клея и электролита, используемыми в соотношении 1,0 : (1,0–5,0). Добавление электролитов (раствор сульфата алюминия с рН 2,95–3,70) к растворам проклеивающих веществ на основе омыленной канифоли сопровождается уменьшением величины рН их растворов и протеканием реакции между ионами алюминия и ионами резинатов, что приводит к коагулированию частиц клея в интервале рН, равном 4,0–4,8. Образующиеся в таких условиях клеевые осадки являются крупнодисперсными и разновеликими, что препятствует их равномерному распределению и прочному закреплению на волокнах целлюлозы [2, 4].

Установлено [5], что в состав проклеивающих частиц, образующихся при коагуляции клеев на основе омыленной канифоли (например, ТМ, ТМВС-2) в присутствии сульфата алюминия, входят свободные смоляные кислоты, а также моно- (рис. 1, *a*) и дирезинаты (рис. 1, *b*) алюминия, малеопимарат алюминия (рис. 1, *c*), соотношение которых зависит в первую очередь от состава клея (количества свободных (неомыленных) смоляных кислот), расхода электролита и величины рН массы. Причем оптимальным считается содержание свободных смоляных кислот в составе проклеивающих осадков 55–65 %, поскольку такие клеевые осадки отличаются достаточными степенью дисперсности и температурой размягчения, что в совокупности обеспечивает высокую степень проклейки бумаги и картона [6]. Степень удержания клеевых частиц в структуре бумаги составляет не более 60 %.

При использовании высокосмоляных клеев для гидрофобизации бумаги и картона возможно снижение расхода электролита и перевод проклейки в нейтральную среду, поскольку их осаждение на волокнах целлюлозы происходит в интервале рН, равном 6,3–7,0 [2, 4]. Особенностью механизма их действия является отсутствие химической реакции с электролитом в водно-волокнистой суспензии, т. е. осаждение частиц дисперсии на волокнах целлюлозы происходит в результате протекания электростатических взаимодействий: ионы алюминия придают нулевой потенциал системе (канифольной дисперсии), разрушается сольватная оболочка смоляных кислот, вследствие чего последние выпадают в осадок [4, 7].

Компонентный состав клеевых частиц высокосмоляных клеев (например, ТМВС-2Н) представлен свободными смоляными кислотами, моно- (см. рис. 1, *a*) и дирезинатами (см. рис. 1, *b*) алюминия, малеопимаратом моноэфира высших спиртов гидроксоалюминия (см. рис. 1, *d*). Степень удержания проклеивающих частиц вышеназванных клеев в структуре бумаги не превышает 86 % [8].

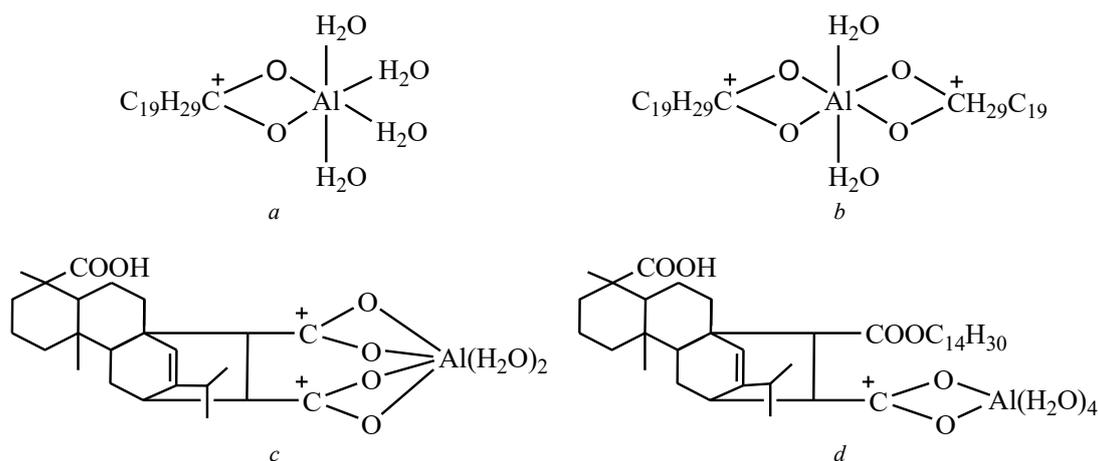


Рис. 1. Структура компонентов проклеивающих осадков традиционно применяемых клеев ТМ, ТМВС-2, ТМВС-2Н:
a – монорезинат алюминия; *b* – дирезинат алюминия; *c* – малеопимарат алюминия;
d – малеопимарат моноэфира высших спиртов гидроксоалюминия

Fig. 1. Structure of components of sizing deposits of traditionally used adhesives ТМ, ТМВС-2, ТМВС-2Н:
a – aluminum monoresinate; *b* – aluminum diresinate; *c* – aluminum maleopimarate;
d – hydroxoaluminum higher alcohol monoester maleopimarate

Для повышения степени удержания проклеивающих материалов в структуре бумаги используют синтетические упрочняющие вещества (полиакриламид, полиэтиленимин, полиамины, полиамидамин-эпихлоргидриновые смолы и т. д.), обладающие катионным зарядом. В присутствии положительно заряженных полимеров клеевые частицы «перезаряжаются» и осаждаются на отрицательно заряженных целлюлозных волокнах [4, 9, 10]. В связи с этим разработана полиамидная смола [11] на основе диэтилентриамина, адипиновой кислоты и смоляных кислот канифоли, оказывающая упрочняющее и частично гидрофобизирующее действие на бумажные массы за счет сочетания в структуре положительно заряженных амино- и амидогрупп и фенантренового скелета смоляных кислот. С целью улучшения проклеивающих свойств полиамидной смолы нами предложено [12] использовать для модифицирования полиаминоамидов маленизированной канифоль. Синтезированная модифицированная полиамидная смола способна заменить импортные канифольную дисперсию и катионный крахмал при изготовлении бумаги и картона из макулатуры без ухудшения их качества [13].

Из литературных источников [14–16] известно, что алюминийсодержащие электролиты могут вступать во взаимодействие с анионно заряженными полимерами, обеспечивая тем самым их адсорбцию, закрепление на целлюлозных волокнах, а также повышение физико-механических свойств бумаги и картона. Однако в научной литературе отсутствуют данные об электролитной коагуляции полиамидных смол, проявляющих бифункциональные свойства, поэтому изучение особенностей указанного процесса и его влияния на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги и картона является актуальным, а также представляет научный и практический интерес.

Предварительно проведенные исследования [17] показали, что сульфат алюминия и полиоксихлорид алюминия при добавлении к растворам модифицированной полиамидной смолы вызывают ее коагуляцию и осаждение. Причем большей эффективностью отличается полиоксихлорид алюминия, поскольку повышает значения рН, при которых происходит полная коагуляция смолы по сравнению с сульфатом алюминия. Исходя из этого сформулированы цель и задачи исследования.

Цель работы – установить особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и оценить ее влияние на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги (элементарных слоев картона).

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

установлен компонентный состав модифицированной полиамидной смолы и изучены его изменения при ее разбавлении;

изучен процесс коагулирования модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия и соляной кислоты;

определены условия (расход электролита, значение pH раствора смолы) коагуляции модифицированной полиамидной смолы под действием полиоксихлорида алюминия;

установлен состав (количество свободных смоляных кислот и алюмосмоляных комплексов) клеевого осадка, образующегося в результате коагулирования модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия;

установлена зависимость гидрофобных и физико-механических свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона) от значений pH бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу и различающихся расходами электролита.

Методы исследований. Модифицированную полиамидную смолу получали взаимодействием полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина с малеинизированной канифолью с последующей нейтрализацией полученного продукта при массовом соотношении полимер : низкомолекулярный агент : нейтрализующий агент, равном 1,00 : 0,72 : 0,02 соответственно [12].

Массовую долю сухих веществ в растворе модифицированной полиамидной смолы определяли методом высушивания до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С. pH-метр HANNA PH212 использовали для измерения pH раствора модифицированной полиамидной смолы при температуре 20 °С.

Электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) частиц дисперсной фазы модифицированной полиамидной смолы (1,0%-й водный раствор) определяли методом электрофоретического светового рассеяния с использованием анализатора дзета-потенциала ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, США).

Устойчивость модифицированной полиамидной смолы к воздействию солей жесткости оценивали по изменению размеров ее частиц при разведении в жесткой воде до содержания сухих веществ 2,0 %. Размер частиц смолы определяли турбидиметрическим методом [18] с использованием спектрофотометра РВ 2201А (Solar, Республика Беларусь), приняв допущение, что частицы имеют сферическую форму.

Компонентный состав (количество свободных смоляных кислот, резинатов натрия, модифицированных полиаминоамидов, алюмосмоляных комплексов, в том числе резинатов алюминия) модифицированной полиамидной смолы, ее 2,0%-го раствора и клеевого осадка изучали методом последовательной экстракции растворителями в соответствии с разработанной нами схемой, представленной на рис. 2.

Навеску смолы около 1,0 г (в пересчете на сухое вещество) подвергали экстракции кипящим ацетоном (ГОСТ 2603-79) в течение 1,0–1,5 ч. Остаток смолы, нерастворимый в ацетоне (резинаты натрия и модифицированные полиаминоамиды), отфильтровывали. Экстракцию ацетоном повторяли при тех же условиях. Фильтраты объединяли, ацетон отгоняли до возможно малого объема. Остаток (свободные смоляные и малеопимаровая кислоты) высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С.

Остаток модифицированной полиамидной смолы после экстрагирования ацетоном растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор обрабатывали 2 н. раствором соляной кислоты. Выделившиеся смоляные кислоты экстрагировали диэтиловым эфиром (ТУ 2600-001-43852015-10) в делительной воронке. Нижний слой (водный раствор модифицированных полиаминоамидов) отделяли от эфирного и дважды экстрагировали диэтиловым эфиром. Эфирные вытяжки объединяли и промывали дистиллированной водой от остатков соляной кислоты до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Диэтиловый эфир отгоняли, остаток (смоляные кислоты, выделившиеся при разложении резинатов натрия) высушивали до постоянной массы.

Принципиальным отличием методики определения состава дисперсной фазы 2,0%-го раствора модифицированной полиамидной смолы являлось то, что для определения количества свободных смоляных и малеопимаровой кислот в качестве растворителя использовали диэтило-

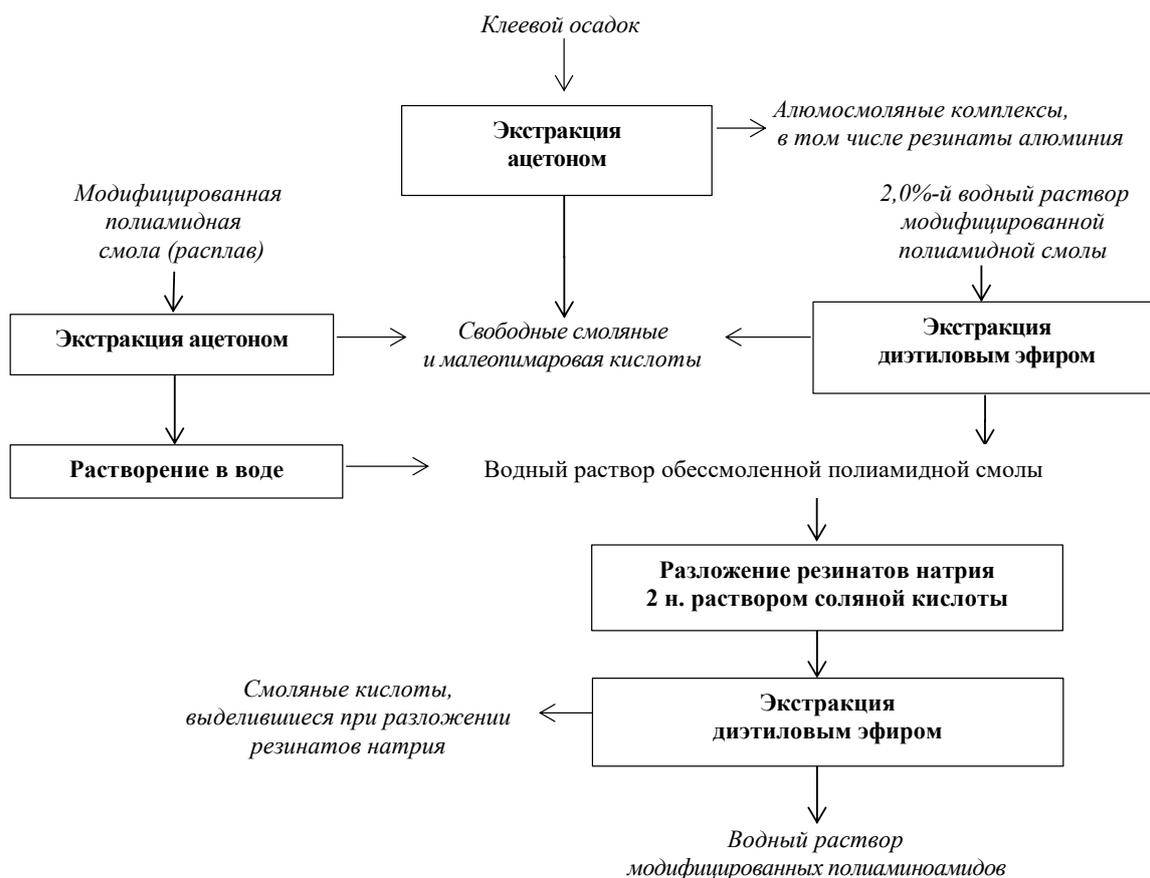


Рис. 2. Схема последовательной экстракции компонентов модифицированной полиамидной смолы, ее 2,0%-го водного раствора и клеевого осадка

Fig. 2. Scheme of sequential extraction of modified polyamide resin components, its 2.0 % solution and adhesive residue

вый эфир, поскольку ацетон неограниченно смешивается с водой. Экстрагирование свободных смоляных и малеопимаровой кислот диэтиловым эфиром проводили в делительной воронке. Водный слой отделяли и дважды экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки объединяли, растворитель отгоняли, остаток высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Массовые доли свободных смоляных и малеопимаровой кислот, резинатов натрия и модифицированных полиаминоамидов в модифицированной полиамидной смоле и ее 2,0%-м водном растворе вычисляли по отношению массы экстрагированных веществ к массе абсолютно сухой смолы.

При изучении процесса коагуляции модифицированной полиамидной смолы использовали метод потенциометрического титрования [19] с применением рН-метра HANNA PH212 (Hanna Instruments, Германия) и комбинированного электрода HI 1131 В. 2,0%-й раствор смолы титровали 2,0%-м (далее – в пересчете на $\text{g Al}_2\text{O}_3$) раствором полиоксихлорида алюминия («Аква-Аурат 18») и 0,035 М раствором соляной кислоты.

Выбор полиоксихлорида алюминия в качестве коагулянта полиамидных смол обусловлен возможностью его комплексного использования для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде и очистки промышленных сточных вод. В водных растворах как соединения алюминия способен к гидролизу со сдвигом рН среды в кислую область (рис. 3).

Титрование соляной кислотой осуществляли для выявления диапазонов рН среды, при которых происходят нейтрализация омыленной части модифицированной полиамидной смолы и взаимодействие ионов водорода с модифицированными полиаминоамидами.

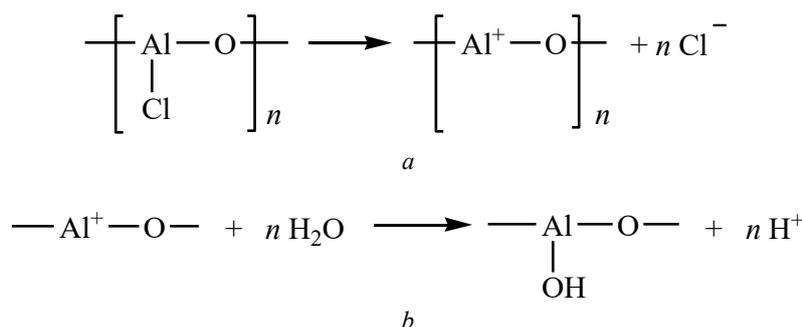


Рис. 3. Химические свойства водных растворов полиоксихлорида алюминия [16]:
a – диссоциация полиоксихлорида алюминия в водной среде; *b* – гидролиз в нейтральной среде

Fig. 3. Chemical properties of aqueous solutions of aluminum polyoxychloride [16]:
a – dissociation of aluminum polyoxychloride in an aqueous environment;
b – hydrolysis in neutral environment

Результаты титрования представлены в виде интегральной (зависимость рН раствора смолы от количества электролита на 1 г смолы) и дифференциальной (зависимость отношения изменения величины рН (ΔpH) к изменению объема электролита (ΔV) от количества электролита на 1 г смолы) кривых.

Процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы считали завершённым, когда масса осадка, образующегося в результате взаимодействия смолы с полиоксихлоридом алюминия, соответствовала массе смолы, взятой для анализа.

Отличием методики определения состава клеевых частиц модифицированной полиамидной смолы от анализа состава смолы является отсутствие стадий выделения резинатов натрия и модифицированных полиаминоамидов.

Массовые доли алюмосмоляных комплексов (в том числе резинатов алюминия), свободных смоляных и малеопимаровой кислот, резинатов натрия и модифицированных полиаминоамидов в клеевом осадке и модифицированной полиамидной смоле вычисляли по отношению массы экстрагированных веществ к массе абсолютно сухой смолы.

Метод ИК-спектроскопии использовали для изучения структуры модифицированной полиамидной смолы и ее коагулята. ИК-спектры регистрировали на ИК-микроскопе IN10 Nicolet (USA, ThermoScientific) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с кристаллом Ge и разрешением 8 см^{-1} при 64-кратном сканировании в диапазоне частот $4\,000\text{--}675 \text{ см}^{-1}$.

В качестве волокнистого полуфабриката при изготовлении образцов бумаги (элементарных слоев картона) использовали макулатуру марки МС-5Б (ГОСТ 10700-97), которую подвергали роспуску в дезинтеграторе БМ-3. Распущенную массу размалывали в лабораторном ролле до получения 1,0%-й волокнистой суспензии со степенью помола волокон $40 \text{ }^\circ\text{ШР}$, которую определяли на приборе СР-2 типа Шоппер–Риглера по ГОСТ 14363.4-79.

Модифицированную полиамидную смолу в виде 1,0%-го водного раствора вводили в волокнистую суспензию в количестве 0,25 % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Регулирование значений рН бумажных масс осуществляли введением полиоксихлорида алюминия («Аква-Аурат 18») концентрацией 1,76 г/л (в ед. Al_2O_3), одновременно выполнявшего роль коагулянта смолы. Для измерения рН бумажных масс использовали рН-метр HANNA PH212 с комбинированным электродом HI 1131 В.

Изготовление образцов бумаги массоемкостью 80 г/м^2 осуществляли на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия) по ГОСТ 14363.4-89. Дополнительную термообработку образцов бумаги проводили на скоростной сушке LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада) при температуре $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полученные образцы бумаги (элементарные слои картона) подвергали кондиционированию до равновесной влажности по ГОСТ 13523-78. Гидрофобные свойства полученных образцов оценивали по впитываемости при одностороннем смачивании, которую определяли по методу

Кобба (ГОСТ 12605-97 (ISO 535-91), продолжительность испытания – 30 с), физико-механические – по разрывной длине (ГОСТ 13525.1-79) и влапопрочности при кратковременном намокании (ГОСТ 13525.7-68), которые определяли с использованием универсальной испытательной машины вертикального типа Testometric M 350-5 СТ (The Testometric Company Ltd., Великобритания).

Результаты и их обсуждение. Полиамидная смола, модифицированная малеинизированной канифолью (модифицированная полиамидная смола), – частично нейтрализованный продукт модифицирования полиаминоамидов малеинизированной канифолью, состав дисперсной фазы которого представлен 69,75 мас.% модифицированных полиаминоамидов (рис. 4, *a, b*); 26,90 мас.% свободных смоляных кислот (рис. 4, *c*) и 3,35 мас.% резинатов натрия (рис. 4, *d*) и натриевой соли малеопимаровой кислоты (рис. 4, *e*). При растворении в воде образует коллоидные растворы.

Водные растворы модифицированной полиамидной смолы (содержание сухих веществ 12,0–14,5 %) характеризуются щелочными значениями pH (8,0–9,0 при 20 °C), обусловленными присутствием в ее составе резинатов натрия, подвергающихся диссоциации и гидролизу в водной среде, причем натриевая соль малеопимаровой кислоты отличается устойчивостью к гидролизу [4, 6, 20, 21]:

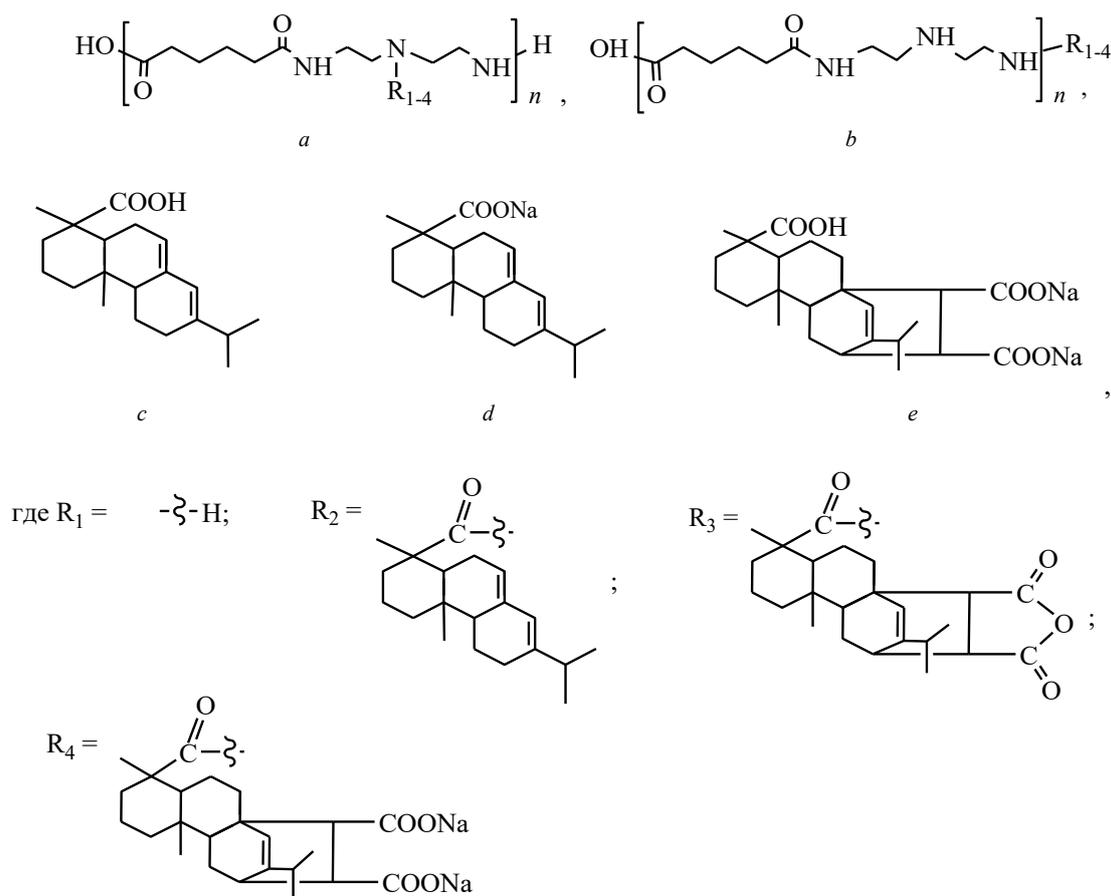
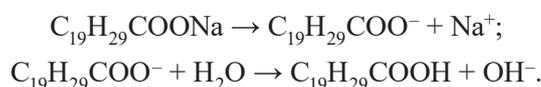
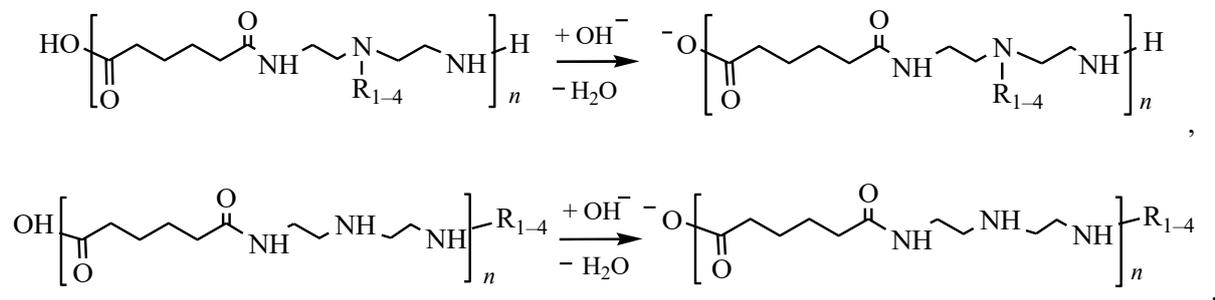


Рис. 4. Структура основных компонентов полиамидной смолы, модифицированной малеинизированной канифолью: *a, b* – модифицированные полиаминоамиды; *c* – смоляная кислота; *d* – резинат натрия; *e* – натриевая соль малеопимаровой кислоты

Fig. 4. Structure of the main components of polyamide resin modified with maleated rosin: *a, b* – modified polyaminoamides; *c* – resin acid; *d* – sodium resinate; *e* – maleopimaric acid sodium salt

Устанавіўшаяся шэлачная сярэда стварае ўмовы для дысоцыяцыі канцевых карбоксільных груп полімера, што, нягледзячы на ​​прэсутствае ў яго структуры аміно- і амідгруп, абумоўлівае суммарны адмоўны ξ -па滕енціал усяй сістэмы (–51,89 мВ):



дзе R_1 – атам вадорада; R_2 – астатак смольнай кіслоты; R_3 – астатак малеопімаровай кіслоты; R_4 – астатак малеопімарата натрыя.

В рэзультаце разбавлення мадыфіцыраванай поліаміднай смолы да змяшчэння сухіх рэчываў 2,0 % колькасць свабодных смольных кіслот у яе складзе ўзвысілася прапарцыянальна ўменьшэнню колькасці рэзінатаў натрыя – на 3,05 мас.%, т. е. мадыфіцыраваная поліамідная смола ў выглядзе 2,0%-га ваднага раствора змяшчала: 30,40 мас.% (у перасчете на сухое рэчыва) свабодных смольных кіслот (см. рыс. 4, *c*); 0,30 мас.% рэзінатаў натрыя (у том лічце малеопімарат натрыя; см. рыс. 4, *d, e*); 69,30 мас.% мадыфіцыраваных поліаміноамідаў (см. рыс. 4, *a, b*).

В разбавленым растворе поліаміднай смолы, мадыфіцыраванай малеінізаванай каніфолью, ў раўнаважнай сістэме, па нашаму мненню, знаходзяцца: свабодныя смольныя кіслоты, аніёны смольных кіслот, гідроксіл іёны, іёны натрыя, рэзінаты натрыя і мадыфіцыраваныя поліаміноаміды (у том лічце ў дысоцыіраваным выглядзе).

Мадыфіцыраваная поліамідная смола як праклеіваючае рэчыва на каніфольнай аснове мае павышэнную ўстойлівасць к солям жэсткасці, што падтвэрджалась незначытным змяненнем памераў частыц ісходнай смолы пры храненні яе 2,0%-х раствораў, атрычаных растварэннем ў вадзе, характэрнаючайся разлічным змяшчэннем солей жэсткасці, ў тэчэнне 10 сутак (табл.).

Изменение размеров частиц модифицированной полиамидной смолы при хранении
Change in the particle size of modified polyamide resin during storage

Продолжительность хранения растворов смолы, сут	Размер частиц смолы (нм) при ее растворении в воде жесткостью				
	0 °Ж	1,75 °Ж	3,50 °Ж	5,25 °Ж	7,00 °Ж
0	48,40	50,05	55,08	55,25	57,99
2	48,98	60,70	66,57	68,94	70,00
4	51,02	59,64	66,41	67,78	70,45
6	52,08	59,78	66,32	69,91	71,76 (появление осадка)
8	51,10	60,51	66,87	81,97 (появление осадка)	70,71
10	53,49	82,98 (появление осадка)	68,47	79,46	82,81

Титрование 2,0%-го раствора мадыфіцыраванай поліаміднай смолы соляной кіслотой (рыс. 5, *a*) суправаджалась зніжэннем значэнняў рН яе раствора. На дыферэнцыяльнай крывой титравання фіксавалась тры скачкі ў дыяпазонах рН ад 9,59 да 9,31; ад 8,56 да 8,06 і ад 6,75 да 4,07 с максімумамі пры 9,35; 8,36 і 5,00 соотвественно.

Быстро исчезающее помутнение системы, наблюдаемое при добавлении раствора соляной кислоты к раствору мадыфіцыраванай поліаміднай смолы да значэнняў рН, раўных 9,31 (см. рыс. 5, *a*), абумоўлена пратэкаем двох паслядоўных рэакцый: 1 – прэабразаванне аніёнаў рэзіна-

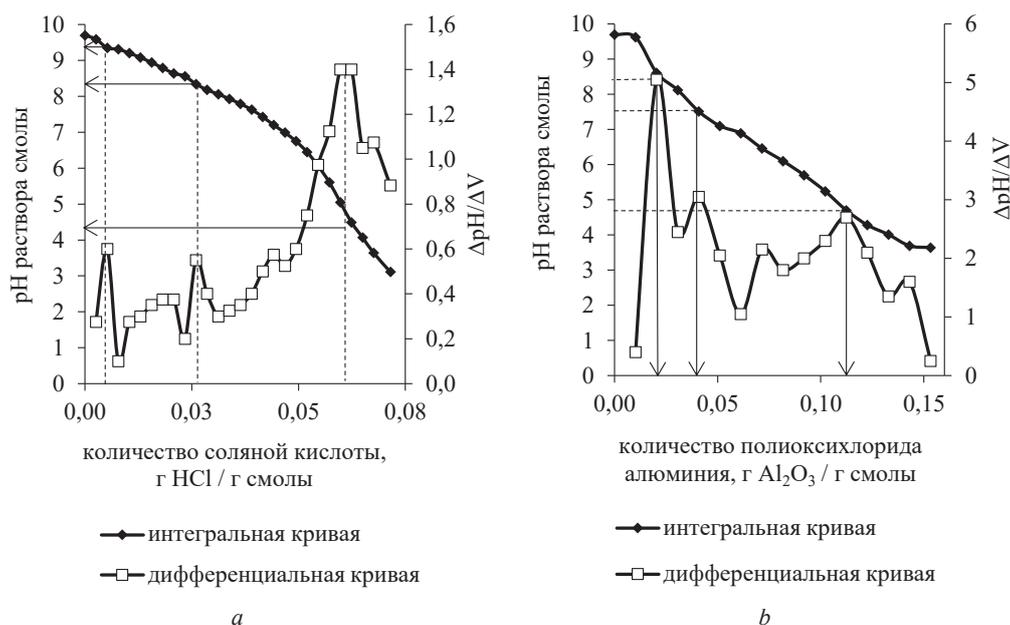


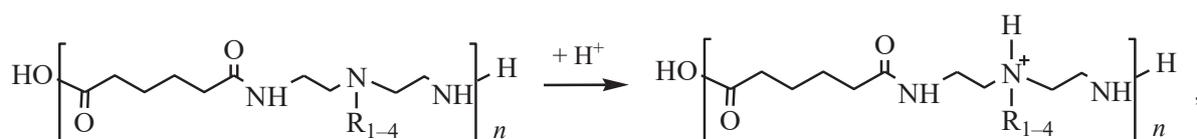
Рис. 5. Изменение pH раствора модифицированной полиамидной смолы в присутствии соляной кислоты (а) и полиоксихлорида алюминия (b)

Fig. 5. Change in pH of the modified polyamide resin solution in the presence of hydrochloric acid (a) and aluminum polyoxochloride (b)

тов в свободные смоляные кислоты; 2 – нейтрализация образующихся смоляных кислот ионами натрия, присутствующими в системе [4, 22].

Дальнейшее добавление раствора соляной кислоты к раствору модифицированной полиамидной смолы сопровождалось образованием нерастворимого в воде осадка, причем в интервале pH раствора от 8,56 до 8,06 отмечалось укрупнение и осаждение частиц образующегося осадка, т. е. коагулирование смолы.

Широкий скачок на дифференциальной кривой титрования, соответствующий интервалу значений pH от 6,75 до 4,07 (см. рис. 5, а), связан, по нашему мнению, с протонированием аминогрупп полиаминоамидов:



где R_1 – атом водорода; R_2 – остаток смоляной кислоты; R_3 – остаток малеопимаровой кислоты; R_4 – остаток малеопимарата натрия.

При добавлении 2,0%-го раствора полиоксихлорида алюминия к 2,0%-му раствору смолы происходило нарушение равновесия в системе, сопровождаемое снижением pH раствора смолы (рис. 5, b), в результате чего, на наш взгляд, последовательно протекали следующие коллоидно-химические процессы с образованием твердого нерастворимого в воде клеевого осадка модифицированной полиамидной смолы.

Процесс 1. pH системы = 9,62–8,12 (максимум на дифференциальной кривой при pH 8,61 соответствует расходу электролита 0,020 г Al_2O_3 /г смолы) и pH системы = 8,12–6,89 (максимум на дифференциальной кривой при pH 7,51 соответствует расходу электролита 0,041 г Al_2O_3 /г смолы) – взаимодействие ионов алюминия с анионами резинатов и отрицательно заряженными молекулами модифицированных полиаминоамидов с образованием резинатов алюминия, сложных структур и ассоциатов соответственно и предшествующая ему диссоциация резинатов натрия и карбоксильных групп полимера. В состав частиц суспензии, образующейся при pH системы 8,12,

входят алюмосмоляные комплексы в количестве 66,50 мас.% и 33,50 мас.% свободных смоляных кислот. Под алюмосмоляными комплексами в этом случае следует понимать совокупность присутствующих в клеевом осадке резинатов алюминия и продуктов взаимодействия ионов алюминия с отрицательно заряженными модифицированными полиаминоамидами, а также их ассоциатов. Экспериментально установлено, что процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия полностью завершился при pH 7,05, что соответствовало расходу электролита 0,051 г Al_2O_3 /г смолы. Состав образующегося клеевого осадка следующий: алюмосмоляные комплексы – 88,50 мас.%; свободные смоляные кислоты – 11,47 мас.%.

Процесс 2. pH системы = 6,10–4,01 (максимум дифференциальной кривой при pH 4,70 соответствует расходу электролита 0,112 г Al_2O_3 /г смолы) – протонирование аминогрупп модифицированных полиаминоамидов и комплексов, образующихся в результате их реакции с полиоксихлоридом алюминия, вследствие чего частицы дисперсной фазы приобрели положительный заряд. В состав коагулята модифицированной полиамидной смолы входят: алюмосмоляные комплексы – 90,53 мас.%; свободные смоляные кислоты – 9,47 мас.%.

Выявление функциональных групп в структуре модифицированной полиамидной смолы и ее клеевого осадка осуществляли методом ИК-спектроскопии (рис. 6).

На ИК-спектре (см. рис. 6, кривая 1) полиамидной смолы, модифицированной малеинизированной канифолью, наблюдались характеристические полосы поглощения валентных колебаний C=O третичных амидов ($1\ 635\ cm^{-1}$), валентных колебаний карбоксильной группы –COOH ($2\ 917$ и $2\ 855\ cm^{-1}$), валентных колебаний вторичной аминогруппы –NH– ($3\ 243\ cm^{-1}$), деформационных колебаний –NH– и колебаний C–N (составные частоты) вторичных амидов ($1\ 545\ cm^{-1}$). Причем отсутствие полос поглощения, характерных для валентных колебаний C=O ангидридной ($1\ 850$ и $1\ 790\ cm^{-1}$) и имидной ($1\ 770$ и $1\ 700\ cm^{-1}$) групп малеопимаровой кислоты, указывало на ее вступление во взаимодействие с гидроксидом натрия, в результате чего происходило раскрытие ангидридного цикла [4].

На ИК-спектре образующегося продукта (см. рис. 6, кривая 2) наблюдались появление широкой полосы поглощения с максимумом при длине волны $3\ 295\ cm^{-1}$, свидетельствующее об образовании алюмосмоляных комплексов [23], и увеличение интенсивности характеристических полос поглощения валентных колебаний карбоксильных групп –COOH ($2\ 925$ и $2\ 868\ cm^{-1}$).

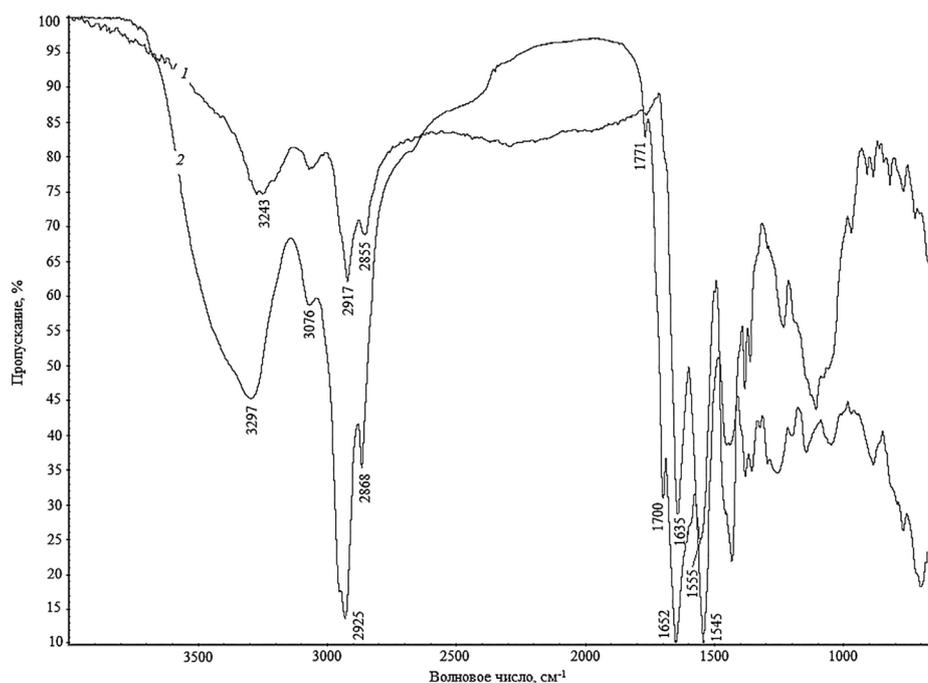


Рис. 6. ИК-спектры Na- (кривая 1) и Al- (кривая 2) форм модифицированной полиамидной смолы

Fig. 6. IR-spectra of Na- (curve 1) and Al- (curve 2) forms of modified polyamide resin

Следует отметить, что установление структуры алюмосоляных комплексов, образующихся в результате реакции между полиоксихлоридом алюминия и модифицированной полиамидной смолой, затруднено по причине сложности состава последней.

Известно [24], что значения рН бумажной массы до и после введения гидрофобизирующего вещества и после введения электролита различаются. Практический интерес представляло исследование влияния количества электролита и, соответственно, рН бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу, на гидрофобные и физико-механические свойства бумаги. Предварительно проведенные исследования [25] показали целесообразность использования модифицированной полиамидной смолы при изготовлении образцов бумаги в количестве 0,25 % от а. с. в.

На рис. 7 представлены зависимости гидрофобных и физико-механических свойств бумаги от значений рН бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу в количестве 0,25 % от а. с. в. и различающихся количеством введенного полиоксихлорида алюминия. Отмеченные на рис. 7 точки *A*, *B* и *C* характеризовали впитываемость при одностороннем смачивании (99 г/м²), разрывную длину (4 100 м) и влапопрочность (3,95 %) образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из макулатуры без использования химических вспомогательных веществ, соответственно.

Отмечено, что модифицированная полиамидная смола оказывала гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумажные массы в широком интервале рН – от 7,8 до 5,0, о чем свидетельствовали снижение впитываемости при одностороннем смачивании (см. рис. 7, кривая 1) образцов бумаги (элементарных слоев картона) от 99 до 12–57 г/м² (на 42,4–87,9 %), увеличение их разрывной длины (см. рис. 7, кривая 2) и влапопрочности (см. рис. 7, кривая 3) от 4 100 до 4 350–5 050 м (на 6,1–23,2 %) и от 4,0 до 7,8–23,0 (в 1,9–5,7 раз) соответственно по сравнению с образцами бумаги, изготовленными без использования химических вспомогательных веществ.

Установлено, что предпочтительными значениями рН бумажных масс при использовании модифицированной полиамидной смолы являлись 5,8–7,2, на что указывала наибольшая эффективность гидрофобизирующего и упрочняющего действия смолы. При увеличении значения рН бумажных масс, содержащих модифицированную полиамидную смолу, выше 7,2 впитываемость при одностороннем смачивании (см. рис. 7, кривая 1) изготовленных из них образцов бумаги (элементарных слоев картона) повышалась от 28 до 47–57 г/м² (т. е. гидрофобность образцов бумаги снижалась на 16,0–26,6 %), а их разрывная длина (см. рис. 7, кривая 2) и влапопрочность (см. рис. 7, кривая 3) понижались от 4 950 до 4 350–4 650 м (на 7,3–14,6 %) и от 15,1 до 7,8–9,2 % (в 1,6–1,9 раза), что, на наш взгляд, связано с недостаточной степенью коагуляции модифицированной полиамидной смолы, обусловленной протеканием конкурирующей реакцией солей жесткости воды с ионами алюминия. При уменьшении значения рН бумажных масс, содер-

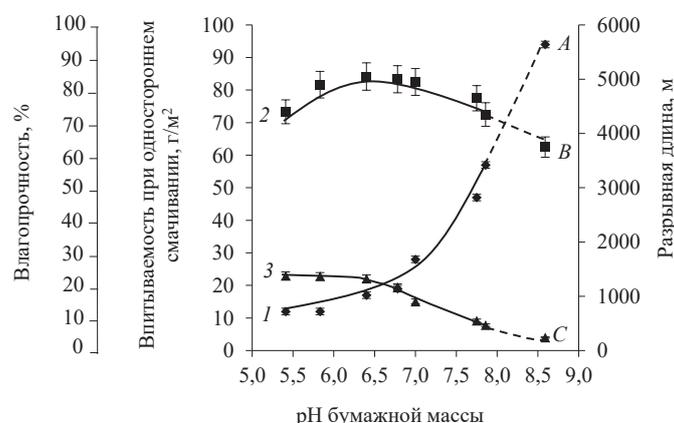


Рис. 7. Впитываемость при одностороннем смачивании (кривая 1), разрывная длина (кривая 2) и влапопрочность (кривая 3) образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из бумажных масс, различающихся значением рН и содержанием электролита

Fig. 7. Absorbency at one-sided wetting (curve 1), breaking length (curve 2) and wet strength (curve 3) of paper samples (elementary layers of cardboard) obtained from paper pulp differing in pH value and electrolyte content

жащих модифицированную полиамидную смолу, ниже 5,8 разрывная длина (см. рис. 7, кривая 2) образцов бумаги (элементарных слоев картона) снижалась от 4 900 до 4 400 м (т. е. прочность образцов бумаги (элементарных слоев картона) снизилась на 10,2 %), что, по нашему мнению, объясняется укрупнением частиц клеевого осадка, препятствующим образованию водородных связей между волокнами. Одновременно с тем гидрофобность (см. рис. 7, кривая 1) образцов бумаги (элементарных слоев картона) не изменилась, а влагопрочность (см. рис. 7, кривая 3) незначительно повысилась от 22,8 до 23,0 % (на 0,9 %), что обусловлено образованием в результате реакции между модифицированной полиамидной смолой и полиоксихлоридом алюминия сложных пространственных структур, способствующих улучшению свойств бумаги и картона [16], причем положительный заряд клеевых осадков обеспечивает их полное удержание в структуре бумажного листа.

Установленные зависимости (см. рис. 7) показали, что гидрофобизирующее действие модифицированной полиамидной смолы в отличие от классических канифольных клеев не зависит от количества свободных смоляных кислот в составе проклеивающего осадка, что, на наш взгляд, подтверждает гидрофобизирующую способность модифицированных полиаминоамидов, являющихся основным компонентом смолы.

Заключение. Таким образом, основным компонентом модифицированной полиамидной смолы являются N-замещенные полиаминоамиды, массовая доля которых составляет 69,75 %. При разбавлении смолы водой присутствующие в ее составе резинаты натрия подвергаются гидролизу, в результате чего количество свободных смоляных кислот увеличивается от 26,90 (в смоле в виде расплава) до 30,40 мас.% (в 2,0%-м растворе смолы), а количество резинатов натрия соответственно уменьшается от 3,35 до 0,30 мас.%. Независимо от этого модифицированная полиамидная смола отличается агрегативной и седиментационной устойчивостью к действию солей жесткости, присутствующих в воде.

Процесс коагуляции модифицированной полиамидной смолы в присутствии полиоксихлорида алюминия является сложным ввиду ее многокомпонентности и протекания множества химических реакций:

- диссоциация и гидролиз резинатов натрия;
- диссоциация карбоксильных групп модифицированных полиаминоамидов;
- взаимодействие ионов алюминия и анионов резинатов с образованием резинатов алюминия;
- взаимодействие ионов алюминия с отрицательно заряженными модифицированными полиаминоамидами с образованием сложных сетчатых структур;
- протонирование аминогрупп модифицированных полиаминоамидов;
- протонирование аминогрупп продуктов взаимодействия модифицированных полиаминоамидов с ионами алюминия.

В процессе электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы условно можно выделить две основные стадии, о чем свидетельствует наличие двух максимумов на дифференциальной кривой потенциометрического титрования в интервалах рН системы, равных 9,62–8,12 и 8,12–6,89, связанных с протеканием основных процессов: взаимодействие резинатов натрия и отрицательно заряженных полиаминоамидов с положительно заряженными ионами алюминия с образованием резинатов алюминия и сложных комплексов соответственно. Причем полная коагуляция и осаждение образующихся клеевых частиц происходят при рН системы, равном 7,05. Широкий скачок на дифференциальной кривой титрования в интервале рН, равном 6,10–4,01, обусловлен протонированием аминогрупп алюмосмоляных комплексов, в результате чего клеевые частицы приобретают положительный заряд.

Модифицированная полиамидная смола оказывает гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумагу за счет основного компонента – модифицированных полиаминоамидов, являющихся амфифильными соединениями. Гидрофобная часть молекулы – остаток смоляной и/или малеопимаровой кислот, на наш взгляд, обуславливает проклеивающую способность, а гидрофильная часть молекулы – полиаминоамиды на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамин – упрочняющие свойства. Так, присутствие в составе клеевых частиц положительно заряженных амино- и амидогрупп улучшает адсорбцию на волокнах целлюлозы и, следовательно,

обеспечивает полное удержание модифицированной полиамидной смолы в структуре бумажного листа. Присутствие в составе модифицированной полиамидной смолы положительно и отрицательно заряженных функциональных групп объясняет ее эффективность действия в широком интервале рН бумажных масс (5,8–7,2).

Установлено, что последовательное введение в макулатурные суспензии модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,25 % от а. с. в. и полиоксихлорида алюминия до достижения значений рН бумажных масс, равных 5,8–7,2, обеспечивает улучшение гидрофобных и физико-механических свойств бумаги (элементарных слоев картона) на 71,7–87,9 и 19,5–23,2 % соответственно.

Список использованных источников

1. Технологические процессы и оборудование ЦБП: учеб. пособие / В. К. Дубовый [и др.]. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – Ч. 1. – 91 с.
2. Черная, Н. В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 435 с.
3. Черная, Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизованных частиц / Н. В. Черная // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 76–90.
4. Энгельгардт, Г. Проклейка бумаги / Г. Энгельгардт, К. Гранич, К. Риттер; пер. с нем. – М.: Лес. пром-сть, 1975. – 224 с.
5. Губарев, А. А. Проклейка бумаги и картона в нейтральной среде с использованием сернокислого алюминия: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.21.03 / А. А. Губарев; Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2000. – 23 с.
6. Башкирцева, З. М. Гидролиз смолянокислого натрия в процессе проклейки бумаги / З. М. Башкирцева, А. П. Петров // Бумаж. пром-сть. – 1974. – № 10. – С. 19–20.
7. Hubbe, M. A. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects / M. A. Hubbe // BioResours. – 2006. – Т. 1, № 2. – P. 106–145. <https://doi.org/10.15376/biores.2.1.106-145>
8. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной среде / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.
9. Амидоэпихлоргидриновые смолы. Методы получения и их свойства / Р. Н. Загидуллин [и др.] // Хим. пром-сть. – 2011. – Т. 88, № 5. – С. 257–266.
10. Осипов, П. В. Вспомогательные химические продукты для канифольной проклейки в псевдонейтральной и нейтральной среде / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картона. – 2004. – № 9. – С. 66–70.
11. Андрихова, М. В. Упрочнение и гидрофобизация бумаги и картона полиамидной смолой на основе аминоксидов смоляных кислот канифоли: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / М. В. Андрихова. – Минск, 2020. – 193 с.
12. Флейшер, В. Л. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу / В. Л. Флейшер, Я. В. Боркина // Тр. БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 1 (229). – С. 131–137.
13. Боркина, Я. В. Улучшение физико-механических свойств бумаги и картона с использованием модифицированной полиамидной смолы / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VII Международ. науч.-техн. конф. им. проф. В. И. Комарова / редкол.: Н. В. Щербак, Ю. В. Севастьянова, Е. А. Топтунов; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М. В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2023. – С. 88–93.
14. McKeel, S. A. Impact of Aluminum Chemistry and Order of Addition on Anionic Polyacrylamide Dry Strength Resins [Electronic Resource]: Paper Engineering Senior Theses / S. A. McKeel. – Kalamazoo, 1983. – 54 p. – Mode of access: <https://scholarworks.wmich.edu/engineer-senior-theses/318>. – Date of access: 07.06.2022.
15. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // Междунар. журн. приклад. и фундам. исслед. – 2016. – № 10. – С. 363–366.
16. Тарасов, С. М. Полиоксихлорид алюминия в технологии целлюлозных композиционных материалов: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.21.05 / С. М. Тарасов; Моск. гос. ун-т леса. – М., 2004. – 28 с.
17. Боркина, Я. В. Изучение процесса коагуляции полиамидной смолы в присутствии солей алюминия / Я. В. Боркина // Наука – шаг в будущее: XV студен. науч.-практ. конф. фак. технологии орган. веществ, Минск, (1–2 дек. 2021 г.): тез. докл. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 45.
18. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов [и др.] – М.: Химия, 1986. – 216 с.
19. Влияние рН и концентрации ионов алюминия на различные виды канифольного клея / А. А. Губарев [и др.] // Тр. Белорус. гос. технол. ун-та. Вып. VI. Химия и хим. технология. – Минск, 1998. – С. 90–98.
20. Горські, Г. М. Тэхналогія паперы і кардону: вучэб. дапам. па аднайменнай дысцыпліне для студэнтаў спецыянальсі 1-48 01 05 «Хімічная тэхналогія перапрацоўкі драўніны» спецыялізацыі 1-48 01 05 04 «Тэхналогія вытворчасці целюлозы, паперы і кардону» / Г. М. Горскі. – Мінск: БДТУ, 2003. – 245 с.
21. Башкирцева, З. М. Влияние состава смоляных кислот на проклейку бумаги / З. М. Башкирцева, А. П. Петров // Бумаж. пром-сть. – 1974. – № 2. – С. 8–10.
22. Губарев, А. А. Резинаты алюминия: образование и устойчивость / А. А. Губарев, М. Н. Копылович, Г. М. Горский // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 99–102.
23. ИК-спектроскопическое исследование канифоли и клеевых осадков на ее основе / В. А. Локуцкий [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1980. – Т. 53, № 6. – С. 1418–1421.
24. Черная, Н. В. Технология бумаги и картона: метод. указания / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2006. – 60 с.
25. Боркина, Я. В. Влияние количества малеопимаровой кислоты на функциональные свойства полиамидной смолы для бумаги / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: материалы III Международ. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов ЦБП (Санкт-Петербург, 8 нояб. 2021 г.) / ред. О. В. Федорова, А. Г. Кузнецов; Высш. шк. техн. и энерг. ФГБОУ ВО «Санкт-Петербург. гос. ун-т пром. технолгий и дизайна». – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – Т. 1. – С. 44–48.

References

- Dubovyi V. K., Smolin A. S., Smirnova E. G., Keizer P. M. *Technological processes and equipment of pulp and paper processing plants*. Sankt-Peterburg, Higher School of Technology and Energy (HSTE), 2022. 91 p. (in Russian).
- Chernaya N. V., Kolesnikov V. L., Zholnerovich N. V. *Paper and cardboard production technology*. Minsk, BSTU, 2013. 435 p. (in Russian).
- Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer Materials and Technologies*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90. (in Russian).
- Engel'gardt G., Granich K., Ritter K. *Paper sizing*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975. 224 p. (in Russian).
- Gubarev A. A. *Sizing paper and cardboard in a neutral environment using aluminum sulfate*. Minsk, 2000. 23 p. (in Russian).
- Bashkirtseva Z. M., Petrov A. P. Hidrolysis of sodium resin in the paper sizing process. *Bumazhnaya promyshlennost' = Paper industry*, 1974, no. 10, pp. 19–20 (in Russian).
- Hubbe M. A. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*, 2006, vol. 1, no. 2, pp. 106–145. <https://doi.org/10.15376/biores.2.1.106-145>
- Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Sizing of paper and cardboard in acidic and neutral environments*. Minsk, BSTU, 2003. 345 p. (in Russian).
- Zagidullin R. N., Dmitrieva T. G., Zagidillina L. N., Yamaleev R. F., Zagidullin S. N. Amidoepichlorohydrin resins. Methods of preparation and their properties. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2011, vol. 88, no. 5, pp. 257–266 (in Russian).
- Osipov P. V. Auxiliary chemical products for rosin sizing in pseudoneutral and neutral environments. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton = Cellulose. Paper. Cardboard*, 2004, no. 9, pp. 66–70 (in Russian).
- Andryukhova M. V. *Strengthening and hydrophobization of paper and cardboard with polyamide resin based on rosin acid amides*. Minsk, 2020. 193 p. (in Russian).
- Fleisher V. L., Borkina Ya. V. Rosin composition with hydrophobic and hardening effect on the paper. *Trudy BGTU. Seriya 2. Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoecologiya = Proceedings of BSTU. Series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2020, no. 1 (229), pp. 131–137 (in Russian).
- Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Improvement of the physical and mechanical properties of paper and cardboard using a modified polyamide resin. *Problemy mekhaniki tsellulozno-bumazhnykh materialov. Materialy VII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii imeni professora V. I. Komarova* [The issues in mechanics of pulp-and-paper materials. Proceeding 7th international conference in memory of professor Valery Komarov]. Arkhangelsk, Northern (Arctic) Federal University, 2023, pp. 88–93 (in Russian).
- McKeel S. A. *Impact of Aluminum Chemistry and Order of Addition on Anionic Polyacrylamide Dry Strength Resins: Paper Engineering Senior Theses*. Kalamazoo, 1983. 54 p. Available at: <https://scholarworks.wmich.edu/engineer-senior-theses/318> (accessed 07 July 2022).
- Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and strengthening of composite cellulose materials from recycled materials. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 10, pp. 363–366 (in Russian).
- Tarasov S. M. *Aluminum polyoxochloride in cellulose composite materials technology*. Moscow, 2004. 28 p. (in Russian).
- Borkina Ya. V. Study of the coagulation process of polyamide resin in the presence of aluminum salts. *Nauka – shag v budushchee. Tezisy dokladov XV studencheskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii fakul'teta tekhnologii organicheskikh veshchestv* [Science – a step into the future. Abstracts of the XV student scientific and practical conference of the Faculty of Technology of Organic Substances]. Minsk, BSTU, 2021, pp. 45 (in Russian).
- Frolov Yu. G., Grodskii A. S., Nazarov V. V., Morgunov A. F., Kim V. E., Zhigunova L. K., Rastegin Yu. I. *Laboratory work and tasks in colloid chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (in Russian).
- Gubarev A. A., Kopylovich M. N., Gorskiy G. M., Baev A. K. The influence of pH and concentration of aluminum ions on various types of rosin glue. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Vyp. VI. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Works of the Belarusian State Technological University. Iss. VI: Chemistry and chemical technology*. Minsk, 1998, pp. 90–98 (in Russian).
- Gorskiy G. M. *Paper and cardboard technology*. Minsk, BSTU, 2003. 245 p. (in Belarusian).
- Bashkirtseva Z.M., Petrov A.P. Influence of rosin acid composition on paper sizing. *Bumazhnaya promyshlennost' = Paper industry*, 1974, no. 2, pp. 8–10 (in Russian).
- Gubarev A. A., Kopylovich M. N., Gorskiy G. M. Aluminum resins: formation and stability. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2000, no. 4, pp. 99–102 (in Russian).
- Lokutsievskii V. A., Isaev B. I., Krylatov Yu. A., Talmud S. L. IR-spectroscopic study of rosin and adhesive deposits based on it. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*, 1980, vol. 53, no. 6, pp. 1418–1421 (in Russian).
- Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Paper and cardboard technology: guidelines*. Minsk, BSTU, 2006. 60 p. (in Russian).
- Borkina Ya. V., Fleisher V. L. The effect of the amount of maleopimaric acid on the functional properties of polyamide resin for paper. *Sovremennaya tsellyulozno-bumazhnaya promyshlennost'. Aktual'nye zadachi i perspektivnye: materialy III Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii molodykh uchennykh i spetsialistov TsBP. T. I* [Modern Pulp and Paper Industry. Current Challenges and Promising Solutions. Proceedings of the 3rd International State-of-the-Art Conference of Young Researchers and Pulp & Paper Industry Specialists. Vol. 1]. Sankt-Peterburg, Higher School of Technology and Energy (HSTE), 2022, pp. 44–48 (in Russian).

Информация об авторах

Боркина Яна Валерьевна – младший научный сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borkina@belstu.by

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@belstu.by

Information about the authors

Borkina Yana V. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borkina@belstu.by

Fleisher Viachaslau L. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Vice-Rector for Research. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@belstu.by

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 54.062 + 543.544 (33+7.087.9) + 543.613.3

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-340-346>

Поступила в редакцию 19.09.2023

Received 19.09.2023

С. В. Черепица², С. Н. Сытова², Л. Н. Соболенко¹, А. Н. Коваленко²,
Д. В. Юшкевич^{1,2}, М. Ф. Заяц¹, В. В. Егоров¹, С. М. Лещёв¹

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В ЭТАНОЛСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

Аннотация. Предложен метод корректного определения количественного содержания летучих компонентов, включая этиловый спирт, в спиртосодержащей продукции. Метод основан на использовании данных измерения плотности образца и хроматографических данных определения количественного содержания летучих компонентов. Показано, что в ряде случаев различие между величинами объемного содержания этилового спирта в алкогольной продукции, рассчитанными по межгосударственному стандарту ГОСТ 3639 и по предложенному методу, превышает более чем в 7 раз заявленный предел погрешности измерения в 0,1 % объемных. Полученные результаты могут быть использованы при актуализации государственных, межгосударственных и международных стандартов по контролю качества и безопасности алкогольной и спиртосодержащей продукции.

Ключевые слова: этанолсодержащая продукция, алкогольная и спиртосодержащая продукция, летучие компоненты, содержание этанола

Для цитирования. Определение количественного содержания летучих компонентов в этанолсодержащей продукции / С. В. Черепица [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 340–346. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-340-346>

S. V. Charapitsa², S. N. Sytova², L. N. Sabalenka¹, A. N. Kavalenka², D. V. Yushkevitch^{1,2},
M. F. Zayats¹, V. V. Egorov¹, S. M. Leschev¹

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University, Minsk, Belarus

DETERMINATION OF THE QUANTITATIVE CONTENT OF VOLATILE COMPONENTS IN ETHANOL-CONTAINING PRODUCTS

Abstract. A method is proposed for correctly determining the quantitative content of volatile components, including ethyl alcohol, in alcohol-containing products. The method is based on the use of sample density measurement data and chromatographic data for determining the quantitative content of volatile compounds. It is shown that in a number of cases the difference between the values of the volumetric content of ethyl alcohol in alcoholic products, calculated according to the interstate standard GOST 3639 and according to the proposed method, exceeds by several times the declared measurement error limit of 0.1 % by volume. The results obtained can be used to update state, interstate and international standards for quality control and safety of alcoholic and alcohol-containing products.

Keywords: alcoholic and alcohol-containing products, ethanol content, gas chromatography

For citation. Charapitsa S. V., Sytova S. N., Sabalenka L. N., Kavalenka A. N., Yushkevitch D. V., Zayats M. F., Egorov V. V., Leschev S. M. Determination of the quantitative content of volatile components in ethanol-containing products. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 340–346 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-340-346>

Введение. Определение объемной доли этилового спирта в алкогольной продукции (крепости) в настоящее время выполняется посредством измерения плотности анализируемого образца и последующим расчетом искомой концентрации этанола по алколетрическим таблицам [1–4]. Табулированные значения концентрации этанола в зависимости от измеренной плотности испытываемого образца представлены только для водно-этанольных смесей. На практике во многих видах испытываемой алкогольной продукции наряду с этиловым спиртом присутствует заметная доля других летучих компонентов, таких как ацетальдегид, этилацетат, метиловый спирт, изопропанол, пропанол, изобутанол, бутанол и изоамилол [1–11]. Величина плотности исследуемого образца алкогольной продукции обусловлена как величинами концентраций этилового спирта и воды, так и всеми величинами концентраций присутствующих в образце летучих компонентов.

Важно обратить внимание, что все физические методы определения плотности алкогольной продукции [1–4] не различают источники формирования плотности образца.

Учет концентраций летучих компонентов в спиртосодержащей продукции в ряде случаев приводит к заметному долевному вкладу этих компонентов в величину плотности образца. Как следствие, расчет объемного содержания этилового спирта по водно-спиртовым таблицам на основе только измеренной плотности образца для таких спиртосодержащих продуктов дает величину крепости, которая может значительно отличаться от истинной крепости. Использование некорректно рассчитанного объемного содержания этилового спирта приводит к неверным результатам определения величин концентраций летучих компонентов в спиртосодержащей продукции, выраженных в миллиграммах на литр безводного спирта.

Учет измеренной величины плотности исследуемого образца совместно с определенными величинами количественного содержания летучих компонентов в безводной части образца позволяет корректно определить объемное содержание этанола в спиртосодержащем продукте.

Математическая модель этанолсодержащего раствора. Для описания расчетов концентрационного состава исследуемого спиртосодержащего образца будем полагать, что он приготовлен путем смешения двух отдельных растворов. Первый исходный раствор представляет собой чистую воду, второй – безводную часть исследуемого образца, состоящую из летучих компонентов, включая этиловый спирт.

Плотность раствора после смешения воды с безводной частью образца может быть представлена следующим выражением:

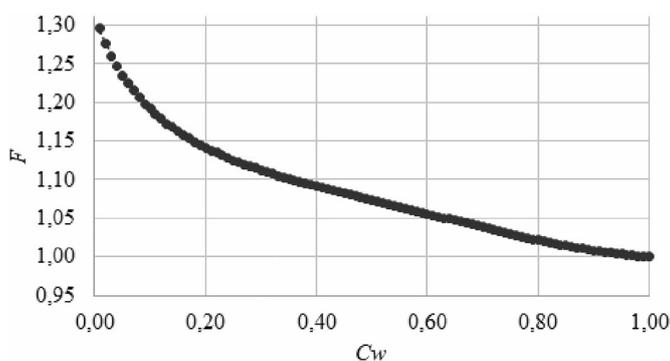
$$\rho_S = C_W \cdot \rho_W^{eff} + (1 - C_W) \cdot \sum_{(i)} \rho_i \cdot C_i^*, \quad (1)$$

где ρ_S – плотность раствора, мг/л; $\rho_W^{eff} = \rho_W F(C_w)$ – эффективная плотность воды в смеси, мг/л; ρ_W – плотность чистой воды при 20 °С, $\rho_W = 998\,230$ мг/л; $F(C_w)$ – фактор, учитывающий эффект увеличения эффективной плотности воды при смешивании ее с этанолом; ρ_i – плотность i -го летучего компонента, мг/л; C_i^* – объемная доля i -го летучего компонента, в том числе этилового спирта, в безводной части образца, мл/мл; C_W – объемная доля воды в образце, мл/мл.

Зависимость фактора F от объемной доли воды в образце является монотонной функцией без экстремумов. Аналитическая зависимость величины F в диапазоне значений объемной доли воды в испытуемом образце C_W от 0,03 до 1,00 может быть представлена в виде эмпирической формулы:

$$F(C_W) = aC_W^6 + bC_W^5 + cC_W^4 + dC_W^3 + eC_W^2 + fC_W + g, \quad (2)$$

где численные значения коэффициентов a , b , c , d , e , f и g вычисляются при аппроксимации функции F по водно-спиртовым таблицам [3, 4]. Графический вид функции F представлен на рисунке.



Аналитическая функция зависимости фактора F от объемной доли воды в испытуемом образце C_W
Analytical function of the dependence of the factor F on the volume fraction of water in the test sample C_W

Объемные доли i -х летучих компонентов, в том числе этанола, в безводной части образца C_i^* могут быть представлены следующим уравнением:

$$C_i^* = \left(\frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} \right) / \left(\sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} \right), \quad (3)$$

где \tilde{C}_i – массовая концентрация i -го летучего компонента в безводной части образца, в том числе этанола, мг/л безводного спирта (АА), определяется из хроматографических данных методом прямого определения концентраций летучих компонентов с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта [12–14].

Массовые концентрации \tilde{C}_i дополнительно определяются по следующим формулам:

$$\tilde{C}_i = RRF_i \frac{A_i}{A_{Eth}} \rho_{Eth}, \quad (4)$$

$$RRF_i = \left(\frac{\tilde{C}_i^{st}}{A_i^{st}} / \frac{\rho_{Eth}}{A_{Eth}^{st}} \right), \quad (5)$$

где A_i , A_{Eth} – площади хроматографических пиков i -го летучего компонента и этанола в исследуемом образце, произвольные единицы (пр. ед.); ρ_{Eth} – плотность безводного этанола при 20 °С, $\rho_{Eth} = 789.270$ мг/л; RRF_i – относительные отклики детектора для i -го летучего компонента относительно этанола; A_i^{st} , A_{Eth}^{st} – площади хроматографических пиков i -го летучего компонента и этанола при измерении стандартной смеси для градуировки хроматографа, произвольные единицы (пр. ед.); \tilde{C}_i^{st} – концентрация i -го летучего компонента в стандартной смеси для градуировки хроматографа, мг/л безводного спирта.

После подстановки (3) в (1) получается выражение для определения объемной доли воды в образце:

$$C_W = \frac{\rho_S \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_W F(C_W) \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}. \quad (6)$$

Объемная доля i -го летучего компонента, в том числе этанола, в образце C_i может быть представлена следующим уравнением:

$$C_i = (1 - C_W) C_i^*. \quad (7)$$

Функция $F(C_W)$ является медленноменяющейся, гладкой, и систему уравнений (1)–(6) можно решать методом последовательных приближений. В нулевом приближении величина $F^{(0)}(C_W) = 1$.

Тогда выражения (6) и (7) будут представлены в следующем виде:

$$C_W^{(0)} = \frac{\rho_S \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_W \sum_{(i)} \frac{\tilde{C}_i}{\rho_i} - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}, \quad (8)$$

$$C_i^{(0)} = (1 - C_W^{(0)}) C_i^*. \quad (9)$$

В j -ом приближении величина функции $F(C_W)$ вычисляется по формуле (2) при значении аргумента $C_W^{(j-1)}$. Соответствующие выражения для величин концентрации воды и летучих компонентов (6) и (7) будут представлены в следующем виде:

$$C_W^{(j)} = \frac{\rho_S \sum_{(i)} \tilde{C}_i - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}{\rho_W F \left(C_W^{(j-1)} \right) \sum_{(i)} \tilde{C}_i - \sum_{(i)} \tilde{C}_i}, \quad (10)$$

$$C_i^{(j)} = \left(1 - C_W^{(j)} \right) C_i^*. \quad (11)$$

Решения системы линейных алгебраических уравнений (2), (10), (11) можно найти численно, запрограммировав алгоритм последовательных итераций, например, в вычисляемых электронных таблицах MS Excel. Число итераций было выбрано равным 16.

Таким образом, на основании данных измерений плотности по ГОСТ 3639 [2] и хроматографических данных компонентного состава по формуле (9) определяется величина объемной концентрации воды в образце, мл/мл, и по формуле (10) определяются величины объемных концентраций *i*-х летучих компонентов, в том числе этанола, в образце, мл/мл.

Важно обратить внимание, что никаких дополнительных, относительно регламентных измерений не требуется. Концентрации этанола, воды и всех летучих компонентов исследуемого спиртосодержащего образца можно рассчитать по формулам (9) и (10) на основе полученных исходных данных хроматографического анализа и измерения плотности образца.

Экспериментальные исследования. Для оценки эффективности предложенной модели расчета объемного содержания этилового спирта в алкогольной продукции на основе экспериментальных данных хроматографического анализа и измерения плотности образца была разработана компьютерная программа DVCAP (Determination of Volatile Compounds in Alcohol Products) [16].

Корректность работы программы была исследована на примере анализа значений объемного содержания этилового спирта, полученных по водно-спиртовым растворам в соответствии с ГОСТ 3639 [2] на основе данных измеренной плотности исследуемого водно-этанольного раствора и рассчитанных программой.

Во всем диапазоне величин плотности испытуемых водно-этанольных растворов от 794 310 до 996 750 мг/л, что соответствует диапазону величин объемного содержания этанола от 1 до 100 %, различие между величинами крепости, рассчитанных по двум методам не превысило 0,046 %.

Результаты экспериментальных исследований по определению количественного содержания летучих компонентов, включая этанол, в образцах алкогольных напитков ракия, сливовица и в концентрате головных и промежуточных продуктов (КГиПП) представлены в табл. 1 и 2. Измерение плотности исследуемых спиртосодержащих образцов выполнялось пикнометрическим методом в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 3639 [2] в дистилляте при 20 °С после предварительной перегонки в соответствии с государственным стандартом Республики Беларусь СТБ 1929 (ГОСТ Р 51653) [15].

Таблица 1. Результаты измерений образцов спиртосодержащих продуктов

Table 1. Results of measurements of alcohol-containing product samples

Компонент	Массовая концентрация в образце, мг/л безводного спирта		
	Ракия	КГиПП	Сливовица
Ацетальдегид	111	2 098	114
Метилацетат	46,3	–	912
Этилацетат	1 167	7 786	97,1
Метанол	12 252	2 479	10 603
Пропан-2-ол	11,2	–	–
Бутан-2-ол	–	78,3	166
Пропан-1-ол	4 216	2 736	4 029
2-метилпропан-1-ол	454	17 829	443
Бутан-1-ол	42	23,0	39,7
2-метилбутан-1-ол			365
3-метилбутан-1-ол	1 309	14 400	1 245

Максимальная величина расширенной относительной неопределенности массовой концентрации исследуемых летучих компонентов не превосходит 11 % ($P = 0,95, k = 2$) [14].

Таблица 2. Результаты определения характеристик образцов спиртосодержащих продуктов

Table 2. Results of determining the characteristics of samples of alcohol-containing products

Характеристика	Образец		
	Ракия	КГиПП	Сливовица
Плотность образца, мг/л	948 060	838 550	939 560
Объемное содержание этанола по ГОСТ 3639 [2], %	40,0 ± 0,1	87,0 ± 0,1	45,0 ± 0,1
Объемное содержание этанола, рассчитанное по предложенному методу, %	39,17 ± 0,2	83,85 ± 0,2	44,15 ± 0,2
Абсолютная разность, %	0,83	3,15	0,85

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований показывает, что учет концентраций летучих компонентов в ряде алкогольной и спиртосодержащей продукции приводит к значимым смещениям установленных величин объемного содержания этилового спирта по сравнению с величинами, рассчитанными непосредственно по водно-спиртовым таблицам. Как следствие, для определения объемного содержания этилового спирта в алкогольной и спиртосодержащей продукции с заявленным в ГОСТ 3639 [2] пределом погрешности измерения в 0,1 % объемных необходимо учитывать концентрации летучих компонентов испытуемого образца.

Заключение. Предложенный метод определения объемного содержания этилового спирта в алкогольной и спиртосодержащей продукции на основе измеренной величины плотности испытуемого образца и хроматографических данных количественного содержания летучих компонентов позволяет обеспечить достоверное определение объемного содержания этилового спирта [16]. Результаты выполненных исследований могут быть использованы при актуализации государственных, межгосударственных и международных стандартов по контролю качества и безопасности алкогольной и спиртосодержащей продукции.

Список использованных источников

1. Commission Regulation (EC) № 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Official Journal. – 2000. – L 333. – Mode of access: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj>. – Date of access: 01.02.2023.
2. Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта: ГОСТ 3639-79. – Введ. 01.01.1982. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 12 с.
3. Максимова, М. И. Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах / М. И. Максимова. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 144 с.
4. International alcoholometric tables [Electronic resource]. – Mode of access: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r022-e75.pdf. – Date of access: 01.02.2023.
5. Бренди фруктовые. Общие технические условия: СТБ 2368-2014. – Введ. 01.01.2015. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2014. – 12 с.
6. Спирт-сырец этиловый из пищевого сырья. Технические условия: СТБ 1952-2009. – Введ. 01.09.2009. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2009. – 12 с.
7. Водки фруктовые. Общие технические условия: СТБ 2369-2014. – Введ. 01.01.2015. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2014. – 16 с.
8. Коньяки. Общие технические условия: СТБ 1386-2013. – Введ. 01.04.2014. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. – 16 с.
9. Кальвадос белорусский. Общие технические условия: СТБ 2138-2011. – Введ. 01.05.2016. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2011. – 16 с.
10. Дистиллят винный. Технические условия: ГОСТ 31493-2012. – Введ. 01.01.2015. – М.: Стандартинформ, 2013. – 12 с.
11. Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the Definition, Description, Presentation, Labelling and the Protection of Geographical Indications of Spirit Drinks and Repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89 [Electronic resource] // Official Journal of the European Union. – 2008. – L 39/16. – Mode of access: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj). – Date of access: 01.02.2023.
12. Метод определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта: результаты межлабораторных испытаний / С. В. Черепица [и др.] // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. – 2020. – № 1. – С. 74–87. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-74-87>

13. Совершенствование контроля качества и безопасности алкогольной и спиртосодержащей продукции / С. В. Черепица [и др.] // Контроль качества продукции. – 2021. – № 11. – С. 41–46.
14. Инновационный метод определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции / Л. Н. Соболенко [и др.] // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2022. – Т. 15, № 4. – С. 88–99. [https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-4\(58\)-88-99](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-4(58)-88-99)
15. Винодельческая продукция и винодельческое сырье. Метод определения объемной доли этилового спирта: СТБ 1929-2009 (ГОСТ Р 51653-2000). – Введ. 01.07.2009. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2009. – 14 с.
16. Корректное определение объемного содержания этилового спирта [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elab.bsu.by/article/747>. – Дата доступа: 01.02.2023.

References

1. Commission Regulation (EC) № 2870/2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks. *Official Journal*, 2000, L 333. Available at: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (accessed 1 February 2023).
2. State Standard 3639-79. *Water-alcohol solutions. Methods for determining the concentration of ethyl alcohol*. Moscow, ИПК Standards Publishing House, 2004. 12 p. (in Russian).
3. Maksimova M. I. *Tables for determining the volume and content of ethyl alcohol in water-alcohol solutions*. Moscow, ИПК Standards Publishing House, 1999. 144 p. (in Russian).
4. *International alcoholometric tables*. Available at: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r022-e75.pdf (accessed 1 February 2023).
5. STB 2368-2014. *Fruit brandy. General technical conditions*. Minsk, Gosstandart, Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 2014. 12 p. (in Russian).
6. STB 1952-2009. *Raw ethyl alcohol from food raw materials. Technical specifications*. Minsk, Gosstandart, Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 2009. 12 p. (in Russian).
7. STB 2369-2014. *Fruit vodkas. General technical conditions*. Minsk, Gosstandart, Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 2014. 16 p. (in Russian).
8. STB 1386-2013. *Cognacs. General technical conditions*. Minsk, Gosstandart, Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 2013. 16 p. (in Russian).
9. STB 2138-2011. *Belarusian Calvados. General technical conditions*. Minsk, Gosstandart, Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 2011. 16 p. (in Russian).
10. State Standard 31493-2012. *Wine distillate. Technical specifications*. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 12 p. (in Russian).
11. Regulation (EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the Definition, Description, Presentation, Labelling and the Protection of Geographical Indications of Spirit Drinks and Repealing Council Regulation (EEC) No 1576/89. *Official Journal of the European Union*, 2008, L 39/16. Available at: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (accessed 1 February 2023) (in Russian).
12. Charapitsa S. V., Sytova S. N., Korban A. L., Sobolenko L. N., Egorov V. V., Leschev S. M., Cabala R., Yilmaztekin M., Cabaroglu T. Interlaboratory Study of the method for direct determination of volatile compounds in alcoholic products using ethanol as Internal Standard *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Himiya = Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, 2020, vol. 1, pp. 74–87 (in Russian). <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-74-87>
13. Charapitsa S. V., Sytova S. N., Sobolenko L. N., Kolesnov A. Y., Tsimbalaev S. R. Improving quality and safety control of alcoholic and alcohol-containing products. *Kontrol' kachestva produkcii = Production Quality Control*, 2021, № 11, pp. 41–46 (in Russian).
14. Sabalenka L. N., Charapitsa S. V., Sytova S. N., Kavalenka A. N., Zayats M. F., Egorov V. V., Leschev S. M., Melsitava I. V. Innovative method for determining the quantitative content of volatile compounds in alcohol products. *Pishhevaya promyshlennost': nauka i tehnologii = Food industry: science and technology*, 2022, vol. 15, no. 4, pp. 88–99 (in Russian). [https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-4\(58\)-88-99](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-4(58)-88-99)
15. STB 1929-2009 (State Standard P 51653-2000). *Wine products and wine raw materials. Method for determining the volume fraction of ethyl alcohol*. Minsk: Gosstandart: Belarusian state Institute of Standardization and Certification, 2009. 14 p. (in Russian).
16. *Correct determination of the volumetric content of ethyl alcohol*. Available at: <https://elab.bsu.by/article/747> (accessed 2 January 2023) (in Russian).

Информация об авторах

Черепица Сергей Вячеславович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: siarhei.charapitsa@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9657-1948>.

Information about the authors

Charapitsa Siarhei V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor. Leading Researcher. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Babruiskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: siarhei.charapitsa@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-9657-1948>.

Сытова Светлана Николаевна – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s_sytova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2476-9979>

Соболенко Лидия Николаевна – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lidia.sobolenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5066-7194>

Коваленко Антон Николаевич – старший научный сотрудник. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (ул. Бобруйская, 11, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anton@inp.bs.by, <https://orcid.org/0000-0002-0320-2092>

Юшкевич Даниил Вадимович – студент 5-го курса. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yushkevitchdv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3237-6179>

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>

Егоров Владимир Владимирович – доктор химических наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: egorvv@bsu.by, <https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

Лещёв 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>

Sytova Svetlana N. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor. Head of the Laboratory. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Babruiskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s_sytova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2476-9979>

Sobalenka Lidziya N. – Postgraduate Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lidia.sobolenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5066-7194>

Kavalenka Anton N. – Senior Researcher. Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University (11, Babruiskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anton@inp.bs.by, <https://orcid.org/0000-0002-0320-2092>

Yushkevitch Daniil V. – 5th year Student. Belarusian State University, (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yushkevitchdv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3237-6179>

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>

Egorov Vladimir V. – D. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: egorvv@bsu.by, <https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

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>

НАВУКІ АБ ЗЯМЛІ
EARTH SCIENCES

УДК 550.8.05+550.348+551.243.8
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-347-352>

Поступила в редакцию 29.07.2024
Received 29.07.2024

Г. А. Аронов

Центр геофизического мониторинга Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**СОВРЕМЕННАЯ СЕЙСМОГЕОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
СОЛИГОРСКОГО ГОРНОПРОМЫШЛЕННОГО РЕГИОНА**

Аннотация. Рассмотрены особенности проявления современной сейсмотектонической активности на территории Солигорского горнопромышленного региона, построена карта проявления сейсмотектонических процессов за период 1983–2021 гг. Для характеристики проявления современной сейсмогеодинамической активности в регионе применялась комплексная методика, базирующаяся на многолетнем мониторинге сейсмических событий. Установлено, что распределение землетрясений вдоль разломов происходило неоднородно в пространстве и во времени. На основе выполненных исследований был определен сейсмотектонический потенциал сейсмоактивных зон разломов Солигорского горнопромышленного региона.

Ключевые слова: месторождение, мониторинг, сейсмическая станция, землетрясение, магнитуда, энергетический класс, эпицентр, разлом

Для цитирования. Аронов Г. А. Современная сейсмогеодинамическая активность Солигорского горнопромышленного региона / Г. А. Аронов // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 4. – С. 347–352. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-347-352>

G. A. Aronov

Centre of Geophysical Monitoring of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

RECENT SEISMOGEODYNAMIC ACTIVITY WITHIN THE SOLIGORSK MINING REGION

Abstract. Some features of the recent seismotectonic activity manifestation within the Soligorsk mining region are considered. A map showing the seismodynamic events recorded in the Soligorsk mining region within 1983–2021 was created. A comprehensive method based on long-term monitoring of seismic events was used to describe the recent seismogeodynamic activity manifestation in the region. It was established that the earthquake arrangement along the fault lines was non-uniform in space and time. The investigations performed were used to determine the seismotectonic potential of seismically active fault zones in the Soligorsk mining region.

Keywords: deposit, monitoring, seismic station, earthquake, magnitude, energy class, epicenter, fault

For citation. Aronov G. A. Recent seismogeodynamic activity within the Soligorsk mining region. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 347–352 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-347-352>

Введение. В работе рассматриваются типы геоэкологических рисков, не связанных непосредственно с конкретными условиями разработки Солигорского месторождения калийных солей, а обусловленных фактом сейсмогеодинамической активности Солигорского горнопромышленного региона. Эти риски вызываются активизацией разломов на территории разработки месторождения вследствие изменения напряжений в горизонтах, подверженных воздействию природных тектонических сил. Пространственное развитие геодинамического процесса, связанного с сейсмичностью, выходит за пределы шахтных полей, охватывая и области, примыкающие к району непосредственных горных работ. Сейсмогеодинамическая активность определяется геометрией разломов в регионе и характером региональных тектонических напряжений. При этом выявляются закономерности взаимосвязи сейсмичности и напряжений в региональных разломах [1, 2]. Это особенно важно для прогноза геоэкологических рисков в районах планируемых шахтных работ.

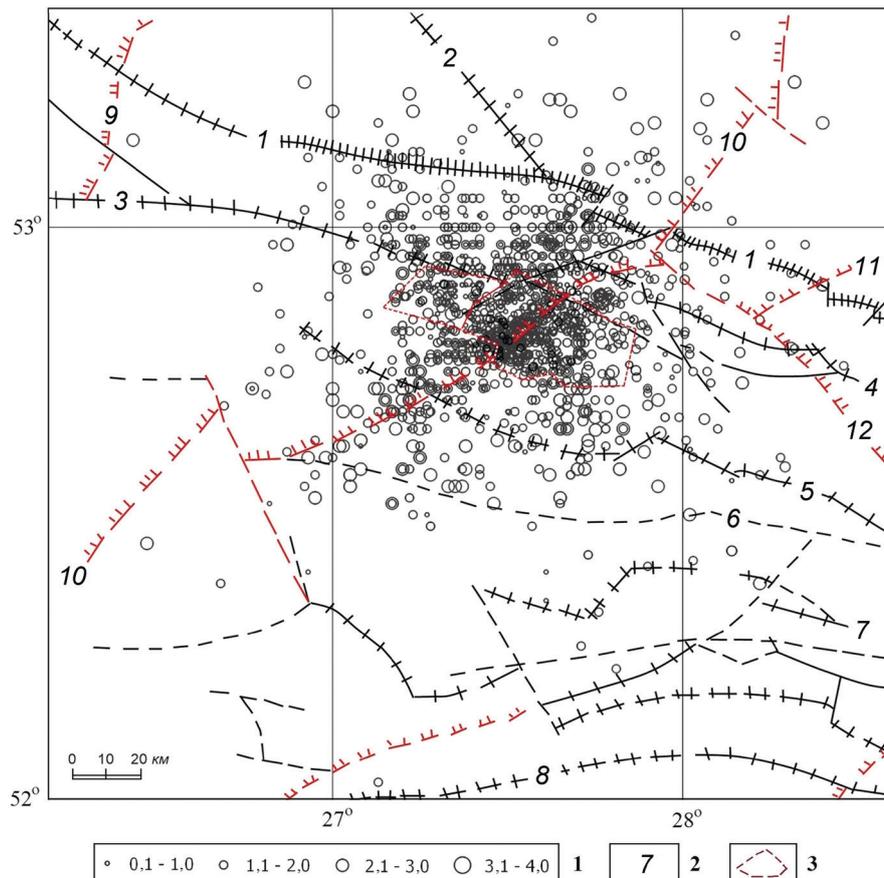
Исследование пространственного развития геодинамического процесса в виде проявления сейсмической активности, как правило, служит для оценки и прогноза степени сейсмической опасности в регионе. Для этой цели организуется регулярный мониторинг сейсмической обстановки. Риск возникновения индуцированной сейсмичности связан с активизацией разломов в горнопромышленном регионе, где вследствие разработки месторождения осадочных руд происходят изменения тектонических напряжений в подземных горизонтах [3, 4].

Материалы и методы исследования. Для характеристики проявления современной сейсмогеодинамической активности в регионе применялась комплексная методика, базирующаяся на мониторинге сейсмических событий. В настоящее время в Солигорском горнопромышленном регионе непрерывные наблюдения проводятся на восьми сейсмических станциях: Волоты (код VOL), Тесово (TES), Устронь (UST), Чижовка (CHJ), Копачевичи (KAP), Новый луг (NVL), Махновичи (MAH), Листопадовичи (LST). В ходе многолетних наблюдений и обработки сейсмических данных были получены инструментальные записи местных землетрясений, установлены их кинематические и динамические параметры, составлены соответствующие бюллетени и каталоги, идентифицированы сейсмогенерирующие структуры (зоны разломов) и определены параметры пространственно-временного проявления сейсмичности в сейсмоактивных зонах разломов. Эти исследования базировались на комплексном изучении современной геодинамики и сейсотектоники в регионе. Анализировались также опубликованные и фондовые источники, описывающие основные характеристики разломов [5–7]. Сделаны выборки землетрясений, приуроченных к сейсмогенным разломам, и составлены карты эпицентров землетрясений в пределах площади сейсмоактивных зон разломов за период 1983–2021 гг. Выполнено пространственно-временное распределение эпицентров землетрясений по годам в проекции на долготу. Установлено, что распределение землетрясений вдоль разломов происходило неоднородно в пространстве и во времени. Выделение периодов проявления сейсмичности в разломах проводилось по двум критериям: на основе анализа активности сейсмичности и по изменению пространственного расположения эпицентров землетрясений вдоль площади сейсмоактивной зоны разлома. На основе построения фокальных групповых механизмов очагов землетрясений сейсмоактивных зон разломов рассчитаны их сейсмодислокации [8, 9]. В результате были выполнены расчеты прогнозной оценки сейсотектонической активности (является обязательным элементом для выявления особенностей проявления сейсотектонических процессов) сейсмогенерирующих зон разломов.

Результаты и их обсуждение. Первым значительным проявлением геодинамической активизации недр на территории Старобинского месторождения калийных солей стало землетрясение 10 мая 1978 г., которое имело ощутимый эффект на поверхности с эпицентром в д. Кулаки Солигорского р-на. С 1983 г. (начало непрерывных наблюдений) по 2021 г. зарегистрировано и обработано 1 571 сейсмическое событие (определены кинематические и динамические параметры) в Солигорском горнопромышленном регионе с энергетическим классом $K = 4,1–9,5$ или в единицах локальной магнитуды $M = 0,1–3,1$. Многолетние наблюдения показали, что эпицентры сейсмических событий регистрируются как на территории шахтных полей, так и за их пределами [3, 4]. Сейсмические события, происходящие в Солигорском горнопромышленном регионе, относятся к индуцированной сейсмичности и являются следствием естественных деформационных процессов. Они также несут важную информацию о пространственном расположении активно деформирующихся областей горного массива Солигорского горнопромышленного региона.

На основе экспериментальных данных записей сейсмических событий и каталогов землетрясений составлена карта проявления сейсотектонических процессов в Солигорском горнопромышленном регионе за период с 1983 по 2021 г.

Сопоставление распределения эпицентров землетрясений с разломной тектоникой региона показывает, что многие разломы сейсмоактивные. Наблюдается приуроченность землетрясений к следующим разломам: Стоходско-Могилевский, Кричевский, Выжевско-Минский (северо-восточное простирание) и Северо-Припятский, Ляховичский, Речицкий, Червонослободско-Малодушенский, Копаткевичский, Шестовичский, Сколодинский (субширотное простирание). Для остальной части землетрясений не установлена их приуроченность к разломным зонам [3, 4]. Проведен анализ пространственно-временной активности сейсмогенных разломов в пределах



Карта проявления сейсмотектонических процессов в Солигорском горнопромышленном регионе за период 1983–2021 гг.: **1** – магнитуда землетрясения; **2** – разломы (**1** – Северо-Припятский, **2** – Налибокский, **3** – Ляховичский, **4** – Речицкий, **5** – Червонослободско-Малодушинский, **6** – Копаткевичский, **7** – Шестовичский, **8** – Сколодинский, **9** – Выжевско-Минский, **10** – Стоходско-Могилевский, **11** – Кричевский, **12** – Чечерский); **3** – граница шахтных полей Солигорского горнопромышленного региона

Map of the seismotectonic processes manifested in the Soligorsk mining region within 1983–2021: **1** – earthquake magnitude; **2** – faults (**1** – North Pripyatsky, **2** – Naliboksky, **3** – Lyakhovichsky, **4** – Rechitsa, **5** – Chervonoslobodsko-Malodushinsky, **6** – Kopatkevichsky, **7** – Shestovichsky, **8** – Skolodinsky, **9** – Vyzhevsko-Minsky, **10** – Stokhodsko-Mogilevsky, **11** – Krichevsky, **12** – Chechersky); **3** – border of the mine fields of the Soligorsk mining region

Солигорского горнопромышленного региона, который позволил выделить по площади сейсмоактивные зоны и определить их сейсмотектонический потенциал. Выполнено построение групповых фокальных механизмов очагов землетрясений и рассчитаны их сейсмодислокации. Сейсмотектонические деформации той или иной области разлома определялись совокупностью смещений и рассматривались в качестве составной части общих тектонических деформаций [10]. Тип сейсмодислокаций по разломам основывался на типах смещений и соответствующим им стереограммам фокальных механизмов очагов землетрясений [8]. Для определения типа сейсмодислокации полученного фокального группового механизма очагов землетрясений использовалась система классификации ориентировок [9].

На основе выполненных исследований был определен сейсмотектонический потенциал сейсмоактивных зон разломов Солигорского горнопромышленного региона.

Сейсмотектонический потенциал активной зоны Северо-Припятского суперрегионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 100 землетрясений в диапазоне энергетических классов $K = 5,1–9,5$ (магнитуда $M = 0,6–3,1$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 8,4902 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Северо-Припятскому суперрегиональному разлому находятся в пределах $52,882–53,169^\circ$ северной широты и $26,930^\circ–28,400^\circ$ восточной долготы. Вся зона является сейсмоактивной, землетрясения проявляются как в центральной, так и в ее восточной и западной частях. В Северо-Припятском супер-

региональном разломе наиболее активным по количеству землетрясений (25) был период с 1999 по 2004 г., а по величине выделившейся суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 5,3658 \cdot 10^9$ Дж) – период 1983–1987 гг. Наиболее сильное землетрясение, приуроченное к этому разлому, зарегистрировано 17 октября 1985 г. в восточной части зоны разлома с параметрами ($K = 9,5$, $M = 3,1$, $E = 3,1623 \cdot 10^9$ Дж). Сейсмодислокации по разлому – сбросо-сдвиги.

Сеймотектонический потенциал активной зоны Налибокского регионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано три землетрясения в диапазоне энергетических классов $K = 5,9$ – $8,4$ (магнитуда $M = 1,0$ – $2,4$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 0,4105 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Налибокскому разлому находятся в пределах $53,150$ – $53,205^\circ$ северной широты и $27,501$ – $27,580^\circ$ восточной долготы. Эта зона разлома является сейсмоактивной, землетрясения проявляются в центральной, восточной и западной частях. Анализ развития сейсмического процесса в Налибокском региональном разломе показал, что наибольшая сейсмическая активность проявилась в 1995 г., когда произошло два землетрясения с величиной выделившейся суммарной сейсмической энергии $\Sigma E = 0,4097 \cdot 10^9$ Дж. Наиболее сильное землетрясение, приуроченное к этому разлому, зарегистрировано 6 августа 1995 г. в восточной части зоны разлома ($K = 8,4$, $M = 2,4$, $E = 0,2512 \cdot 10^9$ Дж).

Сеймотектонический потенциал активной зоны Ляховичского регионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 381 землетрясение в диапазоне энергетических классов $K = 4,2$ – $9,2$ (магнитуда $M = 0,1$ – $2,9$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 7,8225 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Ляховичскому региональному разлому находятся в пределах $52,738$ – $53,037^\circ$ северной широты и $26,830$ – $28,034^\circ$ восточной долготы. Вся зона разлома является сейсмоактивной, землетрясения проявляются как в центральной, так и в ее восточной и западной частях. Сейсмическая активизация проявляется периодически. Для Ляховичского регионального разлома наиболее активным по количеству землетрясений (169) и наибольшей величине выделившейся суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 4,5929 \cdot 10^9$ Дж) был период 2012–2021 гг. Наиболее сильное землетрясение, приуроченное к этому разлому, зарегистрировано 3 сентября 2021 г. в восточной части ($K = 9,2$, $M = 2,9$, $E = 1,4454 \cdot 10^9$ Дж). Сейсмодислокации по разлому – сбросы.

Сеймотектонический потенциал активной зоны Речицкого регионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 90 землетрясений в диапазоне энергетических классов землетрясений с $K = 4,8$ – $8,8$ (магнитуда $M = 0,4$ – $2,7$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 2,3194 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Речицкому региональному разлому находятся в пределах $52,758$ – $52,980^\circ$ северной широты и $27,520$ – $28,460^\circ$ восточной долготы. Вся зона разлома является сейсмоактивной, землетрясения в основном проявляются в западной части. Только в 2010–2012 гг. землетрясения происходили в восточной части анализируемой зоны. Для Речицкого регионального разлома наиболее активным по количеству землетрясений (45) был период 1997–2009 гг., а наибольшая величина суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 1,0847 \cdot 10^9$ Дж) выделилась в период 2013–2021 гг. Самое сильное землетрясение, приуроченное к этому разлому, зарегистрировано 18 ноября 2014 г. в западной части ($K = 8,8$, $M = 2,7$, $E = 0,6310 \cdot 10^9$ Дж). Сейсмодислокации по разлому – сбросо-сдвиги.

Сеймотектонический потенциал активной зоны Червонослободско-Малодушинского регионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 130 землетрясений в диапазоне энергетических классов землетрясений $K = 4,8$ – $8,6$ (магнитуда $M = 0,4$ – $2,5$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 8,8824 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Червонослободско-Малодушинскому региональному разлому находятся в пределах $52,563$ – $52,845^\circ$ северной широты и $26,846$ – $28,293^\circ$ восточной долготы. Вся зона разлома является сейсмоактивной, землетрясения проявляются в центральной, восточной и западной частях. Для Червонослободско-Малодушинского регионального разлома наиболее активным по количеству землетрясений (79) и наибольшей величине выделившейся суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 6,5842 \cdot 10^9$ Дж) был период 1983–2004 гг. Наиболее сильное землетрясение, приуроченное к этому разлому, зарегистрировано 12 сентября 2021 г. в восточной части разлома ($K = 8,6$, $M = 2,5$, $E = 0,3802 \cdot 10^9$ Дж). Сейсмодислокации по разлому – сбросо-сдвиги.

Сеймотектонический потенциал активной зоны Копаткевичского локального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 37 землетрясений в диапазоне энергетических

классов землетрясений $K = 6,0–8,5$ (магнитуда $M = 1,1–2,5$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 5,2701 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Копаткевичскому локальному разлому находятся в пределах $52,480–52,630^\circ$ северной широты и $26,930–28,020^\circ$ восточной долготы. Вся зона разлома является сейсмоактивной. Землетрясения в основном происходили в западной части зоны. Для Копаткевичского локального разлома наиболее активным по количеству землетрясений (26) и наибольшей величине выделившейся суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 4,1610 \cdot 10^9$ Дж) был период 1990–2003 гг. Самые сильные землетрясения, приуроченные к этому разлому, зарегистрированы в западной (16 апреля 1986 г., 5 ноября 1989 г., 1 марта 1994 г.), центральной (28 апреля 1990 г., 2 октября 1993 г., 24 ноября 1995 г.) и восточной (8 мая 1993 г.) частях ($K = 8,5$, $M = 2,5$, $E = 0,3162 \cdot 10^9$ Дж). Сейсмодислокации по разлому – сбросо-сдвиги.

Сейсмотектонический потенциал активной зоны Шестовичского регионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 7 землетрясений в диапазоне энергетических классов землетрясений $K = 5,0–8,5$ (магнитуда $M = 0,5–2,5$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 0,6276 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Шестовичскому региональному разлому находятся в пределах $52,232–52,437^\circ$ северной широты и $27,614–28,220^\circ$ восточной долготы. Исследуемая зона разлома является сейсмоактивной, землетрясения проявляются как в центральной, так в ее восточной и западной частях. Для Шестовичского регионального разлома наиболее активным по количеству землетрясений (6) и наибольшей величине выделившейся суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 0,3114 \cdot 10^9$ Дж) был период 2010–2017 гг. Наиболее сильное землетрясение зарегистрировано 23 марта 1992 г. в восточной части ($K = 8,5$, $M = 2,5$, $E = 0,3162 \cdot 10^9$ Дж).

Сейсмотектонический потенциал активной зоны Стоходско-Могилевского суперрегионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 361 землетрясение в диапазоне энергетических классов землетрясений $K = 4,4–9,0$ (магнитуда $M = 0,2–2,8$) с суммарной величиной выделившейся сейсмической энергии $\Sigma E = 9,3275 \cdot 10^9$ Дж. Зарегистрированные землетрясения по Стоходско-Могилевскому разлому находятся в пределах $52,610–53,250^\circ$ северной широты и $26,690–28,320^\circ$ восточной долготы. Вся зона является сейсмоактивной, землетрясения проявляются в центральной, восточной и западной частях. Для Стоходско-Могилевского разлома наиболее активным по количеству землетрясений (216) и наибольшей величине выделившейся суммарной сейсмической энергии ($\Sigma E = 4,0862 \cdot 10^9$ Дж) был период 2013–2021 гг. Наиболее сильное землетрясение зарегистрировано 1 декабря 1983 г. в восточной части ($K = 9,0$, $M = 2,8$, $E = 1,0000 \cdot 10^9$ Дж). Сейсмодислокации по разлому – сбросо-сдвиги.

Сейсмотектонический потенциал активной зоны Сколодинского регионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 1 землетрясение, которое произошло 3 февраля 1990 г. с энергетическим классом $K = 6,8$, магнитудой $M = 1,6$ и выделившейся энергией $E = 0,0063 \cdot 10^9$ Дж в западной части разлома. Сколодинский региональный разлом в изучаемом регионе находится в пределах $26,900–28,400^\circ$ восточной долготы. Координаты эпицентра зарегистрированного землетрясения составляют $52,030^\circ$ северной широты и $27,130^\circ$ восточной долготы. Сколодинский региональный разлом является сейсмогенным, но с очень слабым проявлением сейсмической активности. Однако через 30 лет в восточной части разлома 6 мая 2024 г. произошло землетрясение ($K = 7,8$, $M = 2,1$, $E = 0,0661 \cdot 10^9$ Дж).

Сейсмотектонический потенциал активной зоны Выжевско-Минского суперрегионального разлома. Всего за период 1983–2021 гг. зарегистрировано 1 землетрясение, которое произошло 22 августа 1989 г. с энергетическим классом $K = 8,0$, магнитудой $M = 2,2$ и выделившейся энергией $E = 0,1000 \cdot 10^9$ Дж в северо-восточной части. Выжевско-Минский разлом в изучаемом регионе находится в пределах $26,000–26,500^\circ$ восточной долготы. Координаты эпицентра зарегистрированного землетрясения составляют $53,150^\circ$ северной широты и $26,430^\circ$ восточной долготы. Выжевско-Минский суперрегиональный разлом является сейсмогенным, но с очень слабой сейсмической активностью.

Заключение. По результатам анализа сейсмотектонического потенциала активных зон сейсмогенных разломов в Солигорском горнопромышленном регионе определена их сейсмотектоническая активность. Наиболее активным по количеству произошедших землетрясений (381) является Ляховичский региональный разлом. Наибольшая суммарная величина сейсмической

энергии $\Sigma E = 9,3275 \cdot 10^9$ Дж выделилась в Стоходско-Могилевском суперрегиональном разломе. Наиболее сильное землетрясение зарегистрировано 17 октября 1985 г. с энергетическим классом $K = 9,5$ (магнитуа $M = 3,1$) и выделившейся сейсмической энергией $E = 3,1623 \cdot 10^9$ Дж в Северо-Припятском суперрегиональном разломе. Таким образом, можно сделать вывод, что определяющим фактором для сеймотектонического потенциала активной зоны разлома является не только количество зарегистрированных сейсмических событий, но и величина сейсмической энергии, выделившейся в сейсмоактивной зоне разлома.

Список использованных источников

1. Аронов, Г. А. Тектонические разрывные нарушения и сейсмическая активность в районе Старобинского месторождения калийных солей / Г. А. Аронов // Проблемы тектоники континентов и океанов: материалы LI Тектон. совещ. – М.: ГЕОС, 2019. – Т. 1. – С. 22–26.
2. Аронов, Г. А. Сеймотектонические исследования в районе Старобинского месторождения калийных солей / Г. А. Аронов // Закономерности трансформации экологических функций геосфер крупных горнопромышленных регионов: материалы I Междунар. науч.-практ. конф. / отв. ред. И. И. Косинова, А. И. Павловский, В. И. Попов. – Воронеж: Истоки, 2020. – С. 106–110.
3. Аронов, А. Г. Мониторинг индуцированной сейсмичности в районе Старобинского месторождения калийных солей в Беларуси / А. Г. Аронов, Г. А. Аронов // Вестн. Нац. ядерного центра Респ. Казахстан. – 2018. – Вып. 2. – С. 129–134. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-2-129-134>
4. Аронов, Г. А. Особенности пространственно-временной сейсмической активности в Солигорском горнопромышленном регионе / Г. А. Аронов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 2. – С. 216–222. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-216-222>
5. Геология Беларуси / А. С. Махнач [и др.]. – Минск, 2001. – 815 с.
6. Месторождения калийных солей Беларуси: геология и рациональное недропользование / Э. А. Высоцкий [и др.]. – Минск: Изд-во БГУ, 2003. – 264 с.
7. Разломы земной коры Беларуси / Р. Е. Айзберг [и др.]. – Минск: Красико-Принт, 2007. – 372 с.
8. Введенская А. В. Исследование напряжений и разрывов в очагах землетрясений при помощи теории дислокаций / А. В. Введенская. – М.: Наука, 1969. – 135 с.
9. Frohlich, C. Triangle diagrams: Ternary graphs to display similarity and diversity of earthquake focal mechanisms / C. Frohlich // Phys. Planetary interiors. – 1992. – Т. 75, № 1–3. – P. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(92\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0031-9201(92)90130-N).
10. Аронов, Г. А. Динамика миграции зон группирования эпицентров землетрясений в северо-западной части Припятского прогиба / Г. А. Аронов // Анализ, прогноз и управление природными рисками с учетом глобального изменения климата – ГЕОРИСК-2018: материалы X Междунар. науч.-практ. конф.: в 2 т. – М., 2018. – Т. 1. – С. 262–267.

References

1. Aronov G. A. Tektonicheskie razryvnye narusheniya i sejsmicheskaja aktivnost' v rajone Starobinskogo mestorozhdenija kalijnyh solej [Tectonic rupture dislocations and seismic activity in the region of the Starobin potassium salt deposit]. *Problemy tektoniki kontinentov i okeanov: materialy LI Tektonicheskogo soveshhanija* [Proc. LI Tectonic Conference "Problems of Tectonics of the Continents and Oceans"], Moscow, GEOS Publ., 2019, vol. 1, pp. 22–26 (in Russian).
2. Aronov G. A. Sejsmotektonicheskie issledovanija v rajone Starobinskogo mestorozhdenija kalijnyh solej [Seismotectonic investigations in the region of the Starobin potassium salt deposit]. *Zakonomernosti transformatsii ekologicheskikh funktsii geosfer krupnyh gornopromyshlennykh regionov: materialy I Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Proc. I International Scientific and Practical Conference "Patterns of Transformation of the Geosphere Ecological Functions of Large Mining Regions"], Voronezh, Istoki Publ., 2020, pp. 106–110 (in Russian).
3. Aronov A. G., Aronov G. A. Induced seismicity monitoring in the region of the Starobin potassium salt deposit in Belarus. *Vestnik Natsional'nogo yadernogo tsentra Respubliki Kazahstan = Newsletters of the National Nuclear Centre of the Republic of Kazakhstan*, 2018, iss. 2, pp. 129–134 (in Russian). <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2018-2-129-134>
4. Aronov G. A. Some peculiarities of the space – time distribution of the seismic activity within the Soligorsk mining region. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 2, pp. 216–222 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-2-216-222>
5. Makhnach A. S., Garetsky R. G., Matveyev A. V. et al. *Geology of Belarus*. Minsk, Institute of Geological Sciences of the NAS of Belarus, 2001, 815 p. (in Russian).
6. Vysotsky E. A., Gubin V. N., Smychnik A. D., Shemet S. F., Yashin I. A. *Potassium salt deposits of Belarus: geology and efficient management of mineral resources*. Minsk, BGU Publ., 2003, 264 p. (in Russian)
7. Aizberg R. Ye., Garetsky R. G., Karabanov A. K. et al. [Faults of the Earth's crust of Belarus] Minsk, Krasiko-Print Publ., 2007, 372 p. (in Russian)
8. Vvedenskaya A.V. *Investigation of stresses and ruptures in earthquake foci using dislocation theory*. Moscow: Nauka Publ., 1969, 135 p. (in Russian)
9. Frohlich C. Triangle diagrams: Ternary graphs to display similarity and diversity of earthquake focal mechanisms. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, 1992, vol.75, no. 1–3, pp. 193–198. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(92\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0031-9201(92)90130-N)
10. Aronov G. A. Dinamika migratsii zon gruppirovaniya epitsentrov zemletryaseniy v severo-zapadnoi chasti Pripyatskogo progiba [Dynamics of migration of the earthquake epicenter grouping zones in the northwestern part of the Pripyat Trough]. *Materialy X Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii "GEORISK-2018"*, v 2 t. [Proc. X Int. Conf. "GEORISK-2018", in 2 vol.]. Moscow, RUDN University, 2018, vol. 1, pp. 262–267. (in Russian)

Информация об авторе

Аронов Геннадий Аркадьевич – директор. Центр геофизического мониторинга НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 1/3, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: aronovg@tut.by

Information about the author

Aronov Gennady A. – Director. Centre of Geophysical Monitoring of the National Academy of Sciences of Belarus (1/3, Academician Kuprevich Str., 220084. Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aronovg@tut.by