

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2019

№ 14

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет
2019

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.
В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **Таран О.П.** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Института химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

И.А. Курзина – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск).
Уго Барди (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).
Л.К. Алтунина (Томский государственный университет, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глэзер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полешук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

Адрес издателя и редакции: 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, Химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 19.11.2019 г. Формат 70х108^{1/16}. Усл. печ. л. 6,3. Тираж 50 экз. Заказ № 4100.

Цена свободная. Дата выхода в свет 26.11.2019 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

G.A. Voronova – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchayak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

I.A. Kurzina – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk)

Bardi Ugo (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland);

Julia Kzyshkowska (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

L.K. Altunina (Tomsk State University, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara);

A.M. Glezer (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow);

V.K. Ivanov (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow);

N.P. Kalashnikov (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **N.A. Kolkakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

E.A. Krasnov (Siberian State Medical University, Tomsk);

A.I. Nokolayev (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

O.H. Poleshchuk (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk);

Y.G. Slizhov (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk);

Publisher and editorial address: 634050, Tomsk Region, Tomsk, ul. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 19.11.2019. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 6,3. Circulation – 50 copies. Order N 4100.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)- 52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Кускова И.С., Обухова А.В., Петрова Е.В., Омельченко М.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в биологических объектах	6
Бабенков Д.Е., Кускова И.С., Обухова А.В., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Рабцевич Е.С. Атомно-эмиссионный спектральный анализ объектов растительного и животного происхождения	26
Сотникова Ю.С., Патрушев Ю.В. Монолитные колонки для ВЭЖХ с сорбентом на основе 1-винил-2-пирролидона	40
Пак А.А., Сухорукова Р.Н., Николаев А.И. Повышение энергоэффективности ограждающих конструкций зданий и контроль качества строительных материалов и изделий	53
Еремина А.О., Рудковский А.В., Соболев А.А., Таран О.П., Чесноков Н.В. Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов	65

CONTENTS

Otmakhov V.I., Sarkisov Yu.S., Pavlova A.N., Kuskova I.S., Obukhova A.V., Petrova E.V., Omelchenko M.V. Periodic dependencies of distribution of chemical elements in biological objects	6
Babenkov D.E., Kuskova I.S., Obukhova A.V., Otmakhov V.I., Petrova E.V., Rabtsevich E.S. Atomic emission spectral analysis of plant and animal objects	26
Sotnikova Yu.V., Patrushev Yu.V. Monolithic columns for HPLC with sorbent based on 1-vinyl-2-pyrrolidone	40
Pak A.A., Sukhorukova R.N., Nikolaev A.I. Enhancement of energy efficiency of enclosure for the arctic and quality control of construction materials and products	53
Eremina A.O., Rudkovskiy A.V., Sobolev A.A., Taran O.P., Chesnokov N.V. Porous carbon materials from <i>Larix Sibirica</i> wastes and <i>Abies Sibirica</i> bark in the sorption of organic pollutants from aqueous solutions	65

УДК 577.1

DOI: 10.17223/24135542/14/1

**В.И. Отмахов¹, Ю.С. Саркисов², А.Н. Павлова², И.С. Кускова¹,
А.В. Обухова¹, Е.В. Петрова¹, М.В. Омельченко¹**

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет
(г. Томск, Россия)*

Периодические зависимости распределения химических элементов в биологических объектах

Использование Периодического закона в различных сферах науки и техники находит все более широкое применение. Особый интерес вызывает построение периодических зависимостей изменения тех или иных параметров исследуемых систем с возрастанием порядкового номера элемента, определяющего их устройство и организацию, а также прогнозирование на этой основе их свойств и поведения при взаимодействии с другими системами. Установление периодических закономерностей распределения химических элементов в живых организмах является актуальной задачей современной биологической науки. Объектами исследования, как правило, являются кровь, моча, слюна, зубной дентин, костная ткань и т.д. В наших работах ранее показано, что наиболее доступным и эффективным объектом анализа могут служить волосы человека, волосяной покров животных и наземная часть растений. Учитывая природу происхождения, специфические условия обитания, разнообразие рациона питания и особенности жизнедеятельности организмов, содержание и распределение химических элементов в них, по-видимому, будут носить строго индивидуальный характер. В этой связи в настоящей работе авторы ограничились изучением представителей фауны и флоры Сибирского региона и прилегающих к нему районов. Исследования проводились в аккредитованной Лаборатории мониторинга окружающей среды, входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИИ ТГУ. Для проведения анализов использован спектрометр «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС). Установлены новые закономерности распределения химических элементов в биологических системах антагонистического типа. На этой основе удалось не только прогнозировать свойства исследуемых биологических систем, но и выдвинуть предложения для оптимизации их функционирования с целью повышения адаптационных характеристик населения к переменным факторам окружающей среды. Показано, что периодические закономерности живого мира Сибири в целом носят однотипный характер, что подчеркивает единую генетическую природу происхождения биологических объектов и особенности среды обитания.

Ключевые слова: *Периодический закон, биогенные элементы, волосы человека, волосяной покров животных, поверхностный слой растений, плазменно-дуговой анализ, зольный остаток, среда обитания.*

Введение

В феврале 2019 г. исполнилось 185 лет со дня рождения великого русского ученого Дмитрия Ивановича Менделеева и 150 лет со дня открытия им Периодического закона. В возрасте 35 лет он предложил систематику химических элементов, которая прославила его имя в веках. Периодический закон не только стал ключом к познанию тайн атома, но и открыл принципиально новые возможности для прогнозирования свойств материалов самого различного функционального назначения. На основе предложенной систематики химических элементов удалось прогнозировать свойства как отдельных атомов, так и более сложных технических и биологических структур, включая живые организмы. Периодические зависимости находят все более широкое применение в самых различных областях фундаментальных и прикладных наук, включая и строительное материаловедение. На их основе удастся предсказывать характер изменения прочности структур твердения многих вяжущих веществ.

Безусловно, установление новых закономерностей распределения химических элементов в живых организмах имеет наивысшую актуальность, так как позволяет расширять представления об их роли в жизнедеятельности как отдельных биологических объектов, так и био- и экосистем местного, регионального и планетарного масштабов.

Цель настоящей работы – установление закономерностей изменения периодических зависимостей распределения химических элементов в живых организмах человека и представителей фауны и флоры Томской области, а также Сибирского и прилегающих к нему регионов.

Материалы и методы исследования

В настоящее время существуют различные способы обнаружения химических элементов и их распределения в живых организмах [1, 2]. В аккредитованной Лаборатории мониторинга окружающей среды (аттестат аккредитации RA.RU.21BO08 от 16.11.2017), входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИ ТГУ, разработан способ определения элементного состава биологических объектов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии путем исследования их зольных остатков [3]. Для проведения анализов использован спектрометр «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) в комплексе с полихроматором «Роуланда» и генератором «Везувий-3» [4–7]. Данный спектральный комплекс зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений под № 33011-06 и проходит ежегодную поверку (свидетельство о поверке № 55586/203 от 07.11.2018 г., действительно до 07.11.2019 г.). Рабочий спектральный диапазон от 160 до 1100 нм, с пределами спектрального разрешения от 0,005 до 0,3 нм, диапазоном определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов от 10^{-7} до 100%, пределом допускаемого значения среднего квадратического

отклонения результатов определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 10% и пределом допускаемого значения систематической погрешности определения массовой концентрации элементов состава веществ и материалов не более 20%.

При выполнении измерений использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37; ГСО 8487–2003) со сроком действия 60 лет [8]. Для измерений массовой концентрации элементов в золе проб волос человека и шерсти животных методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра концентрат пробы подготавливали следующим образом: навеску исследуемой пробы волос или шерсти животных массой 1,0000–5,0000 г, взвешенную до четвертого знака, озолляли в муфельной печи при температуре 400–450 °С в течение 2–3 ч, пока остатки проб не приобретали серый либо белый цвет. Чашку с зольным остатком охлаждали до температуры окружающей среды и взвешивали на аналитических весах. Затем полученный анализ тщательно растирали в агатовой ступке в присутствии нескольких капель этилового спирта в течение 20–30 мин агатовым пестиком до однородной порошкообразной смеси и разбавляли графитовым порошком в 10 и 100 раз последовательно. Для анализа основных элементов использовали разбавление 1:100, для анализа примесей – 1:10. В результате проведенных исследований установлено, что полное озоление объектов растительного и животного происхождения достигается при более высокой температуре – 450–500 °С. Разбавление зольного остатка графитовым порошком проводилось аналогично пробоподготовке волосяного покрова человека и животных [9–13].

Для регистрации спектров с помощью МАЭС использовали условия, обеспечивающие наибольшую чувствительность определений: сила тока 13 А; ширина щели 30 мкм; расстояние между электродами 0,003 м; диафрагма 0,005 м; накоплений –160; длительность накоплений –125 мс; полная экспозиция при регистрации спектров анализируемых проб и контрольных образцов 20 с. Для построения калибровочных графиков использовали стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37; ГСО 8487–2003). По градуировочным графикам, построенным с помощью стандартных образцов в координатах ($\lg I - \lg C$), экспериментально находили массовую концентрацию (мкг/г) определяемых элементов в трех холостых пробах ($C_{\text{хол}}$, мкг/г), а также в трех концентратах проб исследуемых объектов ($C_{\text{изм}}$, мкг/г). Окончательный расчет массовой концентрации в анализируемых пробах проводили по формуле [14]:

$$C = \eta \frac{(C_{\text{изм}} - C_{\text{хол}})q}{Q}, \quad (1)$$

где $C_{\text{изм}}$ – массовая концентрация определяемого элемента в концентрате анализируемой пробы, мкг/г; $C_{\text{хол}}$ – массовая концентрация определяемого элемента в концентрате холостой пробы, мкг/г; q – масса концентрата, г; Q – масса пробы, г; η – коэффициент разбавления концентрата пробы графитом.

Таблица 1

**Диапазоны измерений, относительные значения показателей
воспроизводимости и точности при доверительной вероятности $P = 0,95$**

Элемент	Диапазон измерений волос, мкг/г	Показатель воспроизводимости (относительное средне-квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
Ca	200–10 000	6,6	13
Mg	10–1 000	8	16
P	10–1 000	12	24
Fe	0,1– 100	12	24
Zn	10–1 000	4,5	9
Cu	1–100	6,4	13
Mn	0,1–10	2,6	6
Co	0,01–1	9	18
Cr	0,01–1	15	30
Mo	0,01–1	15	30
As	0,01–1	8	16
Sn	0,01–10	7	14
B	0,01–0,1	6,7	13
Li	0,01–1	13	26
Ni	0,01–10	7	14
V	0,01–1	5	10
Si	0,1–1 000	15	30
Sr	0,01–10	12	24
Pb	0,01–10	10	20
Cd	0,01–1	2	4
Al	0,1–100	3,6	7
Sb	0,01–1	16	32
Ba	0,1–10	7	14
Bi	0,01–1	14	28
W	0,01–1	15	30
Zr	0,01–1	15	30
Ag	0,01–10	15	30
Be	0,01–1	10	20

Приписные характеристики показателей качества измерений массовой концентрации элементов в пробах волос, шерсти животных и объектах растительного и животного происхождения оценивали согласно РМГ 61–2010 [15]. В табл. 1 представлены усредненные и обобщенные показатели качества измерений для встречающихся диапазонов широкого класса исследуемых объектов.

Результаты исследования и обсуждение

Население Сибири в целом и Томской области в частности очень разнообразно по этническим, социальным и культурным признакам. При этом имеют место не только генетические, но и климатические, экологические и

другие природные факторы среды обитания. Безусловно, нельзя не учитывать фактор трудовой и профессиональной деятельности. В этой связи выбор предмета исследования является определяющим.

В настоящей работе наиболее доступной и информативной субстанцией принято считать волосы человека и волосной покров животных, а также наземную часть растений.

Действительно, волосы – наиболее доступный материал для изучения и определения биогенных элементов, который имеет ряд преимуществ перед обычно используемыми для этой цели объектами анализа, такими как кровь, моча, слюна, зубной дентин и костная ткань. Оказалось, что состав и распределение химических элементов в волосах неодинаковы для женщин и мужчин, людей одного пола, но разного возраста и с различным уровнем сопротивляемости организма к отрицательным воздействиям переменных факторов окружающей среды (табл. 2).

Таблица 2

**Распределение химических элементов в волосах
женщин и мужчин разного возраста, мкг/г**

Элемент	Мужчины			Женщины		
	20–30 лет	50–60 лет	80–90 лет	20–30 лет	50–60 лет	80–90 лет
Ca	663 (289–1 474)	393 (312–3 081)	300 (249–306)	4 468 (3 093–5 251)	3 110 (572–4 747)	996 (694–1 606)
Mg	54 (32–76)	50 (30–337)	36 (33–38)	252 (131–326)	302 (153–639)	61 (59–252)
P	128 (89–311)	100 (84–221)	182 (117–248)	122 (100–176)	123 (118–125)	81 (39–97)
Si	44 (33–324)	167 (52–393)	185 (72–297)	240 (122–397)	123 (10–187)	459 (43–465)
Zn	173 (97–336)	129 (109–214)	172 (118–225)	268 (156–476)	767 (130–1 337)	80 (43–141)
Al	8 (5–12)	4,5 (4,1–2,1)	3,1 (4,6–12)	15 (4,3–21)	6 (4,6–12)	6,2 (6–7,1)
Fe	13,4 (10–19)	11 (6,1–20)	7,3 (4,9–9,7)	10,6 (5,3–24)	17,7 (11–156)	14 (4,2–28)
Cu	6,2 (2,8–12)	4,7 (3,9–7,8)	4,3 (2,4–6,2)	7,7 (5,9–17)	7,7 (5,1–14)	3 (2,6–3,2)
Mn	1,03 (0,6–1,5)	0,64 (0,47–3)	0,45 (0,39–0,50)	4,6 (2,5–7,7)	4,3 (0,9–24)	3,3 (1,4–5)
As	0,21 (0,17–0,44)	0,6 (0,01–1,8)	0,11 (0,05–0,17)	0,1 (0,04–0,67)	Не обнаруж.	Не обнаруж.
Pb	0,52 (0,3–1,1)	0,37 (0,22–0,96)	0,68 (0,05–1,3)	0,5 (0,30–0,72)	0,12 (0,05–0,16)	0,19 (0,05–0,86)
Ti	2,24 (1,5–5,2)	2,3 (1,5–3,2)	1,4 (0,9–1,9)	1,9 (1–6,1)	2,8 (0,14–3)	0,58 (0,43–3,5)
B	0,06 (0,025–0,1)	0,14 (0,02–0,26)	0,006 (0,002–0,01)	0,03 (0,004–0,01)	0,06 (0,01–0,29)	0,01 (0,008–0,02)
Bi	0,05 (0,002–0,09)	0,1 (0,03–0,86)	0,019 (0,01–0,027)	0,1 (0,01–0,2)	Не обнаруж.	0,15 (0,05–0,58)

Окончание табл. 2

Элемент	Мужчины			Женщины		
	20–30 лет	50–60 лет	80–90 лет	20–30 лет	50–60 лет	80–90 лет
Cd	0,05 (0,01–0,1)	Не обнар.	0,006 (0,002–0,009)	0,5 (0,1–1)	Не обнар.	Не обнар.
Co	0,05 (0,01–0,1)	0,01 (0,006–0,08)	0,013 (0,008–0,017)	0,05 (0,01–0,1)	Не обнар.	Не обнар.
Cr	0,17 (0,1–0,6)	0,11 (0,08–0,35)	0,085 (0,04–0,13)	0,19 (0,1–0,32)	0,059 (0,029–0,21)	0,01 (0,09–0,2)
Sn	0,19 (0,1–0,4)	0,11 (0,07–0,13)	0,031 (0,018–0,044)	0,77 (0,5–12)	0,46 (0,14–2,2)	0,12 (0,04–0,26)
Mo	0,01 (0,003–0,035)	0,05 (0,01–0,20)	0,82 (0,07–1,8)	0,3 (0,12–0,49)	0,14 (0,12–0,17)	Не обнар.
Ni	0,11 (0,05–0,13)	0,05 (0,01–0,18)	0,067 (0,034–0,1)	0,19 (0,12–0,31)	0,56 (0,28–0,76)	0,32 (0,02–3,2)
Zr	0,08 (0,015–0,2)	0,05 (0,02–0,18)	0,015 (0,0004–0,03)	0,61 (0,1–9,4)	0,32 (0,13–1)	0,06 (0,02–0,08)
Ag	0,25 (0,1–0,7)	0,1 (0,08–0,22)	0,03 (0,01–0,05)	0,13 (0,06–20)	0,23 (0,02–0,73)	0,05 (0,02–0,11)

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что в целом концентрация химических элементов как у мужчин, так и у женщин с возрастом снижается. Однако для ряда элементов характерны исключения, которые связаны, по-видимому, с индивидуальными особенностями организма.

Обращает на себя внимание, что содержание жизненно важных биологических элементов у женщин и мужчин разного возраста изменяется неодинаково. Так, содержание кальция у женщин в возрасте 20–30 лет в 6,7 раза выше, чем у мужчин, в возрасте 50–60 лет – в 7,9 раза, а в возрасте 80–90 лет разница составляет 3,3 раза. Быть может, это отчасти объясняет тот факт, что женщины в среднем живут дольше мужчин?

Влияние условий среды обитания и экологических особенностей местности на содержание макро- и микроэлементов в волосах жителей Томска, Усть-Каменогорска, Кызыла и с. Парабель Томской области показано в табл. 3.

В исследовании добровольно приняли участие 20 жителей из каждого населенного пункта. Все лица, участвовавшие в испытаниях, проживают в данных регионах более 5 лет. Среди волонтеров преобладали лица в возрасте 18–55 лет. На основании значений медианы у населения, проживающего в Усть-Каменогорске, обнаружен дисбаланс по 7 элементам: Ba, Ca, Al, Cu, Mn, Li, Mg, в Томске по 6 элементам: повышенное содержание в волосах имеют Al, Ba, P, W, пониженное содержание – Ni, Cu. В Кызыле наблюдается большое превышение Ag, Al, Ba, Ca, P, Mg, Mn, Zn, а также недостаток Cu, W. У жителей с. Парабель выявлено избыточное содержание Ag, Al, Ba, Mn, P, Zn. Повышенное содержание W обнаружено только в Томске.

Таблица 3

Влияние экологических особенностей и условий среды обитания
на содержание химических элементов в волосах жителей Томска, Усть-
Каменогорска, Кызыла и с. Парабель ($P = 0,95$, $n = 20$), мкг/г

Элемент	Референтные значения	Усть-Каменогорск		Томск		Кызыл		Парабель	
		Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана	Интерквартильный размах	Медиана
Ag	0,005–0,2	0,05–0,25	0,14	0,06–0,44	0,17	0,11–0,52	0,25	0,125–1,1	0,3
Al	1–40	82–459	249	17,5–64,7	41,95	77–364	158	30,3–102,6	55,9
As	0,005–1	0,06–0,25	0,1	0,0006–0,16	0,04	0–0,14	0	0,03–0,23	0,14
Ba	0,2–1,0	0,55–1,87	1,1	0,75–3,6	1,4	2,3–7,1	4,0	0,73–1,725	1,24
Ca	200–3 000	1 990–7 940	3 400	744–5 420	2 128	1 788–8 958	5 095	739–1 865	1 047
Cd	0,05–0,25	0,06–0,14	0,1	0,03–0,1	0,07	< 0,01	< 0,01	0,09–0,15	0,12
Co	0,01–0,5	0,02–0,08	0,04	0–0,04	0,01	0–0,15	0,02	0,03–0,12	0,07
Cr	0,1–4	0,10–0,50	0,23	0,09–0,25	0,15	0,11–0,47	0,25	0,1–0,58	0,3
Cu	7,5–20	3,3–4,7	3,8	2,7–9	4,3	2,9–7,7	4,0	5,1–8,8	6,8
Li	0,01–0,25	0,20–0,90	0,4	0,1–0,3	0,18	0–0,14	0,01	0,1–0,16	0,08
Mg	20–200	109–282	207	47–245,5	123	271–660	463	68–175	91
Mn	0,1–2	2,3–9,1	5,8	0,58–3,23	1,6	0,99–3,63	2,1	2,0–4,5	3,3
Ni	0,1–2	0,05–0,20	0,1	0,002–0,16	0,06	0,37–1,4	0,52	0,15–0,60	0,24
P	75–200	81–109	88,9	108–759,5	443	228–339	276	252–420	346
Pb	0,1–5	1,6–4,3	2,9	0,2–0,9	0,55	1,83–8,32	3,6	1,16–3,48	2,4
Si	10–2 000	47–577	178	28–118	64	80–267	123	187–550	210
Sn	0,05–2,5	0,1–1,1	0,45	0,07–0,45	0,2	0,17–0,95	0,26	0,1–0,47	0,27
Ti	0,5–8	2,2–13	6,1	1,2–7,8	3	3,78–14,7	6,64	8,0	1,7
V	0,005–0,5	0,006–0,06	0,02	0–0,015	0,002	0–0,035	0,01	< 0,1	0,145
W	0,01–0,1	0,027–0,1	0,057	0,015–0,8	0,19	< 0,01	< 0,01	< 0,1	0,07
Zn	100–250	110–250	146	90–263	115	375–721	572	308–452	373

Нами были построены зависимости концентрации содержания химических элементов в анализируемых пробах волос жителей Томска, Усть-Каменогорска, Кызыла и с. Парабель. Эти данные представлены на рис. 1–4.

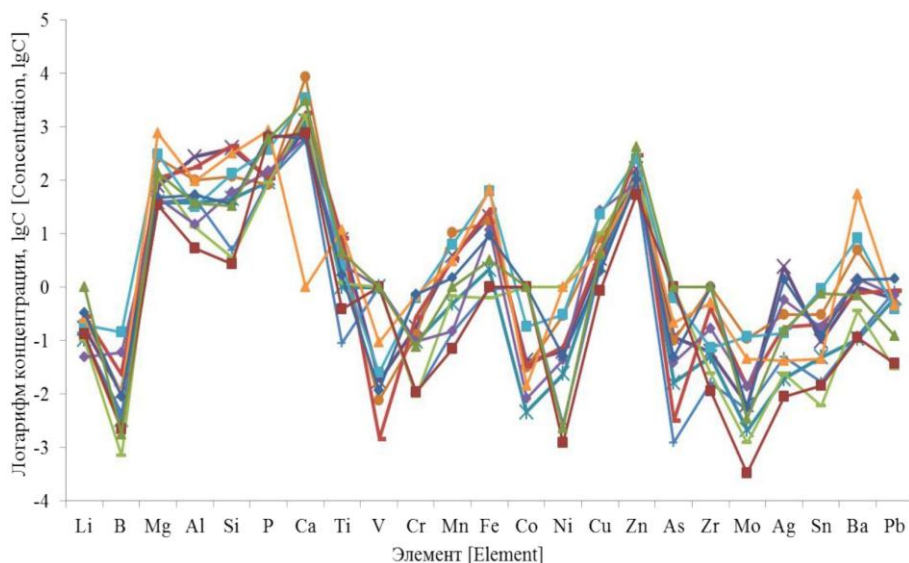


Рис. 1. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов в анализируемых пробах волос жителей г. Томска (в эксперименте участвовали 9 человек)

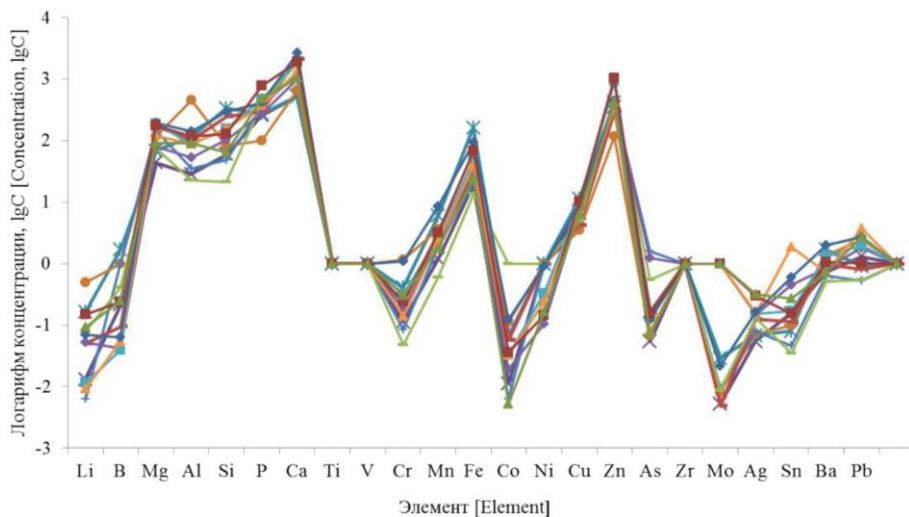


Рис. 2. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов в анализируемых пробах волос жителей с. Парабель Томской области: (в эксперименте участвовали 9 человек)

Как видно из рис. 1–4, во всех случаях периодические зависимости носят в целом однотипный характер. Однако для каждого региона они имеют свои особенности. Например, для жителей Томска экстремумы логарифма концентрации приходятся на такие элементы, как магний, кальций, железо, цинк, серебро, барий, бор, алюминий, ванадий, хром, кадмий, мышьяк, мо-

либден и др. Для жителей Парабели отличительной особенностью являются экстремумы, соответствующие молибдену, олову и свинцу, тогда как концентрации бария и серебра составляют незначительную величину. Для жителей Кызыла отличительной особенностью является наличие лития, циркония и олова, а для жителей Усть-Каменогорска характерно относительно высокое содержание переходных элементов.

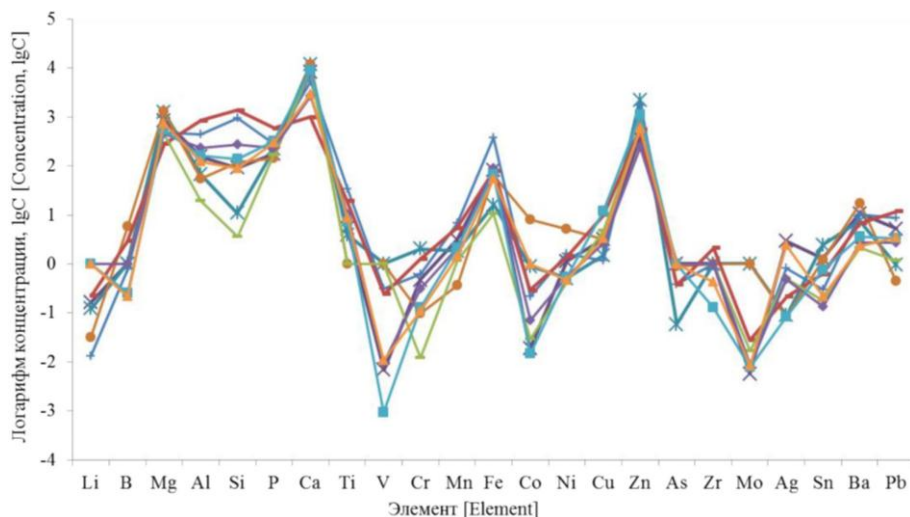


Рис. 3. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов в анализируемых пробах волос жителей г. Кызыла: (в эксперименте участвовали 9 человек)

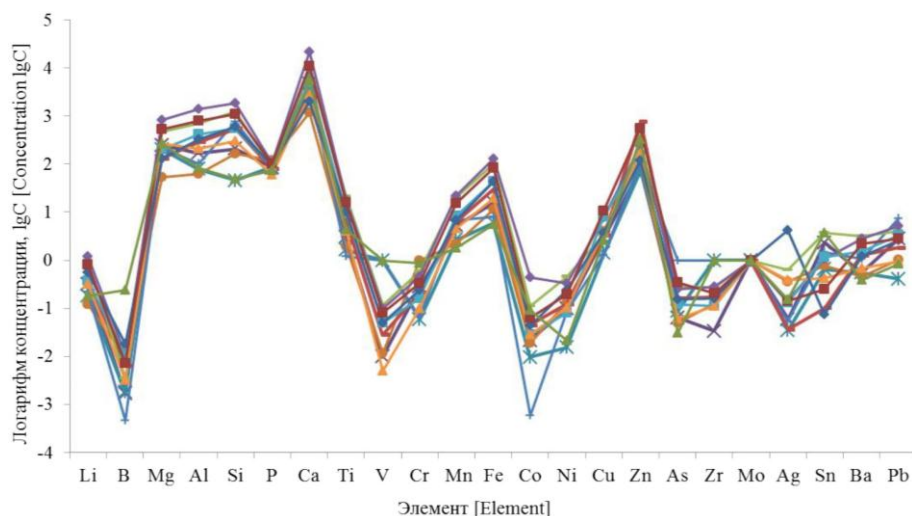


Рис. 4. Периодическая зависимость логарифма концентрации содержания химических элементов в анализируемых пробах жителей г. Усть-Каменогорска: (в эксперименте участвовали 9 человек)

Такое распределение, скорее всего, можно объяснить экологическими особенностями среды обитания, типом и качеством питания, качеством воды и воздуха и различной степенью приспособленности организма к данным условиям проживания.

Хорошо известно [16–17], что дефицит или, напротив, избыток того или иного химического элемента существенно сказывается на здоровье человека. Например, дефицит цинка, железа и йода в Томской области приводит к различным видам заболеваний [18]. Содержание таких токсичных элементов, как бериллий и ртуть, может вообще привести к летальному исходу.

Не вдаваясь глубоко в проблему влияния химических элементов на здоровье человека (достаточно указать на ряд монографий, посвященных этому вопросу: [19–21]), можно сделать вывод, что периодические зависимости позволяют обнаружить общие тенденции распределения химических элементов и наметить оптимальные пути улучшения качества жизни людей. Животный мир Сибирского региона отличается большим многообразием. Это касается как сухопутных животных, так и птиц, а также разнообразных обитателей рек, морей и океанов.

Очевидно, что образ жизни и условия обитания диких зверей существенно отличаются от таковых для домашних животных. По-видимому, это должно отражаться и на периодических зависимостях волосяного покрова животных. В то же время животный мир одного региона должен характеризоваться целым рядом общих признаков, и, как видно из рис. 5, это полностью подтверждается периодическими зависимостями логарифма концентрации содержания химических элементов с возрастанием порядкового номера элемента.

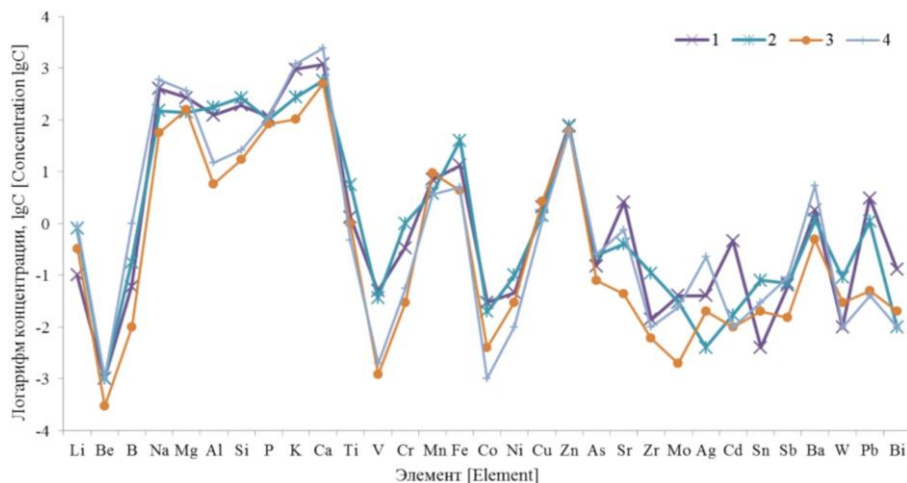


Рис. 5. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах волосяного покрова животных: 1 – лошадь; 2 – бык; 3 – лось; 4 – телка

Особый интерес представляет соотношение этих показателей для пары животных в системе «жертва–хищник». Известно, что в рационе питания

баклана более 90% пищи приходится на треску. Поэтому следует ожидать, что периодические зависимости распределения химических элементов в организмах данных особей будут носить во многом схожий характер. Эта гипотеза подтверждается данными, представленными на рис. 6.

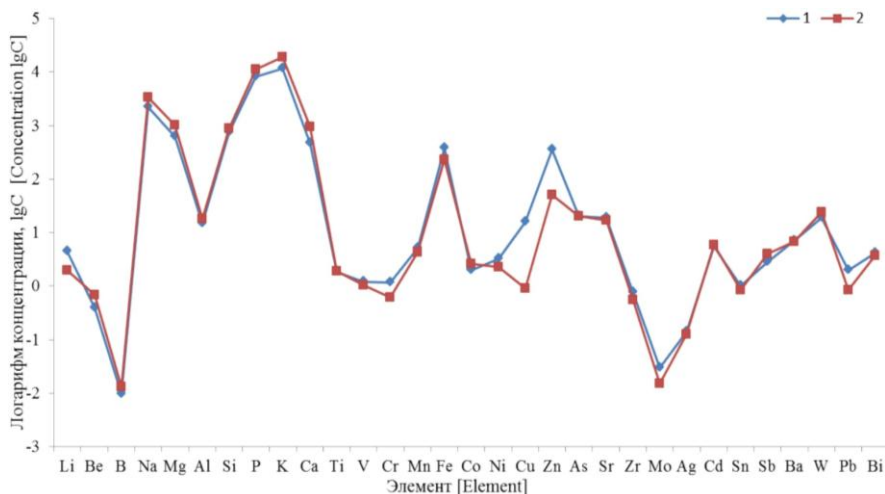


Рис. 6. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах: 1 – баклан; 2 – треска

Чем больше разница в природе и происхождении животных, условиях среды обитания, продуктах питания, конкурентных условиях существования и т.д., тем в большей степени различаются периодические зависимости распределения химических элементов в их волосяном покрове.

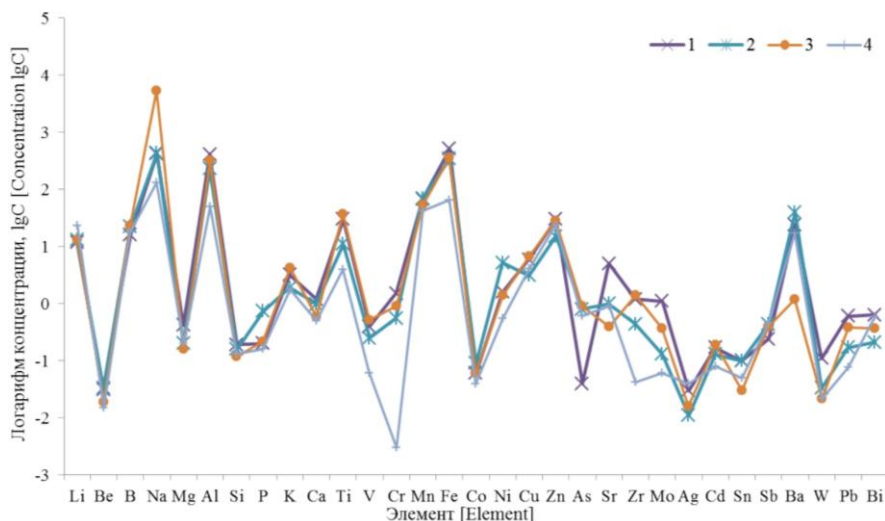


Рис. 7. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах трав: 1 – мелисса; 2 – эвкалипт; 3 – ромашка; 4 – лабазник

В качестве объектов исследования представителей растительного происхождения в работе были изучены лекарственные травы и некоторые сельскохозяйственные культуры. Общий вид периодических зависимостей трав представлен на рис. 7.

Макро- и микроэлементы играют важную роль в биогенезе биологически активных веществ. Элементный состав следует рассматривать как важную составляющую часть лекарственных средств, полученных из растительного сырья [22–26]. Кроме того, растения являются индикаторами экологического состояния района их произрастания. Поэтому задача определения микроэлементов, тяжелых и токсичных элементов в растительных образцах является актуальной.

Построение периодических зависимостей распределения химических элементов в лекарственных растениях позволило обнаружить некоторые особенности усвоения ими целого ряда опасных для здоровья людей элементов, таких как, мышьяк, вольфрам, ванадий, кобальт и другие (см. рис. 7). В биологии хорошо известно [27–30], что все химические элементы необходимы для нормального функционирования живых организмов. Определяющим фактором являются их концентрация и гармония взаимодействия с основными биогенными элементами. Установленные закономерности позволили выдвинуть предложение для работников сельского хозяйства о целесообразности посева пищевых культур, необходимых человеку, совместно с лекарственными травами, такими как лабазник, ромашка и др. В табл. 4 представлены результаты анализа элементного состава почв некоторых районов Томской и Новосибирской областей.

Таблица 4

**Элементный состав почв некоторых районов
Томской и Новосибирской областей**

Элементы	пос. Краснообск, Новосибирская обл.			с. Просекино, Томская обл.
	Глубина отбора проб			
	0–5 см	5–25 см	25–45 см	0–45 см
Ag	2,5	0,3	0,2	9,3
Al	7 084	6 884	7 284	8 584
As	27	16	26	29
B	1,9	1,3	1,3	2,3
Ba	69	71	66	99
Be	0,02	0,02	0,02	0,03
Bi	0,01	0,01	0,01	0,54
Ca	1978	2458	2418	1866
Cd	0,80	0,80	0,80	1,12
Co	9,5	6,6	10	15
Cr	14	7,3	14	22
Cu	0,30	10,82	0,75	0,43
Fe	2 845	2 245	3 445	3 345
Li	28	31	26	27
Mg	2 293	2 293	2 493	2 213
Mn	91	90	85	102
Ni	0,01	0,01	2,44	4,24

Окончание табл. 4

Элементы	пос. Краснообск, Новосибирская обл.			с. Просекино, Томская обл.
	Глубина отбора проб			
	0–5 см	5–25 см	25–45 см	0–45 см
P	1 238	1 040	1 618	1 512
Pb	29	31	27	27
Sb	11	3,8	10	6,2
Si	38 146	24 346	43 146	50 946
Sn	6,9	7,7	1,5	1,0
Sr	12	11	15	5,6
Ti	488	159	618	1168
V	4,3	1,0	4,8	7,1
W	3,4	0,5	0,5	0,5
Zn	417	235	467	789
Zr	0,5	1,2	2,7	4,0

Как видно из табл. 4, содержание элементов, включая тяжелые и токсичные, в почвах с. Просекино повышенное по сравнению с таковым для почв Новосибирской области.

Сопоставление этих данных со способностью лекарственных растений поглощать и усваивать «опасные» элементы подтверждает выдвинутую нами гипотезу.

Известно, что бобовые, в частности горох, насыщают почву азотом и в то же время снижают концентрацию тяжелых металлов в корнеплодах (рис. 8).

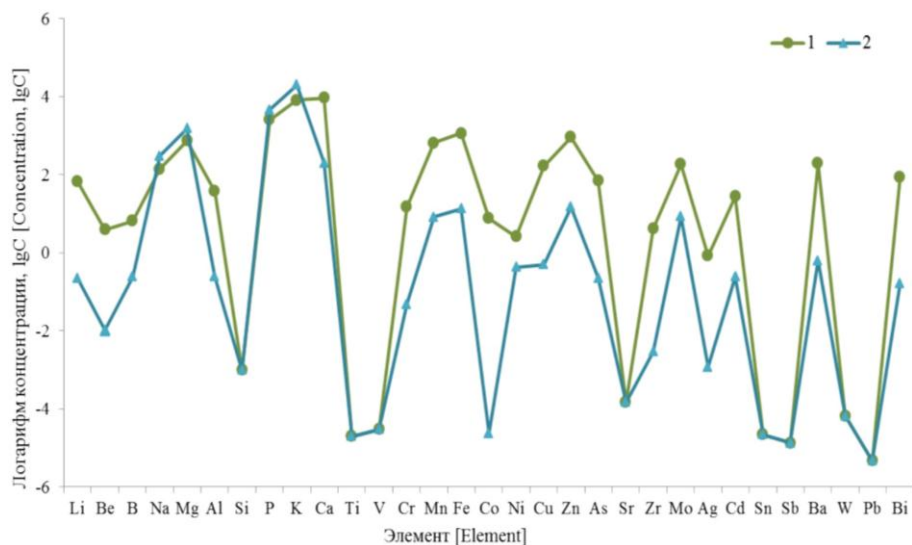


Рис. 8. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах: 1 – картофель; 2 – горох

Наконец, на рис. 9 представлены периодические зависимости всех исследованных представителей живого мира Сибири.

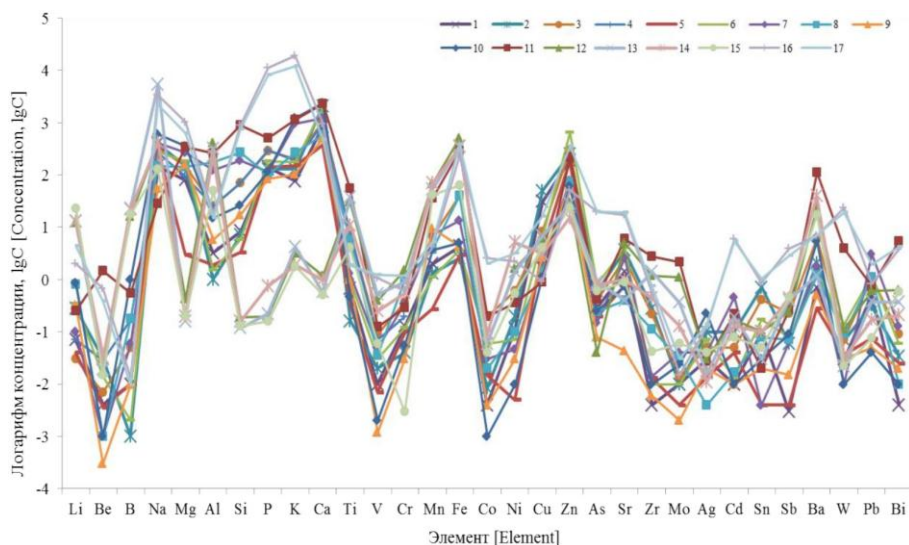


Рис. 9. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах: волос людей (1–6); волосяного покрова животных (7 – лошадь, 8 – бык, 9 – лось, 10 – телка); деревьев (11 – береза); трав (12 – мелисса, 13 – ромашка, 14 – эвкалипт, 15 – лабазник); рыб (16 – треска); птиц (17 – баклан)

Очевидно, что, несмотря на различия, эти зависимости в целом имеют однотипный характер. Это хорошо согласуется, на наш взгляд, с известным в биологии законом, что геном всего живого на Земле, в принципе, имеет общую природу.

Заключение

Таким образом, периодические зависимости распространения химических элементов в живых организмах позволяют не только установить новые закономерности, но и прогнозировать возможные пути управления их содержанием в объектах биологической природы.

Литература

1. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 114 с.
2. МУК 4.1.1482–03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : метод. указания. М. : Федеральный центр госстандартов Минздрава России, 2003. 56 с.
3. МУ ФР.1.31.2013.13831. Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016.
4. Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А. Новые спектральные комплексы на основе аналитических анализаторов МАЭС // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 1-II. С. 15–20.

5. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-2. С. 82–85.
6. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
7. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В. Структурно-методическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.
8. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ–УПИ. Екатеринбург, 2003. 12 с.
9. Отмахов В.И., Катаева Н.Г., Кускова И.С., Петрова Е.В. Элементный анализ волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью диагностики заболеваний // Химический анализ и медицина : сб. тезисов I Всерос. конф. с междунар. участием. М., 2015. С. 134.
10. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Шилова И.В. Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 145–148.
11. Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. № 2. С. 35–44.
12. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 9. С. 50–59.
13. Кускова И.С. Оптимизация условий проведения элементного анализа биологических объектов методами дуговой и пламенной атомно-эмиссионной спектрометрии : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2017. 24 с.
14. РМГ 61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Государственная система обеспечения единства измерений. М. : Стандаринформ, 2013. 58 с.
15. Скальная М.Г., Скальный А.В., Демидов В.А. Зависимость элементного состава волос от пола и возраста // Вестник Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И.И. Мечникова. 2001. № 4 (2). С. 72–77.
16. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементология: основные понятия и термины. Оренбург : Оренбург. гос. ун-т, 2005. 50 с.
17. Жорняк Л.В. Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв : дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Томск, 2009. 205 с.
18. Ноздрюхина Л.Р., Гринкевич Н.И. Нарушение микроэлементного обмена и пути его коррекции. М. : Наука, 1980. 168 с.
19. Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Игнатова Т.Н. и др. Очерки геохимии человека / Том. политехн. ун-т. Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2015. 378 с.
20. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М. : Оникс 21 век : Мир, 2004. 272 с.
21. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М. : Оникс 21 век : Мир, 2004. 216 с.
22. Шилова И.В. Фармакологические аспекты изучения химических элементов в растениях / Матер. междунар. молодежной школы-семинара, посвящ. 150-летию со дня рожд. В.И. Вернадского «Геохимия живого вещества». Томск, 2013. С. 111–115.
23. Самойлов Н.Н. Содержание лития в тканях лабораторных животных // Известия Сибирского отделения АН СССР. Сер. биологических наук. 1973. Т. 10, № 2. С. 179–183.
24. Замощина Т.А., Краснов Е.А., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Решетов Я.Е., Просекина Е.Ю., Томова Т.А., Кускова И.С. Оценка хронобиологической активности водно-

- го экстракта надземной части репейника волосистого // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2016. Т. 79, № 5. С. 3–6.
25. Краснов Е.А., Авдеева Е.Ю. Химический состав растений рода *Filipendula* (обзор) // Химия растительного сырья. 2012. № 4. С. 5–12.
26. Краснов Е.А., Савельева Е.Е., Рыжакова Н.К., Решетов Я.Е., Гатауллина А.Р. Исследование содержания доминирующих групп БАВ и биоэлементов в некоторых растениях семейства Rosaceae // Химия растительного сырья. 2017. № 4. С. 145–151.
27. Ашофф Ю. Биологические ритмы / под ред. Ю. Ашоффа. М.: Мир, 1984. Т. 1. 262 с.
28. Рапопорт С.И. Хрономедицина, циркадианные ритмы. Кому это нужно? // Клиническая медицина. 2012. № 8. С. 73–75.
29. Комаров Ф.И., Рапопорт С.И., Бреус Т.К., Чибисов С.М. Десинхронизация биологических ритмов как ответ на воздействие факторов внешней среды // Клиническая медицина. 2017. Т. 95, № 6. С. 502–512.
30. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1-2. С. 73–76.
31. Ивлева А.В., Обухова А.В., Павлова А.Н. Распределение химических элементов в зольном остатке волос человека и волосяного покрова животных Томской области // Избранные доклады 64-й университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2018. С. 671–676.

Информация об авторах:

Владимир Ильич Отмахов, доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Павлова Алла Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: ean73@rambler.ru

Кускова Ирина Сергеевна, кандидат химических наук, инженер-исследователь Лаборатории мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Обухова Анастасия Валерьевна, магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Петрова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Омельченко Мария Васильевна, студент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: masha.omko@gmail.com

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 6–25. DOI: 10.17223/24135542/14/1

**V.I. Otmakhov¹, Yu.S. Sarkisov², A.N. Pavlova², I.S. Kuskova¹,
A.V. Obukhova¹, E.V. Petrova¹, M.V. Omelchenko¹**

¹ National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

² Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia)

Periodic dependencies of distribution of chemical elements in biological objects

The use of the Periodic Law in various fields of science and technology is finding wider application. Of particular interest is the construction of periodic dependencies

of changes in various parameters of the systems under study with an increase in the serial number of the element that determines their structure and organization, as well as the prediction on this basis of properties and their behavior in interaction with other systems. The establishment of periodic patterns of the distribution of chemical elements in living organisms is the urgent task of modern biological science. The objects of research, as a rule, are blood, urine, saliva, dental dentin and bone tissue, etc. In our works, it was previously shown that the most accessible and effective object of analysis can be human hair, animal hair and the surface of plants. Given the nature of origin, specific living conditions, the diversity of the diet and the features of the vital activity of organisms, the content and distribution of chemical elements in them, apparently, will have a strictly individual character. In this regard, in the present work, the authors limited themselves to the study of representatives of the fauna and flora of the Siberian region and the adjacent areas. The studies were carried out in an accredited laboratory "Environmental Monitoring"), which is part of the Tomsk Regional Center for Collective Use of NI TSU. For analysis, the Grand spectrometer with a multichannel analyzer of emission spectra (MAES) was used. New patterns in the distribution of chemical elements in biological systems of the antagonistic type are established. On this basis, it was possible not only to predict the properties of the biological systems under study, but also to put forward proposals for optimizing their functioning, which underlie the improvement of the adaptive characteristics of the population to variable environmental factors. It is shown that the periodic patterns of the biological systems of Siberia are of the same type, which emphasizes the unified genetic nature of their origin and the characteristics of the habitat.

Key words: Periodic law, bio elements, hair of the person, indumentum of animals, blanket of plants, the plasma-arc analysis, cindery, habitat.

References

1. Pupyshv AA, Surikov VT. Mass-spektrometrija s induktivno-svjazannoj plazmoj. Obrazovanie ionov [Mass spectrometry with the inductive and connected plasma. Formation of ions]. – Yekaterinburg: Ural'skoe otdelenie Rossijskoj akademii nauk, Publ.; 2006. 114 p. In Russian
2. MUK 4.1.1482-03. Opredelenie himicheskikh jelementov v biologicheskikh sredah i preparatah metodami atomno-jemissionnoj spektroskopii s induktivno-svjazannoj plazmoj i mass-spektrometrii s induktivno-svjazannoj plazmoj: Metodicheskie ukazanija [Definition of chemical elements in biological environments and medicines by methods of atomic and mass spectrometry with the inductive and connected plasma and mass spectrometry with the inductive and connected plasma: Methodical instructions]. Moscow: Federal'nyj centr gosstanjevidnadzora Minzdrav Rossii, Publ.; 2003. 56 p. In Russian
3. MU FR.1.31.2013.13831 Metodika (metod) izmerenij massovoj koncentracii jelementov v probah volos metodom atomno-jemissionnogo analiza s dugovym vzbuzhdeniem spektra [Technique (method) of measurements of mass concentration of elements in tests of hair by method of the atomic and mass spectrometry with arc excitation of a range]. Svidetel'stvo ob attestacii metodiki (metoda) izmerenij №08-47/380.01.00143-2013.2016 [Certificate on certification of a technique (method) of measurements No. 08-47/380.01.00143-2013.2016.]. In Russian
4. Labusov VA, Garanin VG, Zarubin IA. Novye spektral'nye komplekсы na osnove analiticheskikh analizatorov MAJeS [New spectral complexes on the basis of the MAES analytical analyzers]. Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials. 2017. Vol. 83. № 1–II, pp. 15–20. In Russian
5. Otmahov VI, Petrova EV. Optimizacija uslovij provedenija atomno-jemissionnogo spektral'nogo analiza poroshkovyh prob slozhnogo sostava na grafitovoj osnove [Optimization of conditions of atomic emission spectral analysis of powder samples of complex composition on graphite

- basis]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*. 2012. Vol.78. № 1–2, P. 82–85. In Russian
6. Otmahov VI. Metodologicheskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-jemissionnogo analiza razlichnykh ob'ektov [Methodological features of creation of methods of atomic emission analysis of various objects]. *Analitika i kontrol'*. 2005. Vol.9. №3, P. 245–249. In Russian
 7. Otmahov VI, Petrova EV, Varlamova NV. Strukturno-metodicheskaja shema sozdaniya metodik analiza oksidnykh materialov s primeneniem metoda atomno-jemissionnoj spektroskopii [Structural-methodical scheme of creation of methods of analysis of oxide materials using the method of atomic emission spectroscopy]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*. 2008. Vol. 74. № 8, pp. 15–17. In Russian
 8. GSO 8487-2003 Standartnye obrazcy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesej. Komplekt SOG-37 [Standard examples of structure of a graphite collector of microimpurity. SOG-37 set]. Yekaterinburg: UGTU-UPi [Ural'skij gosudarstvennyj tehnikeskij universitet], Publ.; 2003.
 9. Otmahov VI, Kataeva NG, Kuskova IS, Petrova EV. Elementnyj analiz volos metodom dugovoj atomno-jemissionnoj spektroskopii s cel'ju diagnostiki zabolevanij [The element analysis of hair by method of arc atomic and issue spectroscopy for the purpose of diagnosis of diseases]. In: *Himicheskij analiz i medicina. Sbornik tezisov 1 Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem* [Chemical analysis and medicine: the collection of theses of 1 All-Russian conference with the international participation]. Moscow: Moscow, Publ.; 2015. p. 134. In Russian
 10. Otmahov V.I, Petrova EV, Shilova IV. Dugovoj atomno-jemissionnyj spektral'nyj analiz lekarstvennykh rastenij. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*. 2015. Vol.81. №1-II, P. 145–148.
 11. Otmahov VI, Kuskova IS, Petrova EV, Krasnov EA, Zamoshhina TA, Reshetov JaE, Rabcevic ES, Babenkov DE. Analiticheskoe soprovozhdenie poluchenija litijsoderzhashhih rastitel'nykh jekstraktov ritmomodelirujushhego dejstva [Analytical maintenance of receiving lithium-containing plant extracts of ritmomodeliruyushchy action]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija - Tomsk State University Journal of Chemistry*. 2016; 2. pp. 35–44. In Russian, English summary
 12. Otmahov VI, Obuhova AV, Ondar SA, Petrova EV. Opredelenie jelementnogo statusa cheloveka s cel'ju ocenki jekologicheskoy bezopasnosti regionov [Determination of the elemental status of a person in order to assess the environmental safety of the regions]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Himija – Tomsk State University Journal of Chemistry*. 2017; 9. pp. 50–59. In Russian, English summary
 13. Kuskova IS. *Optimizacija uslovij provedenija jelementnogo analiza biologicheskikh ob'ektov metodami dugovoj i plamennoj atomno-jemissionnoj spektrometrii* [Optimization of conditions of carrying out element analysis of biological objects by methods of arc and ardent atomic and issue spectrometry] [CandSci. Dissertation Abstract, Chemistry]. Tomsk: National research Tomsk. state university; 2017. 24 p. In Russian
 14. RMG 61–2010. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, precizionnosti metodik kolichestvennogo himicheskogo analiza. Metody ocenki. Gosudarstvennaja sistema obespechenija edinstva izmerenij [Indicators of accuracy, correctness, precision of techniques of the quantitative chemical analysis. Assessment methods. State system of ensuring unity of measurements]. Moscow: Standartinform, Publ.; 2013. 58 p. In Russian
 15. Skal'naja MG, Skal'nyj AV, Demidov VA. Zavisimost' elementnogo sostava volos ot pola i vozrasta [Dependence of element structure of hair on gender and age]. St. Petersburg: *Vestnik SPb GMA im. I.I.Mechnikova*, 2001, №4(2), pp.72–77. In Russian
 16. Skal'nyj AV, Rudakov IA. Biojelementologija: osnovnye ponjatija i terminy [Bioelementologiya: basic concepts and terms]. Orenburg: GOU OGU, 2005. 50 p. In Russian

17. Zhornjak LV. *Jekologo-geohimicheskaja ocenka territorii goroda Tomsk po dannym izuchenija pochv* [Ecological and geochemical assessment of the territory of Tomsk according to the study of soils] : Dis. kand. geol.-mineral. nauk. Tomsk, 2009. 205 p.
18. Nozdrjuhina LR, Grinkevich NI. Narushenie mikroelementnogo obmena i puti ego korrakcii [Violation of micronutrient metabolism and ways of its correction]. Moscow: Nauka, Publ.; 1980. 168 p. In Russian
19. Baranovskaya NV, Rikhvanov LP, Ignatova TN. i dr. Ocherki geohimii cheloveka: monografiya. Tomskiy politehnicheskij universitet [Essays on human geochemistry: a monograph. Tomsk Polytechnic University]. Tomsk: Tomsk Polytechnic University Publ.; 2015. 378 p. In Russian
20. Skal'nyj AV, Rudakov IA. Biojelementy v medicine [Bio-elements in medicine]. Moscow: Mir, Publ.; 2004. 272 p. In Russian
21. Skal'nyj AV. Himicheski elementy v fiziologii i jekologii cheloveka [Chemical elements in physiology and ecology of the person]. Moscow: Mir, Publ.; 2004. 216 p. In Russian
22. Shilova IV. Farmakologicheskie aspekty izuchenija himicheskikh elementov v rastenijah [Pharmacological aspects of studying of chemical elements in plants]. *Geohimija zhivogo veshhestva* [Geochemistry of live substance]. Materialy mezhdunarodnoj molodezhnoj shkoly-seminara, posvjashhennoj 150-let. so dnja rozhd. V.I. Vernadskogo. [Materials of the international youth workshop devoted 150 years from the date of V.I. Vernadsky]. Tomsk, 2013. pp. 111–115. In Russian
23. Samojlov NN. Soderzhanie litija v tkanjah laboratornyh zhivotnyh [The lithium content in the tissues of laboratory animals]. *Izvestija Sibirskogo otdelenija AN SSSR: Serija biologicheskikh nauk.* [News of the Siberian office of Academy of Sciences of the USSR: Series of biological sciences]. 1973. Vol. 10, № 2. pp. 179–183.
24. Zamoshhina TA, Krasnov EA, Otmahov VI, Petrova EV, Reshetov JaE, Prosekina EJu, Tomova TA, Kuskova IS. Ocenka hronobiologicheskoi aktivnosti vodnogo jekstrakta nadzemnoj chasti repejnikha volosistogo [Assessment of chronobiological activity of the aqueous extract of the aboveground part of the hairy burdock]. *Jeksperimental'naja i klinicheskaja farmakologija – Experimental and clinical pharmacology.* 2016. Vol. 79, № 5. pp. 3–6. In Russian
25. Krasnov EA, Avdeeva EJu. Himicheskij sostav rastenij roda *Filipendula* (obzor) [Chemical composition of plants of the sort *Filipendula* (review)]. *Himija rastitel'nogo syr'ja* [Chemistry of vegetable raw materials]. 2012; 4. pp. 5–12.
26. Krasnov EA, Savel'eva EE, Ryzhakova NK, Reshetov JaE, Gataullina AR. Issledovanie soderzhanija dominirujushhih grupp BAV i biojelementov v nekotoryh rastenijah semejstva *Rosaceae* [The study of the dominant groups of biologically active substances and bioelements in some plants of the family *Rosaceae*]. *Himija rastitel'nogo syr'ja* [Chemistry of vegetable raw materials]. 2017. № 4, pp. 145–151. In Russian
27. Ashoff Ju. Biologicheskie ritmy [Biological rhythms]. Ju. Ashoffa, editor. Moscow: Mir, Publ.; 1984. Vol. 1. 262 p. In Russian
28. Rapoport SI. Hronomedicina, cirkadiannye ritmy. Komu jeto nuzhno? [Chronomedicine, circadian rhythms. Who needs it?]. *Klinicheskaja medicina – Clinical medicine.* 2012. № 8. pp. 73–75. In Russian
29. Komarov FI, Rapoport SI, Breus TK, Chibisov SM. Desinhronizacija biologicheskikh ritmov kak otvet na vozdejstvie faktorov vneshnej sredy [Desynchronization of biological rhythms as a response to environmental factors]. *Klinicheskaja medicina – Clinical medicine.* 2017. Vol. 95, № 6. pp. 502–512. In Russian
30. Otmahov VI, Sarkisov JuS, Pavlova AN, Obuhova AV. Periodicheskie zavisimosti raspredelenija himicheskikh jelementov v zol'nom ostatke volos cheloveka [Periodic dependencies of distribution of chemical elements in the cindery rest of hair of the person]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov = Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials.* 2019. Vol. 85(1–2):73–76.
31. Ivleva AV, Obuhova AV, Pavlova AN. Raspredelenie himicheskikh elementov v zol'nom ostatke volos cheloveka i volosjanogo pokrova zhivotnyh Tomskoj oblasti [Distribution of chemical

elements in the cindery rest of hair of the person and indumentum of animals of the Tomsk region]. In: *64-ja universitetskaja nauchno-tehnicheskaja konferencija studentov i molodyh uchenyh*. [Chosen reports of the 64th university scientific and technical conference of students and young scientists] Tomsk: Tomsk state architectural and construction university Publ.; 2018. pp. 671–676.

Information about the authors:

Otmakhov Vladimir, PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Sarkisov Yury, PhD, Professor, Department chair of Chemistry, General education faculty, Tomsk State Architectural and Construction University (Tomsk, Russia). E-mail: sarkisov@tsuab.ru

Pavlova Alla, PhD, assistant professor, Department chair of Chemistry, General education faculty, Tomsk State Architectural and Construction University (Tomsk, Russia). E-mail: ean73@rambler.ru

Kuskova Irina, PhD, engineer-researcher, Laboratory of environment monitoring, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Obukhova Anastasiya, master student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Petrova Elena, PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com

Maria Omelchenko, student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: masha.omko@gmail.com

УДК 543.423

DOI: 10.17223/24135542/14/2

**Д.Е. Бабенков, И.С. Кускова, А.В. Обухова,
В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, Е.С. Рабцевич**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Атомно-эмиссионный спектральный анализ объектов растительного и животного происхождения

Проведена оценка учета матричных влияний при анализе объектов растительного и животного происхождения методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Для подготовки проб к анализу указанным методом предпочтительно использовать «сухую» минерализацию. Метод «сухой» минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания анализируемой пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме. С помощью метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии и метода ИК-спектроскопии по элементному и молекулярному составу зольных остатков исследована и вскрыта природа рассматриваемых в работе объектов. Установлено, что зольные остатки флоры и фауны в основном состоят из карбонатов и сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов. Чаще всего в состав зольных остатков тканей животных входят минеральные соли кальция, а в состав золы растений – калия. Иногда в небольшом количестве присутствуют фосфаты. По минеральному составу золы можно идентифицировать исследуемые объекты; состав волос можно использовать для оценки экологической обстановки регионов проживания, а небольшие добавки золы волос человека и шерсти животных могут быть эффективно использованы в материаловедении. Установление элементного состава лекарственных растений и органов подопытных животных является важной составной частью процесса создания лекарственных препаратов. Определение микропримесей осуществляется, как правило, при разбавлении зольного остатка не более чем в 10–20 раз, содержание матрицы в пробе остается достаточно высоким (достигает 2–4 мас. % по катиону), что существенно влияет на метрологические характеристики количественного определения микропримесей в исследуемых объектах. Устранение матричных влияний предлагается осуществлять путем добавления к стандартным образцам на графитовой основе водно-спиртовых растворов соответствующих солей, преобладающих в зольных остатках. При этом содержание добавляемой соли должно строго соответствовать ее содержанию в золе. Для этого предварительно, перед анализами, необходимо проводить скрининг на макроэлементы. Предлагаемые подходы реализованы на стадии создания и аттестации методик анализа на содержание элементов в исследуемых объектах.

Ключевые слова: матричные влияния, зольный остаток, объекты растительного и животного происхождения, спектральный анализ, элементный и молекулярный состав.

Введение

Определение элементного состава исследуемых объектов в настоящее время очень актуально. Так, по анализу биосубстратов человека (например, волос) можно установить нарушение элементного баланса, что дает дополнительную информацию для правильной диагностики заболеваний [1, 2]. Также элементный состав волос можно использовать для оценки экологической обстановки регионов проживания. Небольшие добавки золы волос человека и шерсти животных могут быть эффективно использованы в материаловедении. Установление элементного состава лекарственных растений и органов подопытных животных является важной составной частью процесса создания лекарственных препаратов. Зола древесины, по предварительным данным, является важной добавкой, улучшающей эксплуатационные свойства строительных материалов.

Пробоподготовка объектов растительного и животного происхождения при спектральном анализе заключается в деструкции органической основы пробы методами «сухой» (термической) либо «мокрой» (кислотной) минерализации [3, 4]. При недостаточной чувствительности проводят концентрирование микроэлементов с последующим определением спектральным методом. Метод «сухой» минерализации основан на полном разложении органических веществ путем сжигания анализируемой пробы в муфельной печи при контролируемом температурном режиме. Метод «мокрой» минерализации основан на полном разложении органических веществ пробы при нагревании в смеси концентрированных кислот. Способ пробоподготовки объектов растительного и животного происхождения выбирают в соответствии с аппаратным оснащением аналитической лаборатории.

При проведении спектрального анализа методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) целесообразно использовать способ «сухой» минерализации, позволяющий объединить в едином цикле удаление органической составляющей проб с получением аналитического концентрата, удобного для данного метода [5–9]. Оценка матричного влияния важна при определении микропримесей, играющих существенную роль в определяемых объектах. А поскольку определение микропримесей осуществляется, как правило, при разбавлении зольного остатка не более чем в 10–20 раз, то содержание матрицы в пробе остается достаточно высоким (достигает 2–4 мас. % по катиону), что существенно влияет на метрологические характеристики количественного определения микропримесей. В этом случае необходимо принимать правильные решения по устранению или учету матричных влияний при проведении анализа. Решению этих проблем главным образом и посвящена данная работа.

Методика эксперимента

Взвешенные порции пробы (1,0000–5,0000 г) исследуемых объектов подвергали обжигу в муфельной печи при постепенном увеличении темпе-

ратуры до 500°C и выдерживали при данной температуре в течение 2–3 ч до постоянной массы. После взвешивания зольные остатки гомогенизировали в агатовой ступке, а затем разбавляли графитовым порошком высокой чистоты в 100 раз. Такое разбавление выбрано для создания соответствующей концентрации матричных элементов в пробе для определения их с помощью стандартных образцов на графитовой основе.

Количественное определение проводили методом градуировочных характеристик, построенных с помощью Государственных стандартных образцов состава графитового порошка СОГ-37 [10]. «Сухая» минерализация позволяет удалить органическую основу образцов без дополнительного использования реактивов и получить концентрат в виде зольного остатка. Навеску 0,015 г разбавленного зольного остатка помещали в кратер графитового электрода (анод), глубина кратера 4 мм, диаметр 3 мм, толщина стенок 1 мм. Противозлектродом служил графитовый электрод, заточенный на конус (катод). Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами 0,003 м; время экспозиции 20 с. Элементный анализ проводили методом ДАЭС с МАЭС с использованием спектрального комплекса «Гранд» и источника возбуждения спектров генератора «Везувий-3» (НПО «Оптоэлектроника», Россия) [11–17]. Для установления молекулярного состава матрицы использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры, полученные с использованием Фурье спектрометра Nicolet 6700, позволили оценить анионный состав зольного остатка исследуемых объектов. Интерпретация ИК-спектров была проведена с использованием литературных данных [18].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено содержание макроэлементов в зольных остатках волос человека. Видно, что зольный остаток довольно однороден, и по его характерному составу можно с уверенностью идентифицировать волосы человека как объекта живой природы. Макрокомпонентами золы волос человека являются следующие (в порядке убывания их содержания в зольном остатке): $\text{Ca} > \text{P} \approx \text{Zn} > \text{K} > \text{Mg}$. Поскольку содержание кальция существенно превышает содержание других компонентов, то с уверенностью можно предположить, что именно этот элемент оказывает основное матричное влияние на определение микропримесей. Также важно было установить, в какой молекулярной форме присутствует кальций в составе зольного остатка. Из рис. 2 (кривая 2) следует, что основная валентная полоса пропускания принадлежит сульфат-ионам. Таким образом, основное влияние на определение микропримесей может оказывать сульфат кальция.

Рисунок 3 свидетельствует, что состав зольного остатка шерсти животных существенно зависит от их вида, поэтому зола может быть использована для идентификации различных видов животных. Например, после статистической обработки массива данных можно составить

сводные таблицы для определения видов редких животных по зольному остатку их шерсти в районах обитания.

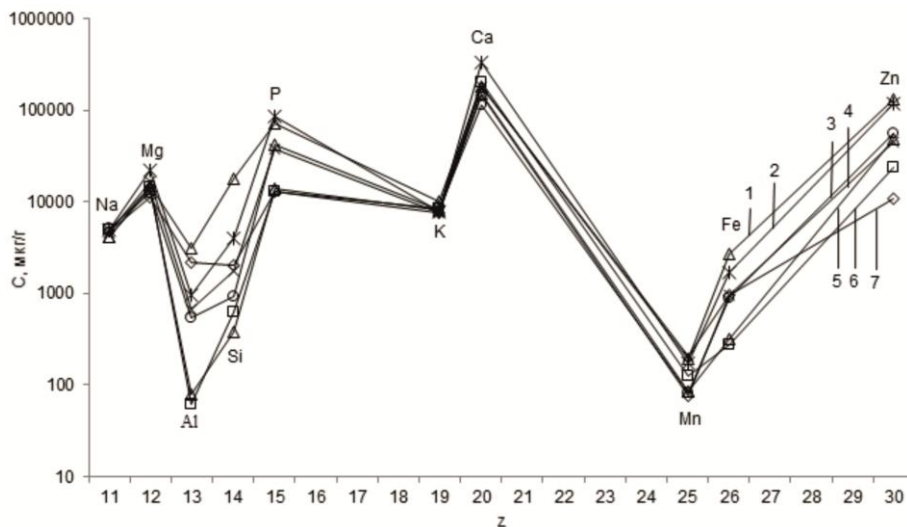


Рис. 1. Содержание макроэлементов в зольных остатках волос человека:
1–7 – выборка пациентов

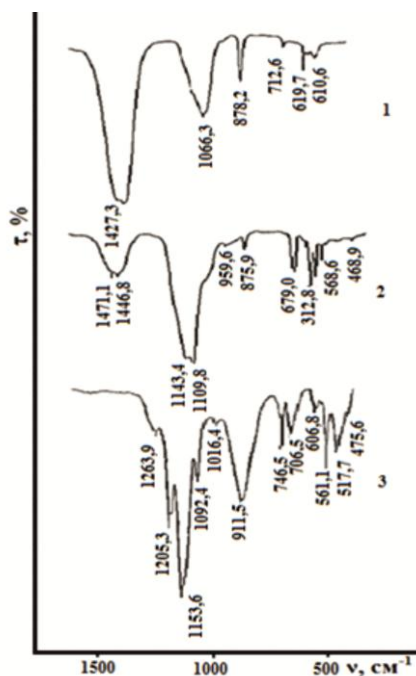


Рис 2. ИК-спектры пропускания зольных остатков исследуемых объектов:
1 – растения, древесина; 2 – волосы, шерсть; 3 – органы подопытных животных

К примеру, известно, что по результатам идентификации шерсти, взятой с места стоянки «снежного человека» – йети, было установлено, что она принадлежит разновидности гималайских медведей. Что касается спектрального анализа шерсти животных, то матричные элементы в порядке убывания их содержания можно представить следующим рядом: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg}, \text{Si}$. Поскольку содержание кальция, как и в зольном остатке волос человека, преобладает, его следует рассматривать как основной элемент, оказывающий матричное влияние при определении микропримесей. Анионный состав (см. рис. 2, кривая 2), аналогично зольному остатку волос человека, представлен главным образом сульфат-ионами.

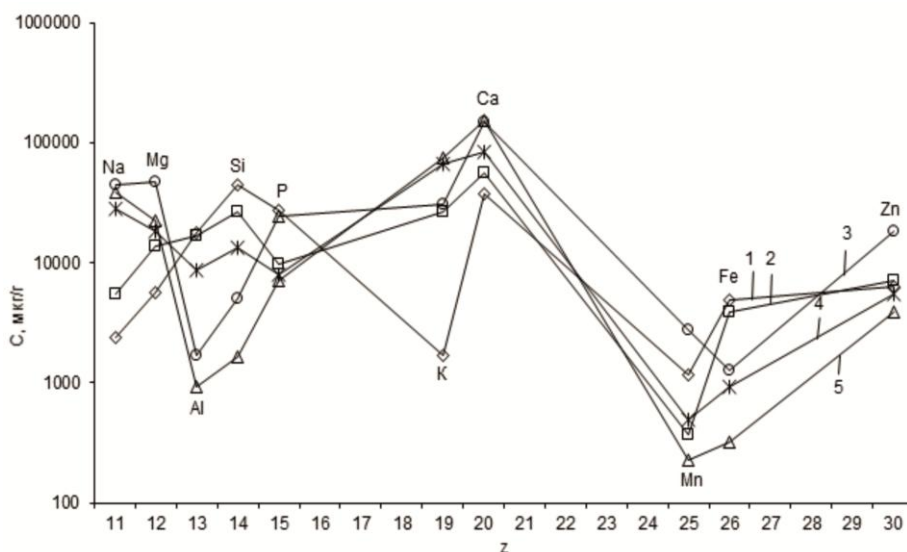


Рис 3. Содержание макроэлементов в зольных остатках шерсти животных:
1 – медведь; 2 – лось; 3 – бык; 4 – лошадь; 5 – корова

По зольному остатку древесины (рис. 4) можно дифференцировать хвойные деревья от лиственных, а по содержанию элементов в годовых кольцах деревьев – проводить оценку экологической обстановки регионов, оценивать возраст и качество древесины. Зола деревьев можно использовать в качестве добавки для улучшения свойств строительных материалов и качества горюче-смазочных жидкостей. На спектральное определение микропримесей наибольшее влияние может оказывать кальций. В некоторых случаях в большом количестве присутствует кремний, но его влияние на результаты спектрального анализа не установлено. Из рис. 2 (кривая 1) следует, что анионный состав зольного остатка древесины представлен главным образом карбонатами. Следовательно, основное матричное влияние следует ожидать от карбоната кальция.

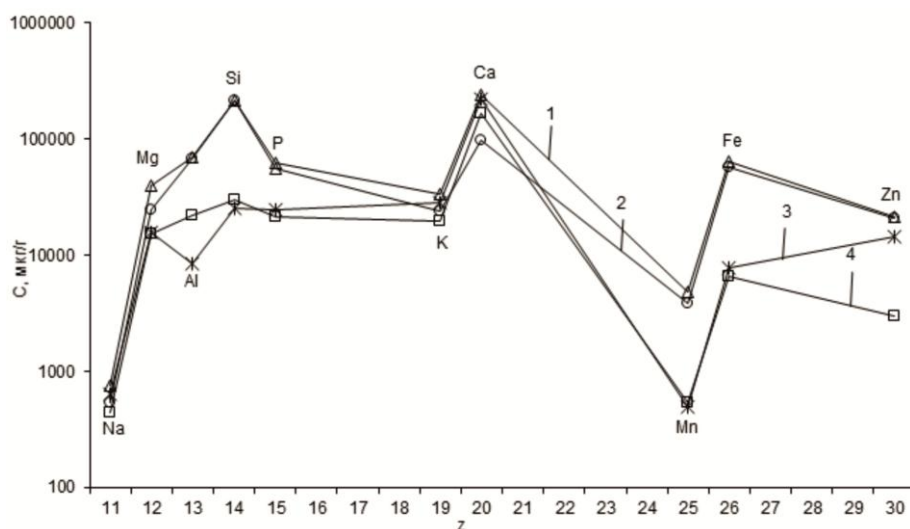


Рис 4. Содержание макроэлементов в зольных остатках древесины:
1 – сосна; 2 – кедр; 3 – береза; 4 – ель

Основное матричное влияние на количественное определение микропримесей в растениях методом ДАЭС-МАЭС (рис. 5) следует ожидать от карбонатов калия (см. рис. 2, кривая 1). Зольный остаток органов подопытных животных в качестве макрокомпонента содержит калий (рис. 6), который находится в зольном остатке главным образом в виде сульфата (см. рис. 2, кривая 3).

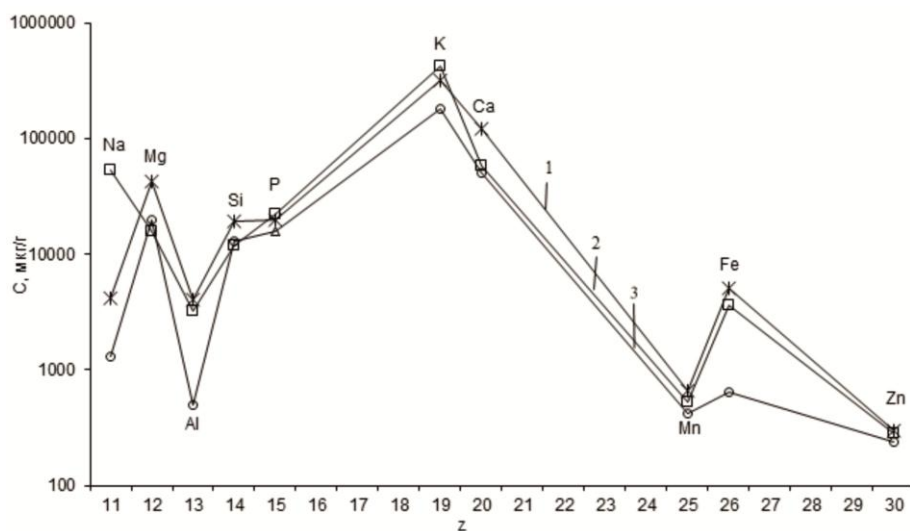


Рис. 5. Содержание макроэлементов в зольных остатках растений:
1 – мелисса; 2 – ромашка; 3 – лабазник

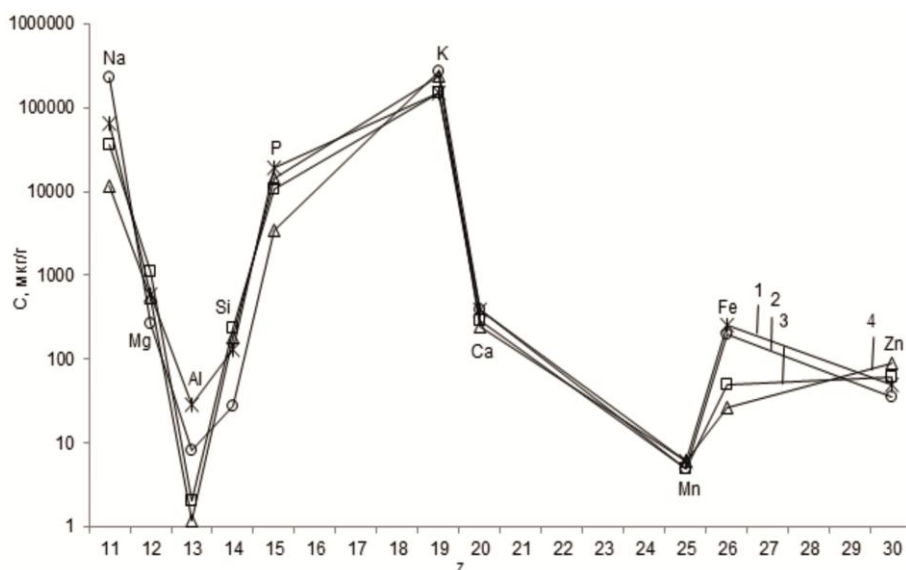


Рис 6. Содержание макроэлементов в золевых остатках органов крыс:
1 – мозг; 2 – кровь; 3 – сердце; 4 – почки

При рассмотрении ИК-спектров растений и древесины (см. рис. 6, кривая 1) можно заключить, что их спектры в основном имеют две основные полосы пропускания. Основная полоса пропускания лежит в области $1450\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ и принадлежит карбонат-ионам CO_3^{2-} (ν_1 – валентные колебания). Полоса в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ принадлежит фосфат ионам PO_4^{3-} (ν_2 – деформационные колебания). Спектры волос и шерсти (см. рис. 2, кривая 2) представлены основной полосой пропускания, лежащей в интервале $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ($\nu_3(\text{F}_2)$ – валентные антисимметричные колебания), принадлежащей сульфат-ионам SO_4^{2-} . Также имеются примеси карбонатов. ИК-спектры органов подопытных животных (крыс) (см. рис. 2, кривая 3) имеют более сложный состав. Основная полоса пропускания принадлежит сульфат-ионам SO_4^{2-} , полоса пропускания, лежащая в интервале $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ принадлежит ковалентно связанной карбонатной группе, которая может появляться вследствие частичного разрушения органической составляющей анализируемого объекта. В области $700\text{--}750\text{ см}^{-1}$ расположены пики, принадлежащие также карбонат-ионам CO_3^{2-} . Пики, лежащие в области $500\text{--}560\text{ см}^{-1}$, скорее всего, принадлежат SiO_4^{4-} -ионам. Таким образом, можно заключить, что анионный состав исследуемых объектов в основном представлен SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

Установленный элементный и молекулярный состав золевых остатков объектов растительного и животного происхождения позволяет рассмотреть возможности устранения матричных влияний при определении микропримесей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для проведения спектрального анализа с описанной выше пробоподготовкой можно рассмотреть следующие способы устранения матричных влияний:

- 1) увеличение значений погрешности с учетом матричных влияний;
- 2) использование буферных смесей;
- 3) введение поправочных коэффициентов;
- 4) введение в стандарты фиксированного количества преобладающих матричных компонентов.

Первый способ нежелателен, так как снижает достоверность получаемых результатов.

Второй способ приводит к изменению аттестованных значений стандартов, что трудно будет учесть при проведении спектрального анализа с использованием метода градуировочного графика.

Третий способ является трудоемким и требует набора большого количества статистического материала.

Для учета матричных влияний в настоящей работе выбран четвертый способ, который может быть реализован путем приготовления специальных корректирующих растворов для приведения в соответствие содержания основных компонентов в стандартных образцах содержанию этих компонентов в пробах. Зная элементный и молекулярный состав зольных остатков исследуемых объектов, были приготовлены водно-спиртовые растворы (1:1), соответствующие содержанию основных соединений, входящих в состав зольных остатков. Расчеты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Состав, приготовление и введение корректирующих растворов
в электроды с СО при анализе различных объектов**

№ п/п	Объект исследования	Макро-элемент (М) ЗО	$\omega(M)$ в ЗО, разбавленном ГП, мас. %	Химическая форма М	Состав КР	$c(X)$ вещества в КР, моль/дм ³	Объем КР, вводимого в СО, см ³
1	Ткани подопытных животных	К	2,5	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	0,24	0,02
2	Растения (надземные части)	К	3,0	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	0,29	0,02
3	Волосы	Ca	2,5	CaSO ₄	CaCl ₂ Na ₂ SO ₄	0,47 0,47	0,02 0,02
4	Шерсть животных	Ca	1,0	CaSO ₄	CaCl ₂ Na ₂ SO ₄	0,19 0,19	0,02 0,02
5	Древесина	Ca	2,0	CaCO ₃	CaCl ₂ Na ₂ CO ₃	0,37 0,37	0,02 0,02

Примечание. ЗО – зольный остаток, М – макроэлемент, СО – стандартный образец; КР – корректирующий раствор; ГП – графитовый порошок.

Рассчитанное содержание компонентов вводили непосредственно в кратер графитового электрода микродозатором, объем капли составлял

0,01 см³. Таким образом, при анализе тканей подопытных животных в стандарты рекомендуется вводить 2 капли водно-спиртовых растворов K₂SO₄, а при анализе растений – K₂CO₃. Более сложная комбинация для учета матричных влияний предполагается при анализе зольных остатков шерсти животных, волос человека и золы древесины. Для приведения в соответствие состава стандартных образцов анализируемым пробам по содержанию макрокомпонентов использовали одновременно два корректирующих раствора, которые непосредственно в электроде в результате химической реакции превращались в малорастворимые сульфат и карбонат кальция. Поскольку еще одним продуктом реакции взаимодействия компонентов двух корректирующих растворов является NaCl, то его введение становится обязательным в пробы золы шерсти животных, волос человека и древесины в количестве, соответствующем его содержанию в стандартных образцах. Все расчеты по введению корректирующих растворов в электроды со стандартными образцами и пробами приведены в табл. 1, 2.

Таблица 2

Состав, приготовление и введение корректирующих растворов в электроды с пробой при анализе волос человека, шерсти животных (бык) и древесины

№ п/п	Объект исследования	Вещество КР	ω(Na) в ЗО, разбавленном ГП, мас. %	ω(Na) в СО после введения в них КР, мас. %	ω(Na), вводимого в пробы, мас. %	c(NaCl) в КР, моль/дм ³	Объем КР, вводимого в пробы, см ³
1	Волосы	NaCl	0,08	2,88	2,8	0,91	0,02
2	Шерсть животных (лось)	NaCl	0,06	1,16	1,1	0,36	0,02
3	Древесина	NaCl	0,004	2,27	2,3	0,75	0,02

Примечание. ЗО – зольный остаток, М – макроэлемент, СО – стандартный образец; КР – корректирующий раствор; ГП – графитовый порошок.

Таблица 3

Содержание микроэлементов в стандартном образце листа березы ЛБ-1, определенное с использованием и без введения корректирующей добавки K₂CO₃ в стандартные образцы (P = 0,95, n = 10, t_{табл.} = 2,28)

Элемент	Аттестованное значение, мкг/г	Найдено сухого стандартного образца ЛБ-1, мкг/г			
		Без добавки K ₂ CO ₃	t _{эксп}	С добавкой K ₂ CO ₃	t _{эксп}
B	50	28 ± 4	12,6	57 ± 8	2,0
Be	0,05	0,027 ± 0,005	10,5	0,044 ± 0,007	1,95
Cd	0,16	0,24 ± 0,03	6,09	0,15 ± 0,02	1,14
Co	0,79	0,65 ± 0,09	3,55	0,72 ± 0,09	1,77
Cr	4,3	3,6 ± 0,3	5,32	4,5 ± 0,5	0,91
Cu	7,3	9,9 ± 1,3	4,57	7,8 ± 0,8	1,44
Mo	0,16	0,12 ± 0,02	4,57	0,16 ± 0,02	0,14
Ni	5,8	4,7 ± 0,4	6,27	6,3 ± 0,6	1,90
Pb	3,7	3,2 ± 0,4	2,85	3,3 ± 0,4	2,28
Ti	59	46 ± 4	7,42	66 ± 8	1,99
V	2,1	1,6 ± 0,4	2,85	2,5 ± 0,6	1,52
W	0,3	0,25 ± 0,07	1,63	0,34 ± 0,05	1,83
Zr	5,5	4,1 ± 0,5	6,40	5,1 ± 0,5	1,82

Эффективность выбранного способа учета матричных влияний при спектральном анализе сложных по составу объектов доказана путем анализа стандартных образцов растений и тканей живых организмов по *t*-критерию Стьюдента. В табл. 3 приведены результаты оценки правильности спектрального определения регламентированных элементов в стандартном образце листа березы ЛБ-1 [19]. Видно, что предлагаемый способ устранения матричного влияния путем введения в СО корректирующих растворов, содержащих соединения, преобладающие в зольных остатках анализируемых проб, достаточно эффективен и может быть использован при проведении анализов исследуемых объектов методом ДАЭС с МАЭС при определении примесей и микропримесей.

Выводы

Данные исследования положены в основу создания методик выполнения измерений методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Методики предназначены для определения основных и примесных элементов при проведении скрининга на 30 элементов. Адекватность предлагаемых подходов проверена при проведении оперативного контроля по алгоритму правильности и внутрилабораторной прецизионности, а также по статистическому контролю с применением карт Шухарта в аккредитованной лаборатории мониторинга окружающей среды (аттестат аккредитации RA.RU.21BO08 от 16.11.2017), входящей в состав Томского регионального центра коллективного пользования НИ ТГУ.

Литература

1. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М. : Мир, 2004. 272 с.
2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М. : Мир, 2004. 216 с.
3. МУК 4.1.1482–03. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : метод. указания. М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. 56 с.
4. МУ ФР.1.31.2013.13831. Методика (метод) измерений массовой концентрации элементов в пробах волос методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. Свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/380.01.00143-2013.2016.
5. Отмахов В.И., Кускова И.С., Петрова Е.В., Краснов Е.А., Замощина Т.А., Решетов Я.Е., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е. Аналитическое сопровождение получения литийсодержащих растительных экстрактов ритмомоделирующего действия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2016. № 2. С. 35–44.
6. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Бабенков Д.Е., Петрова Е.В. Разработка спектральных методик анализа биологических объектов животного происхождения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 37–45.
7. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Петрова Е.В. Определение элементного статуса человека с целью оценки экологической безопасности регионов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 9. С. 50–59.

8. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Горст Д.А., Петрова Е.В., Бабенков Д.Е. Создание методики определения элементного состава клещей для оценки их восприимчивости к возбудителям клещевых инфекций // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 11. С. 23–31.
9. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В., Шилова И.В., Шелег Е.С., Бабенков Д.Е. Элементный анализ лекарственных растений Сибири методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 60–66.
10. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ–УПИ. Екатеринбург, 2003. 12 с.
11. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Павлова А.Н., Обухова А.В. Периодические зависимости распределения химических элементов в зольном остатке волос человека // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 1, ч. II. С. 73–77.
12. Бабенков Д.Е., Отмахов В.И., Петрова Е.В., Повесьма Ю.А., Салосина Ю.Е. Методология выбора алгоритмов оптимизации условий проведения дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. № 85, № 1, ч. II. С. 77–81.
13. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Варламова Н.В. Структурно-методологическая схема создания методик анализа оксидных материалов с применением метода атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 15–17.
14. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
15. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А., Омельченко М.В., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В. Оценка достоверности проведения химического анализа волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 25–36.
16. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Атомно-эмиссионный анализ биологических объектов с целью проведения экомониторинга районов Томской области и горного Алтая // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 1. С. 73–77.
17. Отмахов В.И. Методика оценки экологической безопасности водного бассейна по загрязнению донных отложений // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 6. С. 39–41.
18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.
19. ГСО 8923–2007. Стандартный образец состава листа березы (ЛБ-1) / Ин-т геохимии им. А.П. Вернадского СО РАН. Иркутск, 2007.

Информация об авторах:

Бабенков Денис Евгеньевич, ассистент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: denis_babenkov@list.ru

Кускова Ирина Сергеевна, кандидат химических наук, инженер-исследователь лаборатории мониторинга окружающей среды Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Обухова Анастасия Валерьевна, магистрант кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Отмахов Владимир Ильич, доктор технических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Петрова Елена Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: elena1207@sibmail.com

Рабцевич Евгения Сергеевна, инженер-исследователь Центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 26–39. DOI: 10.17223/24135542/14/2

**D.E. Babenkov, I.S. Kuskova, A.V. Obukhova,
V.I. Otmakhov, E.V. Petrova, E.S. Rabtsevich**

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Atomic emission spectral analysis of plant and animal objects

This article evaluates the accounting of matrix effects in the analysis of plant and animal origin objects by the method of arc atomic emission spectroscopy with a multichannel analyzer of emission spectra. For the preparation of samples for analysis by this method, it is preferable to use dry mineralization. The method of dry mineralization is based on the complete decomposition of organic substances by burning the analyzed sample in a muffle furnace at a controlled temperature. Based on data about the elemental and molecular composition of the ash residues obtained using the method of arc atomic emission spectroscopy and the method of IR-spectroscopy the nature of the objects considered in the work was investigated and revealed. It has been established that the ash residues of flora and fauna mainly consist of carbonates and sulphates of alkaline and alkaline-earth elements. Most often mineral salts of calcium are included in the composition of the ash residues of animal tissues, and potassium is a part of plant ash. Sometimes phosphates are present in small quantities. Using the data about the mineral composition of the ash, as necessary, you can identify the studied objects, hair composition data can be used to assess the ecological situation of the regions, and small additives of human hair and animal hair ash can be effectively used in materials science. The determination of the elemental composition of medicinal plants and organs of experimental animals is an important part of the medicinal preparations creation. Trace elements are usually determined by diluting the ash residue by no more than 10–20 times, the content of the matrix in the sample remains quite high (up to 2–4% of the mass. by cation), which significantly affects the metrological characteristics of the quantitative determination of trace contaminants in the studied objects. The elimination of matrix effects is proposed to be carried out by adding to the graphite based standard samples aqueous-alcoholic solutions of the salts prevailing in the ash residues. Moreover, the content of the added salt should strictly correspond to its content in the ashes. For this, it is necessary to screen for macro elements prior to analysis. The proposed approaches are implemented at the stage of creation and certification of techniques for analyzing the content of elements in the studied objects.

Key words: *matrix influences, ash residue, plant and animal origin objects, spectral analysis, elemental and molecular composition.*

References

1. Skal'nyj A.V.; Rudakov I.A. Bioelementy v medicine. Mir: Moskva, 2004; s. 272.
2. Skal'nyj A.V. Himicheskie elementy v fiziologii i ekologii cheloveka. Mir: Moskva, 2004; s. 216.

3. MUK 4.1.1482-03 *Opređenje himičeskih elementov v biologičeskih sredah i preparatah metodami atomno-emissionnoj spektroskopii s induktivno-svyazannoj plazmoj i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoj plazmoj: Metodicheskie ukazaniya. Fed. centr gos-sanepidnadzora Minzdrav Rossii: Moskva, 2003; s. 20.*
4. MU FR.1.31.2013.13831 *Metodika (metod) izmerenij massovoj koncentracii elementov v probah volos metodom atomno-emissionnogo analiza s dugovym vzbuzhdeniem spektra. Svidetel'stvo ob attestacii metodiki (metoda) izmerenij №08-47/380.01.00143-2013. 2016; s. 11.*
5. Otmahov V.I.; Kuskova I.S.; Petrova E.V.; Krasnov E.A.; Zamoshchina T.A.; Reshetov Ya.E.; Rabcevic E.S.; Babenkov D.E. *Analiticheskoe soprovozhdenie polucheniya litijsoedержащих растений экстрактов ритмомодулирующего действия. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2016, 2(4), ss. 35-44.*
6. Otmahov V.I.; Rabcevic E.S.; Babenkov D.E.; Petrova E.V. *Razrabotka spektral'nyh metodik analiza biologičeskih ob'ektov životnogo proiskhoždeniya. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2018, 12, ss. 37-45.*
7. Otmahov V.I.; Obuhova A.V.; Ondar S.A.; Petrova E.V. *Opređenje elementnogo statusa čeloveka s cel'yu ocenki ekologičeskoj bezopasnosti regionov. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2017, 9, ss. 50-59.*
8. Otmahov V.I.; Rabcevic E.S.; Gorst D.A.; Petrova E.V.; Babenkov D.E. *Sozdanie metodiki opredeleniya elementnogo sostava kleshčej dlya ocenki ih vospriimčivosti k vzbuditeljam kleshčevyh infekcij. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2018, 11, ss. 23-31.*
9. Otmahov V.I.; Rabcevic E.S.; Petrova E.V.; Shilova I.V.; Sheleg E.S.; Babenkov D.E. *Elementnyj analiz lekarstvennyh rastenij Sibiri metodom dugovoj atomno-emissionnoj spektrometrii s mnogokanal'nym analizatorom emissionnyh spektrov. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2019, 85, 1, CHast' II, ss. 60-66.*
10. GSO 8487-2003. *Standartnye obrazcy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesej. Komplekt SOG-37. UGTU-UI: Ekaterinburg, 2003, s. 12.*
11. Otmahov V.I.; Sarkisov Yu.S.; Pavlova A.N.; Obuhova A.V. *Periodicheskie zavisimosti raspredeleniya himičeskih elementov v zol'nom ostatke volos čeloveka. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2019, 85, 1, CHast' II, ss. 73-77.*
12. Babenkov D.E.; Otmahov V.I.; Petrova E.V.; Poves'ma Yu.A.; Salosina Yu.E. *Metodologiya vybora algoritmov optimizacii uslovij provedeniya dugovogo atomno-emissionnogo spektral'nogo analiza. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2019, 85, 1, CHast' II, ss. 77-81.*
13. Otmahov V.I.; Petrova E.V.; Varlamova N.V. *Strukturno-metodologičeskaya skhema sozdaniya metodik analiza oksidnyh materialov s primeneniem metoda atomno-emissionnoj spektroskopii. Zav. lab-ya. Diagn. mat-lov. 2008, 74, 8, ss. 15-17.*
14. Otmahov V.I. *Metodologičeskie osobennosti sozdaniya metodik atomno-emissionnogo analiza različnyh ob'ektov. Analitika i kontrol'. 2005, 9, 3, ss. 245-249.*
15. Otmahov V.I.; Obuhova A.V.; Ondar S.A.; Omel'chenko M.V.; Rabcevic E.S.; Petrova E.V. *Ocenka dostovernosti provedeniya himičeskogo analiza volos metodom dugovoj atomno-emissionnoj spektroskopii. Vestnik Tom. gos. un-ta. 2018, 12, ss. 25-36.*
16. Otmahov V.I.; Petrova E.V. *Atomno-emissionnyj analiz biologičeskij ob'ektov s cel'yu provedeniya ekomonitoringa rajonov Tomskoj oblasti i gornogo Altaya. Izv. Tom. politekhn. un-ta. 2004, 307, 1, ss. 73-77.*
17. Otmahov V.I. *Metodika ocenki ekologičeskoj bezopasnosti vodnogo bassejna po zagrязneniyu donnyh otloženij. Izv. Tom. politekhn. un-ta. 2003, 306, 6, ss. 39-41.*
18. Nakamoto K. *IK spektry i spektry KR neorganičeskij i koordinacionnyh soedinenij (pod red. Pentina Yu.A.). Mir: Moskva, 1991; ss. 137, 154.*
19. GSO 8923-2007. *Standartnyj obrazec sostava lista berezy (LB-1). Inst. geohim. im. A.P. Vernadskogo SO RAN: Irkutsk, 2007.*

Information about the authors:

Babenkov Denis, assistant, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: denis_babenkov@list.ru

Kuskova Irina, PhD, engineer-researcher, Laboratory of environment monitoring, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kuskova.i@mail.ru

Obukhova Anastasiya, master student, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nastyuffka201095@gmail.com

Otmakhov Vladimir, PhD, Professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: otmahov2004@mail.ru

Petrova Elena, PhD, assistant professor, Analytical Chemistry Department, Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elena1207@sibmail.com

Rabtsevich Evgeniya, engineer-researcher, Shared Access Center «Analytical Center for Geochemistry of Natural Systems», National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: evgenia882-a@mail.ru

УДК 543.544.32:544.723
DOI: 10.17223/24135542/14/3

Ю.С. Сотникова, Ю.В. Патрушев

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
(г. Новосибирск, Россия)*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия)*

Монолитные колонки для ВЭЖХ с сорбентом на основе 1-винил-2-пирролидона

Органические монолитные колонки имеют ряд преимуществ по сравнению с колонками, полученными на основе неорганических материалов. Например, органические монолиты являются химически стабильными в широком диапазоне значений pH и имеют одинаковый химический состав на поверхности и внутри глобул сорбента. Наряду с классическими монолитными сорбентами на основе дивинилбензол-стирола для приготовления монолитов могут быть использованы вещества различного химического происхождения. Чаще всего это вещества на основе акрилатов, ароматические мономеры с различными функциональными группами или мономеры с гетероатомами. Разнообразие органических монолитов и интерес к ним связаны с тем, что химические свойства неподвижной фазы могут оказывать существенное влияние на селективность колонки. Одним из перспективных мономеров для синтеза полимерных монолитных материалов является 1-винил-2-пирролидон. Этот мономер нетоксичен, биосовместим, а также обладает как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами. В данном исследовании представлена монолитная колонка с сорбентом на основе органического сополимера 1-винил-2-пирролидона, стирола и дивинилбензола. Монолит был синтезирован в стеклянных трубках с внутренним диаметром 2 мм. Пористую структуру монолита исследовали с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Изучены гидродинамические и хроматографические свойства приготовленных колонок. Для исследования механизма удерживания использовали неполярное вещество (бензол) и полярное вещество (фенол). Представлены примеры разделения малых молекул и некоторых полимерных молекул.

Ключевые слова: ВЭЖХ, монолитные колонки, пористые полимеры, 1-винил-2 пирролидон.

Введение

В качестве неподвижной фазы для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) используют материалы неорганической и органической природы. Основным типом колонок для ВЭЖХ являются насадочные, сорбент в которых представляет собой сферические гранулы. Однако существует класс колонок, в которых сорбент находится в виде монолита,

заполняющего весь объем колонки и пронизанного каналами, которые называют транспортными порами. Монолиты бывают неорганической природы: пористые силикагели, синтезированные внутри колонки золь-гель методом. Известны также монолиты органической природы. Они более разнообразны по химическому составу. Преимущества органических монолитных колонок для ВЭЖХ связаны, прежде всего, с их высокой проницаемостью и возможностью синтеза пористого полимерного сорбента непосредственно внутри колонки. Это позволяет создавать колонку с теми характеристиками, которые необходимы для конкретной задачи разделения. В зависимости от химической природы прекурсора, используемого при синтезе сорбента, можно регулировать селективность монолитной колонки. Ранее нами были описаны монолитные колонки на основе 1-винилимидазола и 4-винилпиридина. Они продемонстрировали различную селективность в зависимости от количества азотсодержащего мономера в исходной полимеризационной смеси [1, 2].

Одним из перспективных прекурсоров для синтеза органических хроматографических сорбентов является 1-винил-2-пирролидон (ВП). Этот мономер проявляет одновременно гидрофильные (за счет полярной амидной группы) и гидрофобные (за счет метиленовой группы) свойства. Благодаря своей амфифильности ВП в основном используют для получения водорастворимых форм поли-ВП. Особенностью ВП являются его низкая токсичность, биосовместимость, комплексообразующие свойства. В связи с этим поли-ВП широко используется в косметической, текстильной и химической промышленности, фармацевтике, медицине [3]. Сополимеры ВП и сшивающих бифункциональных мономеров, представляющие собой трехмерную структуру, используются в хроматографии [4], твердофазной экстракции [5–7], концентрировании [8], электрофорезе [9].

В данной работе предложен монолитный органический сорбент для ВЭЖХ с функциональными группами 1-винил-2-пирролидона. Исследованы хроматографические, текстурные, гидродинамические свойства монолитного сорбента на основе сополимера стирол / дивинилбензол / 1-винил-2-пирролидон. Продемонстрирована возможность проводить разделение малых молекул и макромолекул на приготовленной колонке.

Экспериментальная часть

В работе использовали жидкостный хроматограф Милихром А-02 с автоматическим программируемым дозатором. Реактивы: вода деионизованная (0,05 мкСм/см), ацетонитрил (НПО Экрос, Санкт-Петербург), стирол (99%), дивинилбензол (80%, смесь изомеров), 1-винил-2-пирролидон (99%), перекись бензоила, Pluronic 10R5 (бифункциональный блок-сополимер поли(пропиленгликоль)-блок-поли(этиленгликоль)-блок-поли(пропиленгликоль) со средней молекулярной массой 2 000). Все реактивы производства Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Штайнхайм, Германия. В качестве колонок сравнения использовали полумикромикрокolonки длиной 75 мм и внутренним диа-

метром 2 мм: 1) с сорбентом Диасфер-250-СТ (дивинилбензол-стирольный сополимер, диаметр гранул 5 мкм); 2) с сорбентом ProntoSIL-120-5-C18 (силикагельный сорбент, модифицированный группами C_{18} , диаметр гранул сорбента 5 мкм); обе колонки производства ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск.

1. Предварительная обработка стеклянной трубки

Для приготовления колонок использовали трубки из свинцового стекла С87-2 внутренним диаметром 2 мм.

Для того чтобы обеспечить химическую пришивку монолита к стенке колонки, необходимо предварительно обработать поверхность стекла. Для этого использовали 3-(триметоксисил)пропилметакрилат (ТМСПМ), бифункциональный сшивающий агент. Алкоксильными группами ТМСПМ взаимодействует с поверхностными силанольными группами стеклянной трубки, а двойная связь реагента принимает участие в радикальной полимеризации при образовании монолита. Предварительная обработка стеклянной трубки описана в [1].

2. Приготовление колонок

Готовили полимеризационную смесь, состоящую из сомономеров (стирол (Ст), дивинилбензол (ДВБ), 1-винил-2-пирролидон (ВП)) в объемном соотношении 20:50:30%. Общий объем мономеров составлял 2 мл, объем порообразователя, в качестве которого использовали Pluronic 10R5, – 3 мл. В качестве инициатора полимеризации использовали пероксид бензоила, содержание которого составляло 1% от суммарной массы мономеров.



Рис. 1. Внешний вид монолитной колонки.

Предварительно обработанную стеклянную трубку заполняли полимеризационной смесью и запаивали оба конца. Далее трубку помещали в воздушный термостат на 4 ч при температуре 80°C. После этого трубку с монолитом охлаждали и вырезали колонку нужной длины. В работе использовали колонки длиной от 50 до 90 мм.

Колонку устанавливали в хроматограф Милихром А-02 при помощи стандартных фиттингов. Для удаления порообразователя и остатков полимеризационной смеси колонку промывали ацетонитрилом со скоростью 50 мкл/мин. Объем ацетонитрила для промывки колонки составлял 20 мл. После этого колонка была готова к работе. Внешний вид приготовленных монолитных колонок представлен на рис. 1.

3. Текстурыные свойства монолитного сорбента

3.1. Транспортные поры

Для исследования приготовленных монолитов методом электронной сканирующей микроскопии монолит извлекали из трубки и отрезали от него примерно 2 мм по длине.

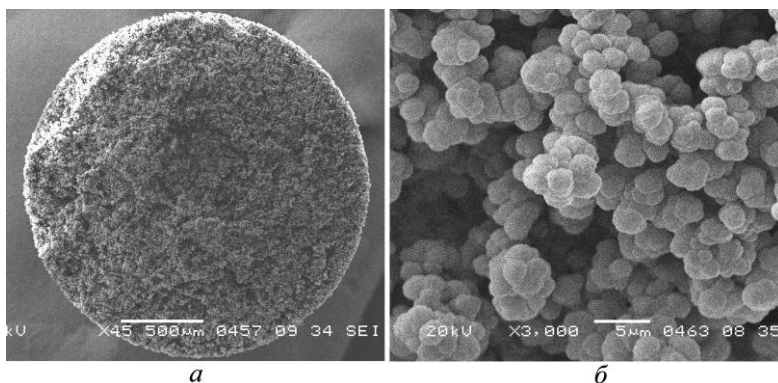


Рис. 2. Микрофотография монолитной колонки: *а* – поперечное сечение монолита, извлеченного из стеклянной трубки; *б* – фрагмент макроструктуры монолитного сорбента

На рис. 2 показан общий вид приготовленного монолита, извлеченного из колонки. Наблюдается картина, типичная для органических пористых полимеров на основе Ст и ДВБ. Каркас монолита представляет собой ассоциаты из глобул различного диаметра. Между ассоциатами глобул находятся пустые полости, которые являются транспортными порами для движения элюента вдоль колонки.

3.2. Адсорбционные поры

Для изучения пористой структуры полученного материала сорбент извлекали из приготовленной и промытой колонки, высушивали в течение 4 ч

при температуре 150°C. Затем сухой сорбент исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ, составила 399 м²/г. Объем мезопор – 0,25 см³/г. Средний диаметр пор составил 2,5 нм (метод ВЈН, адсорбционная ветвь изотермы).

4. Гидродинамические свойства

Сопротивление колонки потоку подвижной фазы определяется транспортными порами (полостями в каркасе монолита), размер и количество которых зависит от состава материала и условий полимеризации. Рассмотрим, как перепад давления на приготовленных колонках зависит от состава исходной полимеризационной смеси.

На рис. 3 представлены зависимости перепада давления на исследованных колонках от скорости потока подвижной фазы. Видно, что для насадочных колонок (ProntoSIL 120-5-C18 и Диасфер 250-СТ) угол наклона графика линейной зависимости существенно больше, чем для приготовленной монолитной колонки. То есть гидродинамическое сопротивление насадочных колонок значительно выше по сравнению с монолитной.

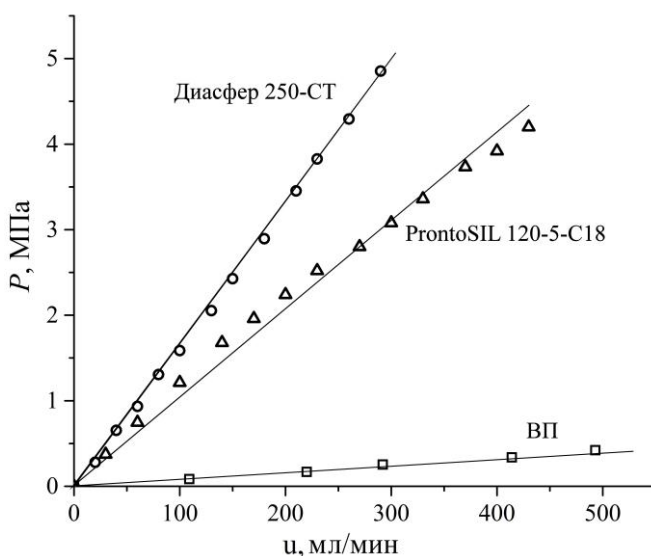


Рис. 3. Зависимость перепада давления на колонках от объемной скорости потока подвижной фазы (ацетонитрила)

Для характерных значений потока элюента в жидкостной хроматографии проницаемость колонки можно определить по уравнению Дарси [10, 11]:

$$B_0 = \frac{u\eta L}{\Delta P},$$

где ΔP – перепад давления на колонке, L – длина колонки, η – вязкость подвижной фазы, u – линейная скорость потока подвижной фазы.

Рассчитанные из полученных зависимостей коэффициенты проницаемости (таблица) для монолитной колонки примерно на порядок выше, чем для насадочных.

Значения коэффициентов проницаемости для исследованных колонок

Колонка	Длина колонки, мм	Диаметр гранул сорбента, мкм	$B^0 (\times 10^{13} \text{ м}^2)$
ProntoSIL 120-5-C18	75	5	0,18
Диасфер-250 СТ	75	5	0,12
ВП	75	—	9,97

То есть при одном и том же потоке элюента перепад давления на монолитных колонках будет намного меньше, чем на насадочных. Поэтому использование монолитных колонок позволяет работать при более низких значениях перепада давления по сравнению с насадочными. Как следствие, возникает возможность как ускорить процесс разделения, так и использовать длинные колонки при умеренных давлениях.

5. Зависимость ВЭТТ от скорости потока подвижной фазы

Для того чтобы оценить эффективность приготовленной колонки, строили зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), от линейной скорости потока подвижной фазы (рис. 4).

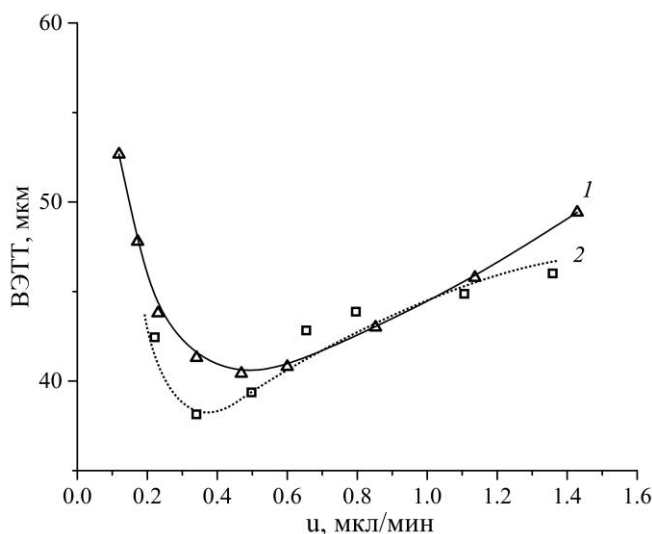


Рис. 4. Зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы для колонок: 1 – ВП; 2 – Диасфер 250-СТ. Подвижная фаза: ацетонитрил / вода в объемном отношении 70/30

Чем меньше величина ВЭТТ, тем выше эффективность хроматографической колонки. В качестве тестового вещества использовали бензол. Максимальная эффективность колонки Диасфер 250-СТ несколько выше, чем колонки ВП (см. рис. 4). Оптимальная линейная скорость подвижной фазы

составляет 0,3–0,4 мм/с для колонки Диасфер 250-СТ и 0,4–0,5 мм/с для колонки ВП. Однако на практике хроматографирование редко проводят при оптимальных скоростях потока, поскольку они достаточно низкие и разделение при этом занимает длительное время. Обычно скорость потока подвижной фазы выше оптимальной. Как видно из рис. 4, при скоростях потока, больших, чем оптимальная (правая ветвь зависимости), величина эффективности для обеих колонок примерно одинакова.

Смешанный механизм удерживания

Известно, что для обращенно-фазовой ВЭЖХ существует эмпирическая зависимость десятичного логарифма фактора удерживания ($\lg k$) от объемной доли органического растворителя в элюенте (ϕ). Эта зависимость является линейной в широком интервале значений ϕ , если имеет место распределительный механизм удерживания аналитов на неподвижной фазе. Распределительный механизм обычно характерен для типичных обращенно-фазовых сорбентов с привитыми углеводородными группами. Для неподвижных фаз на основе пористых полимеров часто наблюдается смешанный механизм удерживания: распределительный и адсорбционный [12]. Это приводит к тому, что с увеличением содержания органической составляющей в элюенте зависимость $\lg k$ от ϕ отклоняется от линейной. Если же в полимерном сорбенте присутствуют гидрофильные функциональные группы, то при высоком содержании органической составляющей в подвижной фазе существенный вклад в удерживание вносят гидрофильные взаимодействия [12–14]. В этом случае зависимость $\lg k$ от ϕ имеет минимум.

На рис. 5 представлены зависимости фактора удерживания (в логарифмической шкале) от объемной доли ацетонитрила в подвижной фазе для монолитной колонки ВП и для колонки сравнения. В качестве колонки сравнения выбрана обращенно-фазовая колонка с силикагельным сорбентом ProntoSIL C18. В качестве тестовых веществ использовали бензол, как неполярный компонент и фенол как компонент, способный взаимодействовать с образованием водородной связи (в качестве донора протона).

Видно, что при любом содержании ацетонитрила в элюенте выше 40% зависимости для бензола являются линейными для обеих исследованных колонок. Для фенола зависимость также линейна в диапазоне содержания ацетонитрила в элюенте от 40% до 80%. Однако при дальнейшем повышении содержания ацетонитрила для колонки C18 зависимость остается линейной до 100% ацетонитрила в элюенте, а для колонки с монолитным сорбентом картина меняется. Видно, что повышение объемной доли ацетонитрила от 40 до 80% приводит к линейной зависимости $\lg k$ от ϕ . При доле ацетонитрила в элюенте выше 80% зависимость приобретает нелинейный характер, а когда величина ϕ становится выше 90%, фактор удерживания начинает возрастать. Рост продолжается до $\phi = 100$. Таким образом, данная зависимость имеет минимум в области значений ϕ от 90 до 92. Такая форма зависимости может указывать на то, что при объемной доле

ацетонитрила в элюенте, большей 90%, разделение происходит по механизму гидрофильных взаимодействий.

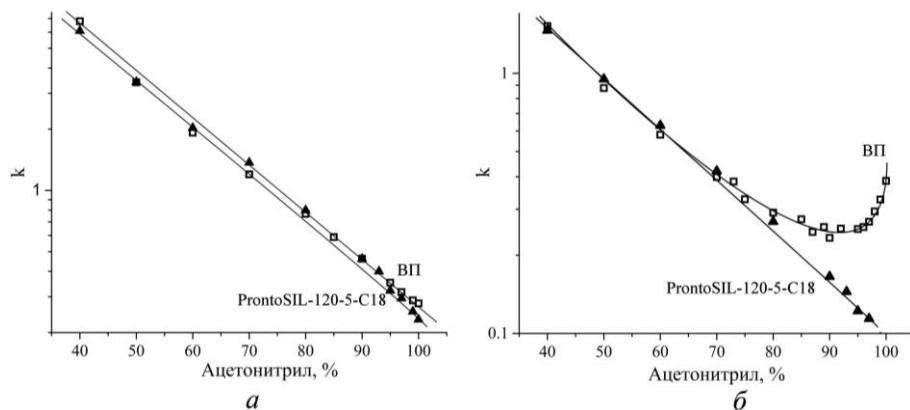


Рис. 5. Зависимости фактора удерживания от состава подвижной фазы по бензолу (а) и фенолу (б). Подвижная фаза: ацетонитрил/вода

Действительно, для того чтобы работал механизм гидрофильных взаимодействий, необходимо иметь полярный сорбент, полярный аналит и подвижную фазу, обогащенную органической составляющей (обычно от 60% до 90% ацетонитрила) [15]. В колонке ВП полярность обеспечивают пирролидоновые функциональные группы. На этих гидрофильных фрагментах адсорбируются молекулы воды, образуя на поверхности полимерного сорбента слой жидкости, обогащенный водой. Полярные аналиты (в нашем случае фенол) абсорбируются в этом слое. Подвижная фаза, обогащенная органической составляющей (ацетонитрил), и поверхностный слой жидкости, обогащенный водой, конкурируют в процессе распределения молекул фенола. Теперь, если увеличить содержание ацетонитрила в подвижной фазе, сорбционное равновесие будет сдвинуто в сторону поверхностного слоя и фенол будет удерживаться сильнее. Если же в подвижную фазу добавить воду, то равновесие будет сдвигаться в сторону объемной подвижной фазы, а удерживание фенола будет слабее, поскольку он больше времени будет проводить в элюенте.

Примеры разделения на приготовленных колонках

Приготовленные монолитные колонки на основе 1-винил-2-пирролидона позволяют разделять как вещества с небольшой молекулярной массой, так и макромолекулы. На рис. 6 представлен пример разделения нитропроизводных ароматических углеводородов в градиентном режиме на колонке длиной 70 мм. На рис. 7 можно видеть хроматограммы полипропиленгликолей (ППГ) с молекулярной массой 250 и 425. В качестве хроматографического детектора использовали детектор заряженных аэрозолей, входящий в состав хроматографа DIONEX UltiMate 3000 (Thermo scientific, США).

Разделение ППГ на колонке ВП проходит, вероятно, по обращенно-фазовому механизму. Каждая молекула полипропиленгликоля имеет относительно гидрофобную полиэфирную цепь и гидрофильные концевые ОН-группы. Чем короче длина цепи ППГ, тем больше влияние на механизм удерживания концевых групп. Чем короче цепь, тем более гидрофильные свойства проявляет макромолекула ППГ. В обращенно-фазовом режиме разделение ППГ происходит по длине цепи макромолекул: первыми элюируются самые короткие молекулы, а в конце самые длинные.

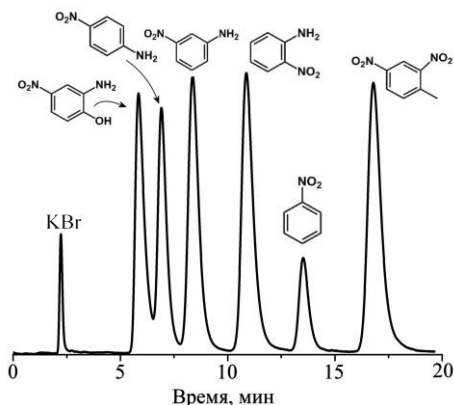


Рис. 6. Разделение смеси нитропроизводных ароматических углеводородов. Длина колонки – 70 мм. Поток элюента – 100 мкл/мин. Подвижная фаза – вода / ацетонитрил. Градиент: 1–5 мин – 40% (AcN), 5–10 мин – 50% (AcN), 10–20 мин – 50% (AcN)

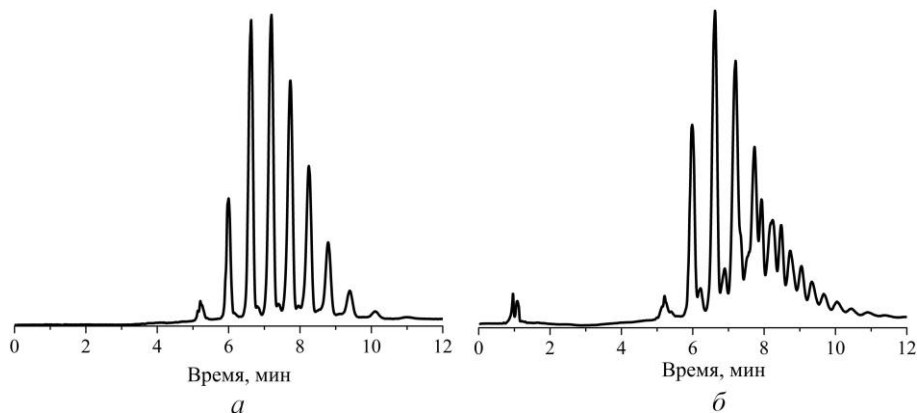


Рис. 7. Хроматограммы полипропиленгликоля с $M_g = 250$ г/моль (Serva) (а) и полипропиленгликоля с $M_g = 425$ г/моль (Loba Feinchemie) (б). Концентрации анализов 5 мг/мл в 10%-ном ацетонитриле. Длина колонки 88 мм. Условия: температура 30С°; элюент вода / ацетонитрил; градиент от 10 до 70% за 7 мин; скорость 0,30 мл/мин. Объем пробы 3 мкл

Таким образом, на рис. 6, 7 представлено распределение молекул ППГ по молекулярным массам. При сравнении хроматограмм можно предполо-

жить, что ППГ-425 имеет более однородный изомерный состав, поскольку отчетливо видны основные пики гомологического ряда. ППГ-250, наоборот, имеет менее однородный состав. Между пиками, отвечающими за линейные изомеры, наблюдаются довольно большие пики, которые, по видимому, отвечают за разветвленные полипропиленгликоли.

Заключение

В работе представлена колонка для ВЭЖХ с новым монолитным сорбентом на основе 1-винил-2-пирролидона. Проведена оценка хроматографических свойств колонки. Показано, что гидродинамическое сопротивление колонки с монолитным органическим сорбентом примерно на порядок ниже, чем для насадочных колонок с диаметром гранул сорбента 5 мкм. При этом эффективность монолитной колонки сопоставима с эффективностью насадочной колонки с сорбентом аналогичной природы. Показано, что наличие гидрофильных пирролидоновых групп в монолите позволяет колонке работать как в обращенно-фазовом, так и в гидрофильном режиме в зависимости от состава элюента.

Литература

1. Patrushev Y V., Sidelnikov V.N., Yudina Y.S. Monolithic columns with organic sorbent based on poly-1-vinylimidazole for high performance liquid chromatography // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. № 91. P. 581–585.
2. Patrushev Y., Yudina Y., Sidelnikov V. Monolithic rod columns for HPLC based on divinylbenzene-styrene copolymer with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine // J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2018. № 41. P. 458–466.
3. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2015. № 54. P. 293–243.
4. Kou C.R., Luoh H.D., Huang C.C., Den T.G. Reversed phase and normal phase liquid chromatography on poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) or poly(1-vinylimidazole) bonded silica using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane as coupling agent. Stationary phases 23 // Fresenius. J. Anal. Chem. 1990. № 336. P. 409–414.
5. Brousmiche D.W., O’Gara J.E., Walsh D.P., Lee P.J., Iraneta P.C., Trammell B.C., Xu Y., Mallet C.R. Functionalization of divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer particles: Ion exchangers for solid phase extraction // J. Chromatogr. A. 2008. № 1191. P. 108–117.
6. Peruzzi M., Bartolucci G., Cioni F. Determination of phenoxyalkanoic acids and other herbicides at the ng/ml level in water by solid-phase extraction with poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone) sorbent and high-performance liquid chromatography – diode-array detection // J. Chromatogr. A. 2000. № 867. P. 169–175.
7. Rosales-Conrado N., León-González M.E., Pérez-Arribas L.V., Polo-Díez L.M. Capillary liquid chromatography of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in apple juice samples after preconcentration on a cation exchanger based on polydivinylbenzene-N-vinylpyrrolidone // J. Chromatogr. A. 2005. № 1076. P. 202–206.
8. Jiang H., Yuan H., Qu Y., Liang Y., Jiang B., Wu Q., Deng N., Liang Z., Zhang L., Zhang Y. Preparation of hydrophilic monolithic capillary column by in situ photo-polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone and acrylamide for highly selective and sensitive enrichment of N-linked glycopeptides // Talanta. 2016. № 146. P. 225–230.

9. Xu R.J., Vidal-Madjar C., Seville B., Diez-Masa J.C. Separation of basic proteins by capillary zone electrophoresis with coatings of a copolymer of vinylpyrrolidone and vinylimidazole // *J. Chromatogr. A*. 1996. № 730. P. 289–295.
10. Cramers C.A., Rijks J.A., Schutjes C.P.M. Factors determining flow rate in chromatographic columns // *Chromatographia*. 1981. № 14. P. 439–444.
11. Barrioulet M.P., Delaunay-Bertoncini N., Demesmay C., Rocca J.L. Development of acrylate-based monolithic stationary phases for electrochromatographic separations // *Electrophoresis*. 2005. № 26. P. 4104–4115.
12. Causon T.J., Nischang I. Critical differences in chromatographic properties of silica- and polymer-based monoliths // *J. Chromatogr. A*. 2014. № 1358. P. 165–171.
13. Urban J., Skeeikova V., Jandera P., Kubickova R., Pospisilova M. Preparation and characterization of polymethacrylate monolithic capillary columns with dual hydrophilic interaction reversed-phase retention mechanism for polar compounds // *J. Sep. Sci.* 2009. № 32. P. 2530–2543.
14. Jiang Z., Smith N.W., Ferguson P.D., Taylor M.R. Hydrophilic interaction chromatography using methacrylate-based monolithic capillary column for the separation of polar analytes // *Anal. Chem.* 2007. № 79. P. 1243–1250.
15. Jandera P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review // *Anal. Chim. Acta*. 2011. № 1692. P. 1–25.

Информация об авторах:

Сотникова Юлия Сергеевна, аспирант кафедры аналитической химии факультета естественных наук Новосибирского национального исследовательского государственного университета (г. Новосибирск, Россия); младший научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: julias94@catalysis.ru
Патрушев Юрий Валерьевич, доцент кафедры аналитической химии факультета естественных наук Новосибирского национального исследовательского государственного университета (г. Новосибирск, Россия); научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: patrush@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 40–52. DOI: 10.17223/24135542/14/3

Yu.V. Sotnikova, Yu.V. Patrushev

*Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russia)
Boraskov Institute of Catalysis (Novosibirsk, Russia)*

Monolithic columns for HPLC with sorbent based on 1-vinyl-2-pyrrolidone

Organic monolithic columns have several advantages compared to columns obtained on the basis of inorganic materials. For example, organic monoliths are chemically stable in a wide range of pH values and have the same chemical composition on the surface of the sorbent globules and inside the bulk. Along with classical monolithic sorbents based on divinylbenzene-styrene, substances of different chemical origin can be used for the preparation of monoliths. Most often, these are acrylate-based substances, aromatic monomers with different functional groups or monomers with heteroatoms. The diversity of organic monoliths and the interest in them are related to the fact that chemical features of a stationary phase can have a significant impact on column selectivity. One of the promising monomers for the synthesis of polymeric monolithic materials is 1-vinyl-2 pyrrolidone. This monomer is non-toxic, biocompatible, and also has both hydrophilic and hydrophobic properties. This work describes a novel organic polymer monolithic column was developed by copolymerizing 1-vinyl-2-pyrrolidone, styrene and divinylbenzene. The monolith was synthesized

in glass tubes with the inner diameter of 2 mm. The porous structure of the monolithic material was characterized by scanning electron microscopy and low-temperature nitrogen adsorption. Hydrodynamic and chromatographic properties of the prepared columns were studied. To investigate the retention mechanism, a non-polar substance (benzene) and a polar substance (phenol) were used. An examples of small molecules and some polymer molecules separations are presented.

Key words: HPLC, monolithic columns, porous polymers, 1-vinyl-2-pyrrolidone.

References

1. Patrushev Y V., Sidelnikov V.N., Yudina Y.S. Monolithic columns with organic sorbent based on poly-1-vinylimidazole for high performance liquid chromatography. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017, 91, 581–585.
2. Patrushev Y., Yudina Y., Sidelnikov V. Monolithic rod columns for HPLC based on divinylbenzene-styrene copolymer with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2018, 41, 458–466.
3. Teodorescu M., Bercea M. Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015, 54, 293–243.
4. Kou C.R., Luoh H.D., Huang C.C., Den T.G. Reversed phase and normal phase liquid chromatography on poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) or poly(1-vinylimidazole) bonded silica using γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane as coupling agent. *Stationary phases 23. Fresenius. J. Anal. Chem.* 1990, 336, 409–414.
5. Brousmiche D.W., O’Gara J.E., Walsh D.P., Lee P.J., Iraneta P.C., Trammell B.C., Xu Y., Mallet C.R. Functionalization of divinylbenzene/N-vinylpyrrolidone copolymer particles: Ion exchangers for solid phase extraction. *J. Chromatogr. A*. 2008, 1191, 108–117.
6. Peruzzi M., Bartolucci G., Cioni F. Determination of phenoxyalkanoic acids and other herbicides at the ng/ml level in water by solid-phase extraction with poly(divinylbenzene-co-N-vinylpyrrolidone) sorbent and high-performance liquid chromatography – diode-array detection. *J. Chromatogr. A*. 2000, 867, 169–175.
7. Rosales-Conrado N., León-González M.E., Pérez-Arribas L.V., Polo-Diez L.M. Capillary liquid chromatography of chlorophenoxy acid herbicides and their esters in apple juice samples after preconcentration on a cation exchanger based on polydivinylbenzene-N-vinylpyrrolidone. *J. Chromatogr. A*. 2005, 1076, 202–206.
8. Jiang H., Yuan H., Qu Y., Liang Y., Jiang B., Wu Q., Deng N., Liang Z., Zhang L., Zhang Y. Preparation of hydrophilic monolithic capillary column by in situ photopolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidinone and acrylamide for highly selective and sensitive enrichment of N-linked glycopeptides. *Talanta*. 2016, 146, 225–230.
9. Xu R.J., Vidal-Madjar C., Sebillé B., Diez-Masa J.C. Separation of basic proteins by capillary zone electrophoresis with coatings of a copolymer of vinylpyrrolidone and vinylimidazole. *J. Chromatogr. A*. 1996, 730, 289–295.
10. Cramers C.A., Rijks J.A., Schutjes C.P.M. Factors determining flow rate in chromatographic columns. *Chromatographia*. 1981, 14, 439–444.
11. Barrioulet M.P., Delaunay-Bertoncini N., Demesmay C., Rocca J.L. Development of acrylate-based monolithic stationary phases for electrochromatographic separations. *Electro-phoresis*. 2005, 26, 4104–4115.
12. Causon T.J., Nischang I. Critical differences in chromatographic properties of silica- and polymer-based monoliths. *J. Chromatogr. A*. 2014, 1358, 165–171.
13. Urban J., Skeeikova V., Jandera P., Kubickova R., Pospisilova M. Preparation and characterization of polymethacrylate monolithic capillary columns with dual hydrophilic interaction reversed-phase retention mechanism for polar compounds. *J. Sep. Sci.* 2009, 32, 2530–2543.

14. Jiang Z., Smith N.W., Ferguson P.D., Taylor M.R. Hydrophilic interaction chromatography using methacrylate-based monolithic capillary column for the separation of polar analytes. *Anal. Chem.* 2007, 79, 1243–1250.
15. Jandera P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review. *Anal. Chim. Acta.* 2011, 1692, 1–25.

Information about the authors:

Sotnikova Yuliia, PhD-student, Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russia); scientific researcher, Boreskov Institute of Catalysis (Novosibirsk, Russia). E-mail: julias94@catalysis.ru

Patrushev Yuri, associated professor at the Department of analytical chemistry, Novosibirsk State University (Novosibirsk, Russia); Boreskov Institute of Catalysis (Novosibirsk, Russia). E-mail: patrush@catalysis.ru

УДК 692:691.002:658.562
DOI: 10.17223/24135542/14/4

А.А. Пак, Р.Н. Сухорукова, А.И. Николаев

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук» (Апатиты, Россия)*

Повышение энергоэффективности ограждающих конструкций зданий и контроль качества строительных материалов и изделий

Арктическая зона Российской Федерации располагает несметными природными богатствами. Производственная деятельность промышленных предприятий, занятых добычей и переработкой природного сырья, неизбежно сопровождается образованием колоссальных объемов техногенных отходов, наносящих экологический ущерб окружающей среде. В суровых климатических условиях Арктической зоны повышаются актуальность и востребованность энергоэффективных теплозащитных строительных материалов, высокотехнологичных в производстве, с улучшенными эксплуатационными свойствами, максимальным использованием местного природного и техногенного сырья. В результате выполненных экспериментальных исследований разработана технология и определены физико-механические свойства многослойного композиционного материала на основе газобетона и пенополистирола, обладающего технологическими преимуществами и улучшенными физико-механическими свойствами. В статье подчеркнута важность и необходимость системного контроля качества исходных сырьевых материалов и строительных изделий, обследования эксплуатируемых зданий и сооружений для оценки их соответствия требованиям нормативных документов. Приведена информация о деятельности Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий и дан анализ известных методов контроля прочности бетона неразрушающими методами.

Ключевые слова: *техногенное сырье, энергоэффективные композиционные материалы, полистиролгазобетон, физико-механические свойства, методы неразрушающего контроля прочности бетона.*

Введение

Программа научно-технических проблем освоения и развития Арктической зоны Российской Федерации, построения дорожной карты отечественного арктического материаловедения изложены в работах [1, 2]. Мурманская область является одним из крупнейших регионов с наиболее развитой инфраструктурой и промышленным потенциалом. Требования к арктическому материаловедению и контролю состояния строительных объектов изложены в работах [3–5].

Кольский полуостров по содержанию и запасам природных минеральных и металлургических материалов уступает только Уралу. Действующие горнодобывающие, металлургические и обогащательные предприятия выпускают важнейшие и необходимые народному хозяйству продукты: апатитовые, нефелиновые, железорудные и редкоземельные концентраты, цветные металлы (медь, никель, кобальт, алюминий), нерудные строительные материалы (природный камень, щебень, песок, вермикулит, слюды).

В процессе добычи, переработки и обогащения природных полезных ископаемых образуются колоссальные объемы вскрышных пород, побочных продуктов и техногенных отходов, наносящих вред здоровью людей и окружающей среде. Расширение производственной деятельности горнодобывающих и перерабатывающих предприятий в условиях ухудшения горно-геологической обстановки (снижение содержания основных полезных продуктов, увеличение глубины залегания рудных ископаемых) приводит к ежегодному увеличению запасов промышленных отходов. Тем не менее у нас в стране не уделяется должного внимания утилизации зачастую ценных отходов и производству на их основе эффективных строительных и технических материалов. Большая часть добываемого в Мурманской области природного сырья направляется в другие регионы страны на переработку и частично возвращается в виде готовых стратегических и строительных материалов, но уже со значительным удорожанием с учетом затрат на производство и транспортировку. Такая стратегия крайне невыгодна и ущербна для региона. Необходимо максимально использовать местное природное и техногенное сырье и производить в районе его добычи готовую к применению продукцию. Такая стратегия технико-экономического развития региона требует иного подхода к строительной индустрии с организацией производства высокотехнологичных и энергоэффективных материалов и конструкций с максимальным использованием местного и техногенного сырья.

Известно, что в Российской Федерации доля тепловой энергии, затрачиваемой на отопление зданий, составляет примерно 34%, тогда как в западных странах не превышает 20–22% [5, 6]. Если в США теплотери в расчете на 1 м² жилья составляют в среднем 30 Гкал, в Германии – от 40 до 60, то в России – около 600 Гкал. Такое положение объясняется тем, что Россия, являясь одним из основных поставщиков топливно-энергетических ресурсов в мире, сама относится к их расходованию неэкономно ввиду их изобилия, а в связи с этим – относительной дешевизны и отсутствия стимулов бережливости. Еще недавно у нас в стране приоритетными были задачи увеличения объемов и темпов строительства, обеспечения граждан отдельным недорогим жильем, не уделяя при этом должного внимания обеспечению комфортных условий пребывания в зданиях и сооружениях.

С целью снижения тепловых потерь при отоплении зданий, создания необходимых санитарно-гигиенических и современных условий проживания в помещениях, рационального использования природных энергетических ресурсов Минстрой России в 1995 г. ввел в действие изменения № 3

в СНиП II-3-79 «Строительная теплотехника», а с 1 октября 2003 г. – новый СНиП 23-03-2003 «Тепловая защита зданий», согласно которым нормируемые значения сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций зданий увеличены в 3–3,5 раза по сравнению с действовавшими ранее, что приближает их к мировому уровню. В этой связи, чтобы соответствовать новым требованиям, необходимо было в разы увеличивать толщину наружных стен из известных стеновых материалов. Так, например, толщина наружных стен из одинарного керамического кирпича по климатическим условиям Мурманской области должна быть увеличена до 1,9 м, из легкого бетона плотностью $1\,000\text{ кг/м}^3$ – до 1,2 м. Естественно, простым увеличением толщины стены проблему не решить. Нужны новые энергоэффективные материалы и конструктивные решения наружных стен.

Новый энергоэффективный материал

В настоящее время в современном строительстве для достижения требуемых теплозащитных показателей ограждающие конструкции зданий изготавливаются из многослойных композиционных материалов, состоящих из несущего (конструкционного) и несущего (теплоизоляционного) слоев [7, 8]. В строительной практике широко применяются различные многослойные материалы типа «сэндвич», в которых для создания несущего нагрузку слоя чаще всего используются виброуплотняемые бетоны – тяжелый или легкий. Для теплоизоляционного слоя применяются готовые плиты или маты из термоэффективных волокнистых либо пенопластовых материалов (минеральная вата, пенополиуретан, пенополистирол и др.). Для обеспечения надежного сцепления конструктивных слоев используются специальные дюбели или различные гибкие пластиковые связи. Структурная и теплотехническая неоднородность уплотненного конструкционного и пористого теплоизоляционного слоев с различными деформативными свойствами препятствует созданию плотного, без зазора, соединения конструктивных слоев. Это приводит к возникновению «мостиков холода» при замерзании стены и ухудшению теплозащитных свойств ограждения.

В результате выполненных исследований нами разработана технология и изучены физико-механические свойства нового композиционного стенового и теплоизоляционного материала на основе газобетона и пенополистирола (патенты РФ на изобретение № 2259272 и № 2286249), новизна которого состоит в послойной укладке в формовочное оборудование невспененной газобетонной смеси и невспененного или частично вспененного суспензионного полистирола. Отличие от известных способов изготовления многослойных ограждений состоит в том, что несущий конструктивный слой создается газобетонной смесью, которая после затвердевания по структуре близка к пористому теплоизоляционному материалу и уменьшает теплотехническую неоднородность ограждения [9].

После окончания укладки конструктивных слоев форма закрывается крышкой с жестким креплением к бортам формы. Для предотвращения

преждевременного вспучивания газобетонная смесь затворяется холодной водой. После закрытия крышкой формы без предварительной выдержки устанавливаются в пропарочную камеру для ускорения твердения бетона. Во время пропаривания без внешнего воздействия, вследствие физико-химических процессов, происходят в разной последовательности четыре технологические операции:

1 – при температурах 35–45°C вследствие химического взаимодействия между порообразователем (алюминиевая пудра) и известьсодержащим компонентом происходит вспучивание газобетонной смеси с увеличением объема смеси в 1,3–1,7 раза;

2 – при температурах 85–100°C вспенивается полистирол с увеличением объема в 30–50 раз;

3 – вследствие увеличения объемов вспучивающихся материалов в жестко замкнутой со всех сторон формовой оснастке происходит окончательное формообразование изделия с бесшовным соединением конструктивных слоев друг с другом (самопрессование) без применения дополнительных связей;

4 – ускорение твердения газобетонной смеси.

В зависимости от количества конструктивных слоев полученный материал, названный нами полистиролгазобетоном (ПГБ), может быть двух- и трехслойным. Испытания показали, что по сравнению с традиционным газобетоном у полученного стенового материала в 1,5–2,5 раза меньше капиллярный подсос и водопоглощение, в 1,3–1,5 раза выше прочностные показатели, в 1,3–1,7 раза меньше теплопроводность, а морозостойкость выше на одну-две марки. Благодаря совмещению нескольких операций, технологический процесс изготовления изделий сокращается на 4–5 ч.

В Арктической зоне Российской Федерации с ее суровыми климатическими условиями (продолжительные периоды отрицательных температур с частыми переходами через нулевую отметку, агрессивная внешняя среда из-за действия перерабатывающих промышленных предприятий) предъявляются повышенные требования к надежности, безопасности и долговечности строительных материалов, зданий и сооружений. Необходим регулярный контроль качества на всех этапах строительства, начиная от исследования исходных сырьевых материалов природного и техногенного происхождения, строгого соблюдения правил выполнения строительно-монтажных работ до натурного обследования физического состояния построенных и эксплуатируемых зданий и сооружений.

Проблема долгостроя, длительной приостановки строительства объектов существовала в нашей стране всегда. Эта проблема стала особенно острой после распада СССР, когда объем незавершенных и заброшенных зданий и сооружений увеличился в разы. Для возобновления строительства объектов, начатых несколько лет назад и чаще всего незаконсервированных, необходимо знать истинное состояние строительных конструкций и материалов. Кроме того, возникает необходимость знать основные механические свойства материалов в конструкциях при обследовании технического

состояния существующих и эксплуатируемых зданий, подлежащих реконструкции и капитальному ремонту. Контроль качества строительных материалов и натурные испытания объектов должны производиться высококвалифицированными специалистами специализированных испытательных центров и лабораторий, оснащенных необходимым оборудованием и средствами измерений, аккредитованных или аттестованных федеральными органами.

Кольский испытательный центр строительных материалов и изделий

Один из таких органов создан в 1997 г. в составе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр» РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН) – Кольский испытательный центр строительных материалов и изделий (КИЦСМИ) [10]. В 2018 г. КИЦСМИ в очередной раз был аттестован Федеральным бюджетным учреждением «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Мурманской области» Росстандарта сроком действия до октября 2021 г. Подтверждено, что КИЦСМИ имеет необходимые условия для выполнения измерений в соответствии с утвержденной областью деятельности. Основная деятельность центра посвящена испытанию нерудных минеральных материалов природного и техногенного происхождения и оценке эффективности их использования в производстве строительных материалов. В число основных видов работ, выполняемых Центром, входят:

- изучение минерального и химического составов, физико-химические исследования, физико-механические и теплофизические испытания природного и техногенного сырья для производства строительных материалов;
- оценка соответствия основных свойств строительных материалов (горных пород, неорганических вяжущих, тяжелых, легких и ячеистых бетонов, теплоизоляционных, керамических и огнеупорных материалов) требуемым показателям действующих стандартов;
- разработка составов и технологии получения строительных материалов на основе местного сырья и промышленных отходов;
- обследование технического состояния зданий и сооружений (бетонных, железобетонных и кирпичных конструкций) на соответствие действующим стандартам;
- научно-техническая и консультативная помощь при практической реализации проектов.

За более чем двадцатилетнюю историю своей работы КИЦСМИ выполнил по заявкам и договорам с заинтересованными организациями сотни сертификационных и определительных испытаний. Наибольшее количество лабораторных испытаний посвящено определению класса бетона и марки строительного кирпича по прочности на сжатие, морозостойкости, теплопроводности, водонепроницаемости, а также стандартным испытаниям

минеральных вяжущих материалов (цемент, известь, гипс), строительного щебня, песчано-гравийной смеси, кварцевого песка, отходов обогащения металлосодержащих руд (шлаки, попутные кварцсодержащие продукты) и сжигания на тепловых электростанциях твердого топлива (золы, шлаки). Результаты выполненных испытаний либо подтверждали проектные задания, либо приводили к корректировке или изменению принятых решений.

Одной из основных характеристик физического состояния бетона является прочность – способность материала выдерживать нагрузку до разрушения. Действующими стандартами установлены три метода испытания бетона на прочность:

- раздавливанием стандартных образцов кубической или цилиндрической формы на прессовом оборудовании;
- выбуриванием из забетонированной конструкции кернов, из которых затем изготавливают стандартные образцы и раздавливают их на прессе;
- методами неразрушающего контроля прочности бетона путем измерения косвенного показателя.

Основным методом определения прочности бетона является испытание стандартных образцов-кубов (цилиндров) по ГОСТ 10180 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам». В соответствии с ГОСТ 18105 «Бетоны. Правила контроля и оценки прочности» контрольные образцы из готовой бетонной смеси для изготовления монолитных конструкций должны твердеть на предприятии-изготовителе бетонной смеси в нормальных условиях при температуре $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(95 \pm 5)\%$. Марочная прочность бетона определяется путем раздавливания контрольных образцов до разрушения на прессовом оборудовании через 28 суток твердения в нормальных условиях. Согласно п. 5.4 ГОСТ 18105, контрольные образцы, изготовленные на строительной площадке для контроля и оценки прочности бетона монолитной конструкции, должны твердеть в условиях, предусмотренных проектом производства работ или технологическим регламентом. Однако зачастую условия твердения контрольных образцов и забетонированной конструкции могут отличаться, поэтому кубиковая прочность не всегда достоверно отражает фактическую прочность бетона в самой конструкции.

Выбуривание кернов весьма трудоемко, ведет к частичному разрушению конструкции, ограничено частотой армирования железобетонной конструкции. Зачастую из выбуренных кернов не удается изготовить стандартные образцы-цилиндры, которые соответствовали бы требованиям стандарта. Согласно ГОСТ 10180 (табл. 4) минимальный диаметр образца-цилиндра равен 100 мм (до 300 мм через 50 мм), а высота цилиндра должна превышать диаметр в два раза.

В настоящее время стали популярными методы неразрушающего контроля прочности бетона в построенных, реконструируемых и аварийных зданиях и сооружениях, руководствуясь ГОСТ 22690 «Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля». На рис. 1 представлена классификация известных методов неразрушающего

контроля (НК) прочности бетона. Характерной особенностью неразрушающего контроля является то, что непосредственно измеряется величина какого-либо физического показателя, косвенно связанного с прочностью корреляционной зависимостью. Для установления корреляционной зависимости «измеряемый показатель – прочность бетона» предварительно устанавливают градуировочную (тарировочную) зависимость между этим косвенным показателем и прочностью бетона по результатам испытаний стандартных образцов-кубов, изготовленных из бетона такого же состава и возраста, что и испытываемая конструкция. Точность определения прочности при измерении неразрушающими методами зависит от многих факторов: вида цемента, типа заполнителя, условий твердения и возраста бетона, влажности и температуры поверхности конструкции и ряда других факторов.

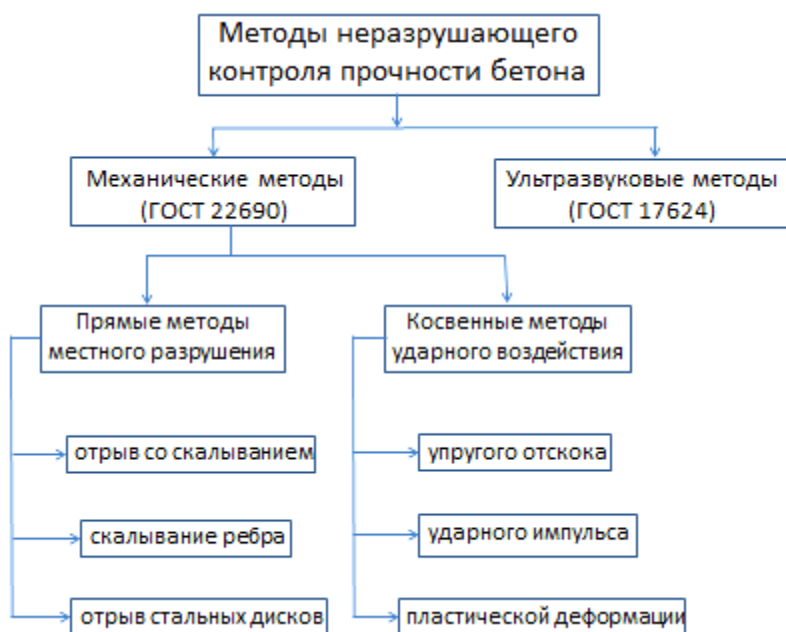


Рис. 1. Классификация методов неразрушающего контроля прочности бетона

Рассмотрим наиболее распространенные методы НК.

1. Методы ударного воздействия на бетон.

1.1. Метод пластической деформации основан на измерении диаметра отпечатков, которые остаются на поверхности бетона и стального стержня после удара эталонным молотком. При этом необходимо построение тарировочной зависимости «отношение диаметров отпечатков – прочность бетона» после «обстукивания» конструкции молотком и раздавливания стандартных образцов-кубов на прессе. В свое время этот метод был широко распространен в строительных лабораториях благодаря простоте оборудования и применения, но он пригоден для испытания только тяжелых бетонов. Наиболее известен эталонный молоток Кашкарова.

1.2. *Метод упругого отскока* заключается в измерении величины отскока ударника под действием силовой пружины при соприкосновении с поверхностью тяжелого бетона. Этот метод основан, как и метод пластической деформации, на измерении поверхностной твердости бетона и косвенном определении прочности бетона при сжатии в диапазоне 10–50 МПа по ГОСТ 22690 «Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля». Прочность бетона определяют по градуировочным зависимостям между высотой отскока бойка и прочностью бетона, заранее установленным путем параллельных испытаний контрольных образцов-кубов специальным прибором – склерометром – и раздавливанием образцов на прессе по ГОСТ 10180. Наиболее известны склерометр Шмидта и его различные модификации как механического, так и электронного действия. Приборы этого типа просты в обращении, компактны, оперативны и отличаются небольшим весом. Однако достоверность измерений зависит от множества факторов (чистота поверхности бетона конструкции, расположение точки измерения и т.д.), и поэтому получаемые результаты весьма приблизительны.

1.3. *Метод ударного импульса* – состоит в регистрации энергии удара, возникающей в момент соударения бойка с поверхностью бетона. Результаты измерений выдаются в единицах измерений прочности бетона на сжатие. В склерометры семейства ИПС, отличающиеся небольшим весом и компактностью, можно вводить от 9 до 58 градуировочных зависимостей по различным материалам (тяжелый бетон на разного вида крупных заполнителей, мелкозернистый бетон, легкий бетон, керамический и силикатный кирпичи).

2. *Методы локального (местного) разрушения* – наиболее точные из методов НК прочности бетона, поскольку прочность бетона при сжатии определяется расчетным путем по формуле, в которой учитываются только два изменяющихся параметра: максимальный размер крупного заполнителя и условия твердения бетона (естественное или тепловлажностная обработка). Усилие вырыва анкерного устройства определяется по универсальной градуировочной зависимости, построенной изготовителем устройства.

Из методов местных локальных разрушений наиболее известны следующие.

2.1. *Метод отрыва со скалыванием и скалывания ребра конструкции* заключается в регистрации усилия, необходимого для скалывания участка бетона на ребре конструкции либо местного разрушения бетона при вырыве из него стандартного анкерного устройства. Прочность бетона рассчитывается по формуле:

$$R = m_1 \cdot m_2 \cdot p,$$

где: m_1 – коэффициент, учитывающий максимальный размер крупного заполнителя в зоне вырыва анкера и принимаемый равным 1 при фракции менее 50 мм и 1,1 – при крупности более 50 мм; m_2 – коэффициент пропорциональности для перехода от усилия вырыва, кН, к прочности бетона, МПа, который при естественном твердении бетона составляет 1,5, а при теп-

ловлажностной обработке равен 1,8; p – усилие вырыва анкерного устройства, определяемое по универсальной градуировочной зависимости, построенной изготовителем устройства, которая составляется путем калибровки показаний манометра домкрата по переносному динамометру. По этой зависимости определяется величина усилия вырыва p , которая вставляется в формулу для определения прочности бетона R в месте измерения.

Отличительная особенность этого метода состоит в том, что отпадает необходимость в раздавливании стандартных образцов-кубов на прессе и построении градуировочной зависимости между показанием прибора и прочностью кубиков.

К недостаткам метода следует отнести его относительно высокую трудоемкость и невозможность использования в густоармированных конструкциях. Кроме того, частично повреждается поверхность конструкции.

2.2. Метод отрыва стальных дисков – регистрация напряжения, необходимого для местного разрушения бетона при отрыве от него стального диска, равного усилию отрыва, деленного на площадь проекции поверхности отрыва бетона на плоскость диска. В настоящее время используется крайне редко.

3. Ультразвуковые методы основаны на регистрации скорости прохождения через бетон ультразвуковых волн. По технике проведения испытаний различают сквозное прозвучивание, когда датчики располагают с разных сторон тестируемого изделия, и поверхностное прозвучивание, когда датчики расположены с одной стороны изделия.

Недостаток этих методов заключается в том, что их нельзя использовать для контроля качества высокопрочных бетонов (диапазон контролируемых прочностей 10–40 МПа) и густоармированных конструкций.

Таким образом, все известные методы НК не могут отразить реальную прочность бетона, так как измеряется какая-либо косвенная величина, которая затем посредством градуировочной зависимости переводится в показатель прочности. Тем не менее они позволяют с достаточной степенью точности просто и оперативно получить информацию о прочностных свойствах бетона в возведенных конструкциях для принятия дальнейших технических решений.

КИЦСМИ выполнены разнообразные испытания строительных материалов, изделий и конструкций, обследования состояния зданий и сооружений, по результатам которых приняты соответствующие технические решения и корректировки применяемых материалов. Так, в 2012 г. в Апатитах обрушился железобетонный козырек над одним из входов в подъезд жилого дома, что привело к гибели ребенка. Администрация города обязала все управляющие компании обследовать козырьки над входами всех домов. По заявкам управляющих компаний КИЦСМИ оценил физическое состояние всех козырьков и прочность бетона склерометром ОМШ-1 методом упругого отскока. Исследования показали, что многие козырьки находились в аварийном состоянии и были непригодны для эксплуатации. По резуль-

татам обследования аварийные козырьки были демонтированы и заменены на новые железобетонные или металлические.

По договору с Северо-Западным центром «СевРАО» – филиалом ФГУП «РосРАО» были обследованы ступенчатые плиты и плиты передвижения пункта долговременного хранения радиоактивных отходов в отделении Сайда-Губа. Определены причины разрушения бетона плит: химическая коррозия бетона, нарушения полимерной защитной гидроизоляционной пленки, механические повреждения бетона при транспортировке крупных металлоконструкций (корпусов отсеков) со снижением морозостойкости бетона. По результатам обследования и анализа отобранных проб материалов были разработаны рекомендации по устранению и ремонту дефектных мест.

При обследовании железобетонных плит взлетных полос аэропорта «Хибины» (г. Апатиты) было установлено, что прочность бетона, определенная методом отрыва со скалыванием с помощью устройства ПБЛР (изготовитель ИТЦ «Контрос»), в основном соответствовала проекту, но на некоторых плитах имелись нарушения поверхностного слоя бетона в виде шелушения и сколов, повреждения стыков плит. Мониторинг состояния плит продолжается.

Многочисленные заявки по обследованию железобетонных опор линий электропередач (более 600) были связаны с определением прочности бетона методом упругого отскока и наличием внешних повреждений (трещины, обнажение арматуры и др.) с целью оценки возможности приложения на опоры дополнительных нагрузок (например, навешивание оптоволоконных кабелей).

Таким образом, КИЦСМИ поддерживает тесную связь с производственными и проектными организациями региона и способствует обеспечению надежного и безопасного строительства и эксплуатации зданий и сооружений.

Литература

1. Научно-технические проблемы освоения Арктики : научная сессия Общего собрания РАН, 16 декабря 2014 г. / под ред. Н.П. Лаверова, В.И. Васильева, А.А. Макоско. М. : Наука, 2015. 490 с.
2. Бузник В.М., Бурковская Н.П., Зибарева И.П., Черепанин Р.Н. К вопросу построения дорожной карты отечественного арктического материаловедения // *Материаловедение*. 2017. № 4. С. 8–16.
3. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики : научная сессия Общего собрания РАН, 16 декабря 2014 г. / под ред. Н.П. Лаверова, В.И. Васильева, А.А. Макоско. М. : Наука, 2015. С. 275–285.*
4. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // *Вестник Российской академии наук*. 2017. Т. 87, № 9. С. 827–839.
5. Бондаренко В.М., Ляхович Л.С., Хлевчук В.Р. О нормативных требованиях к тепловой защите зданий // *Строительные материалы*. 2001. № 12. С. 2–8.

6. Хихлуха Л.В. Ресурсосбережение при строительстве и реконструкции жилья (конструкции и материалы) // Строительные материалы. 1995. № 5. С. 2–5.
7. Чиненков Ю.В., Кроль Е.А. Трехслойные ограждающие конструкции нового поколения // Бетон и железобетон. 2002. № 5. С. 3–6.
8. Завадский В.Ф., Косач А.Ф. Производство стеновых материалов и изделий. Новосибирск : НГАСУ, 2001. 168 с.
9. Пак А.А., Сухорукова Р.Н. Полистиролгазобетон: технология и свойства композиционных изделий. Апатиты : Изд-во КНЦ РАН, 2012. 101 с.
10. Крашенинников О.Н. Кольский испытательный центр строительных материалов и изделий ИХТРЭМС КНЦ РАН. Объекты и методы испытаний, область аккредитации // Север промышленный. 2011. № 3 (38). С. 22–24.

Информация об авторах:

Пак Аврелий Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», исполняющий обязанности ведущего научного сотрудника (г. Апатиты, Россия). E-mail: aa.pak@ksc.ru

Сухорукова Раиса Николаевна, ведущий инженер Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН». E-mail: r.sukhorukova@ksc.ru

Николаев Анатолий Иванович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора института по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН». E-mail: a.nikolaev@ksc.ru.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 53–64. DOI: 10.17223/24135542/14/4

A.A. Pak, R.N. Sukhorukova, A.I. Nikolaev

*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center
«Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences» (Apatity, Russia)*

**Enhancement of energy efficiency of enclosure for the arctic
and quality control of construction materials and products**

The Arctic zone of the Russian Federation has countless natural resources. The industrial activity of industrial enterprises engaged in the extraction and processing of natural raw materials is inevitably accompanied by the formation of enormous volumes of industrial wastes that cause environmental damage. In the harsh climatic conditions of the Arctic zone, the relevance and demand for energy-efficient heat-shielding building materials, high-tech in production, with improved performance properties, maximum use of local natural and man-made raw materials, are increasing. As a result of experimental studies, a technology has been developed and the physicomechanical properties of a multilayer composite material based on aerated concrete and polystyrene foam having technological advantages and improved physicomechanical properties have been determined. The article emphasizes the importance and necessity of the system quality control of raw materials and constructional products, inspection of buildings and structures in use to assess their compliance with the requirements of regulatory documents. Information on the activities of the Kola Testing Center for Building Materials and Products is given and an analysis of the known methods for controlling the strength of concrete by non-destructive methods is presented.

Key words: *technogenic raw materials, energy-efficient composite materials, polystyrene gas concrete, physical and mechanical properties, methods of non-destructive testing of concrete strength.*

References

1. Nauchno-tehnicheskie problemy osvoeniya Arktiki. Nauchnaya sessiya Obshchego sobraniya RAN 16 dekabrya 2014 g. Pod redakciej N.P. Laverova, V.I. Vasil'eva, A.A. Markosko. M.: Nauka, 2015, 490 p.
2. Buznik V.M., Burkovskaya N.P., Zibareva I.P., Cherepanin R.N. K voprosu postroeniya dorozhnoj karty otechestvennogo arkticheskogo materialovedeniya. Materialovedenie. 2017, 4, 8–16.
3. Buznik V.M., Kablov E.N., Koshurina A.A. Materialy dlya slozhnyh tekhnicheskikh ustrojstv arkticheskogo primeneniya. Nauchno-tehnicheskie problemy osvoeniya Arktiki. M.: Nauka, 2015, 275–285.
4. Buznik V.M., Kablov E.N. Sostoyanie i perspektivy arkticheskogo materialovedeniya. Vestnik Rossijskoj akademii nauk. 2017, 87, 9, 827–839.
5. Bondarenko V.M., Lyahovich L.S., Hlevchuk V.R. O normativnyh trebovaniyah k teplovoj zashchite zdaniy. Stroitel'nye materialy. 2001, 12, 2–8.
6. Hihluha L.V. Resursoberezhenie pri stroitel'stve i rekonstrukcii zhil'ya (konstrukcii i materialy). Stroitel'nye materialy. 1995, 5, 2–5.
7. Chinenkov Yu.V., Krol' E.A. Trekhslojnye ograzhdayushchie konstrukcii novogo pokoleniya. Beton i zhelezobeton. 2002, 5, 3–6.
8. Zavadskij V.F., Kosach A.F. Proizvodstvo stenovykh materialov i izdelij. Novosibirsk: NGASU. 2001, 168 p.
9. Pak A.A., Suhorukova R.N. Polistirolgazobeton: tekhnologiya i svoystva kompozicionnykh izdelij. Apatity: Izd-vo KNC RAN. 2012, 101 p.
10. Krashennnikov O.N. Kol'skij ispytatel'nyj centr stroitel'nykh materialov i izdelij IHTREMS KNC RAN. Ob"ekty i metody ispytaniy, oblast' akkreditacii. Sever promyshlennyy. 2011, 3, 38, 22–24.

Information about the authors:

Pak Avreliy, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center «Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences», Acting Leading Researcher (Apatity, Russia). E-mail: aa.pak@ksc.ru

Sukhorukova Raisa, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center «Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences», Leading Engineer (Apatity, Russia). E-mail: r.sukhorukova@ksc.ru

Nikolaev Anatoly, Doctor of Chemistry, Corresponding Member of RAS, Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Center «Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences», deputy director of the institute for scientific work (Apatity, Russia). E-mail: a.nikolaev@ksc.ru

УДК 630.867: 661.183.2
DOI: 10.17223/24135542/14/5

**А.О. Еремина, А.В. Рудковский, А.А. Соболев,
О.П. Таран, Н.В. Чесноков**

*Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия)*

Пористые углеродные материалы из отходов лиственницы сибирской и коры пихты сибирской при сорбции органических поллютантов из водных растворов

Методами парогазовой активации в псевдооживленном слое получены углеродные адсорбенты из отходов древесной переработки лиственницы сибирской и коры пихты сибирской. Определены основные сорбционные характеристики полученных углеродных адсорбентов – сорбционная активность по йоду составила 60% для активного угля из отходов лиственницы и 75% для активного угля из коры пихты. Поверхность по БЭТ для угля из отходов лиственницы и коры пихты составила 331 м²/г и 428 м²/г соответственно. Полученные угли имеют развитую пористую структуру – объем пор от 1,49 до 2,66 см³/г. Проведено исследование сорбционной активности полученных углеродных сорбентов в отношении основных промышленных загрязнителей – бензола, фенола, нефтепродуктов, муравьиной, уксусной и молочной кислот, СПАВ (волгонат и катамин АБ) – в области значений концентраций до 100 мг/л, построены изотермы адсорбции Фрейндлиха по каждому веществу. Показано, что для всех образцов углей полимолекулярная адсорбция увеличивается в ряду: катамин АБ < волгонат < муравьиная кислота < нефтепродукты < молочная кислота < уксусная кислота < бензол < фенол. При этом наибольшей сорбционной активностью по перечисленным органическим веществам обладает активный уголь из коры пихты, далее идет уголь из отходов переработки лиственницы и затем промышленный уголь марки БАУ-А. Установлено, что адсорбционная активность углей из коры пихты значительно превосходит активность угля марки БАУ-А по всем перечисленным органическим поллютантам: при одинаковой эффективности сорбции фенола расход угля из коры пихты меньше в 3,5–4,3 раза, бензола – 2,5–3,3 раза, нефтепродуктов – в 11,6 раза, волгоната – в 2,0–2,2 раза, катамина АБ – в 1,6–2,0 раза, муравьиной кислоты – в 3,1–4,2 раза, уксусной кислоты – в 2,1–2,5 раза, молочной кислоты – в 2,0–2,4 раза.

Адсорбционная емкость промышленного угля марки БАУ-А по фенолу, бензолу и нефтепродуктам составила 20 мг/г, 95 мг/г и 85 мг/г соответственно, тогда как для активного угля из коры пихты этот показатель по фенолу, бензолу и нефтепродуктам составил 50 мг/г, 175 мг/г и 140 мг/г соответственно.

Продемонстрирована целесообразность замены угля марки БАУ-А на полученные углеродные материалы в промышленных процессах глубокой очистки сточных вод.

Ключевые слова: сорбция, отходы лиственницы сибирской, кора пихты сибирской, фенол, бензол, нефтепродукты, муравьиная и уксусная кислоты, молочная кислота, поверхностно-активные вещества.

Введение

В настоящее время для лесной и лесоперерабатывающей промышленности актуальными являются вопросы разработки комплексных безотходных технологий переработки древесины [1–3]. В свою очередь, многие промышленные предприятия ощущают недостаток сорбционных материалов для очистки стоков различных производств от ряда органических веществ, накапливающихся в процессе разового, а также многоциклового использования водных сред [4].

В России активные угли экологического назначения производятся в незначительных количествах [4, 5]. Причинами этого являются недостаточные объемы существующих производств, высокая стоимость исходного сырья и, следовательно, высокая стоимость получаемых сорбционных материалов, достаточно низкая эффективность реализованных адсорбционных технологий, недостаточно изученная сырьевая база относительно дешевого углеродсодержащего сырья.

Древесина и ее компоненты – уникальное сырье для получения активированных углей. Отличительными особенностями древесных углеродных сорбентов являются стойкость в кислой и щелочной средах, низкая природная зольность, достаточно высокая сорбционная активность по отношению к целому ряду неорганических и органических ингредиентов [6–8].

Известны исследования, посвященные пиролитической переработке коры лиственницы [9, 10], где авторы из отходов сухой окорки лиственницы сибирской формовали брикеты, которые в лабораторной реторте карбонизовали при температуре 500°C с последующей выдержкой в течение 60 мин [9–11]. Полученный уголь-сырец активировали водяным паром во вращающейся печи при температуре 850°C в течение 1, 2, 3 ч. При степени обгара 30% сорбционная активность по йоду составила 60–65%, метиленовому голубому (МГ) – 170–210 мг/г, мелассе 86–92% при влагоемкости 1,8–2,0 см³/г.

Теми же авторами проведено исследование влияния факторов пиролиза и активации на формирование углеродной структуры брикетированных сорбентов из коры лиственницы [12]. Для этого наружный и средний слой отделялись от цельного куска полученного активного угля (толщина каждого слоя 2–3 мм). Установлено, что наибольшей сорбционной активностью обладают внешние слои активных углей, наименьшими – внутренние. Так, при обгаре 50% адсорбционная активность по йоду составила 90, 88, 85%, а по МГ – 316, 305, 295 мг/г для наружного, среднего и внутреннего слоев активного угля соответственно.

В работах [13–16] кору лиственницы сибирской (исходной и после ее предварительной экстракционной обработки различными растворителями) нагревали в токе азота в условиях низкоскоростного и высокоскоростного пиролиза до температуры 500–700°C, выдерживали при указанной температуре в течение 30–60 мин, затем подавали в реактор водяной пар или диоксид углерода и проводили активацию карбонизованного остатка в псевдоожиженном слое при температуре 800–850°C в течение 30 мин.

Б.Н. Кузнецов и соавт. [13] показали, что при активации карбонизованного остатка водяным паром выход пористых углеродных материалов падает от 22 мас. % из исходной коры до 20, 17, 14 мас. % из коры лиственницы, предварительно обработанной растворителями: гексаном; гексаном и изопропанолом; гексаном, изопропанолом и водой. А активность по метиле-новому голубому возрастает от 75 мг/г из исходной коры до 106, 136, 148 мг/г при объеме пор по воде 1,9–2,4 см³/г и активности по йоду 82–93%.

И.П. Иванов и соавт. [15] установили, что максимальную сорбционную активность по МГ (262–281 мг/г) имеют пористые углеродные материалы, полученные низкоскоростным пиролизом (5°/мин) коры лиственницы с изотермической выдержкой 45–60 мин при 600°C и последующей активацией в токе диоксида углерода при 850°C в течение 30 мин.

В литературе встречаются исследования, направленные на изучение применения древесных углеродных сорбентов в качестве нефтесобирателей [17]. В результате пиролиза коры лиственницы при 500°C (скорость нагрева 10°/мин) и последующей активации в псевдоожиженном слое водяным паром при 850°C в течение 30 мин получены сорбенты с высокими сорбционными свойствами по отношению к нефтепродуктам. Максимальное значение нефтеемкости (6,8 г/г) достигнуто для сорбента с размером частиц 1–2 мм. Указанный материал рекомендован для использования в качестве нефтесобирателя при аварийных разливах нефтепродуктов как на грунт, так и на воду.

Из твердого остатка коры пихты, образующегося после выделения дубильного экстракта или антоцианидинового красителя, методом окислительного пиролиза в кипящем слое каталитически активного материала (мартеновский конечный шлак) в интервале температур 600–700°C получены углеродные сорбенты с общей пористостью 1,2–1,8 см³/г, удельной поверхностью 200–600 м²/г, активностью по йоду не менее 30%, активностью по МГ не менее 100 мг/г [3].

А.В. Рудковский и соавт. [18] показали возможность применения образцов активных углей, полученных из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки, для адсорбции примесей фенола и родственных органических веществ из водных сред. При активности по йоду 62–79% выход активных углей не превышал 12–19%, сорбционная активность по фенолу (при исходной концентрации фенола 1 г/л, времени контакта 1 ч) составила 80–88 мг/г.

А.В. Щукина и соавт. [19] получали углеродные сорбенты из коры исходной и сплавной (древесина находилась в воде в течение 2 месяцев) пихты сибирской. Кора подвергалась пиролизу в лабораторной щелевидной реторте при 500°C (скорость подъема температуры 9°/мин) в течение 30 мин, а далее полученные угли подвергали активации водяным паром при 820°C в течение 30 мин. Активные угли, полученные из коры пихты исходной и выдержанной в воде, по сорбционным свойствам не уступают промышленным активным углям марок БАУ-А и ОУ-А [4]. Активность по йоду составляет 71 и 62%, активность по МГ 310 и 285 мг/г для актив-

ного угля, полученного из исходной коры пихты и выдержанной в воде соответственно.

В динамических условиях изучена адсорбция нефтепродуктов на углеродсодержащих материалах из древесной коры и древесных опилок (способы их обработки не приведены) при содержании нефтепродуктов в воде в интервале 1–102 г/л при гидромодуле, равном 1:1, 2:1, 3:1, 6:1 [20]. В статических условиях был выбран гидромодуль 1:50, время контакта до 15 мин. Отмечена высокая скорость адсорбции нефтепродуктов в первые 2 мин: наблюдалось уменьшение содержания нефтепродуктов в водном растворе более чем в 10–100 раз в зависимости от их исходной концентрации в водной среде.

Анализ вышеуказанных литературных источников свидетельствует о том, что выполненными ранее исследованиями [9–20] была показана возможность получения сорбционных материалов из отходов лесозаготовки и переработки древесины хвойных пород (коры пихты, лиственницы сибирской, сосны). Однако в указанных работах даются лишь общие рекомендации по использованию данных материалов на основе анализа основных сорбционных характеристик (суммарного объема пор по удельной влагоемкости, удельной поверхности, нефтеемкости, адсорбционной активности по йоду, МГ, мелассе и др.) и не приводятся результаты каких-либо испытаний указанных сорбентов в процессах очистки водных сред от различных примесей как неорганической, так и органической природы.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей и особенностей сорбции из водных растворов ряда органических соединений (фенол, бензол, нефтепродукты, муравьиная и уксусная кислоты, молочная кислота,; поверхностно-активные вещества: волгонат, катамин АБ) – типичных поллютантов промышленных сточных вод – на пористых углеродных материалах, полученных из отходов древесины лиственницы сибирской и коры пихты сибирской.

Задачи исследования:

1) создание эффективных пористых углеродных материалов из отходов древесины лиственницы сибирской и коры пихты сибирской для процессов очистки сточных вод от органических поллютантов;

2) сравнение сорбционной активности полученных пористых углеродных материалов и промышленного активного угля в процессах сорбции органических поллютантов из водных растворов;

3) определение расхода полученных пористых углеродных материалов для достижения заданного эффекта извлечения органических поллютантов из водных растворов.

Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения пористых углеродных материалов (ПУМ) использовали древесину лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.): опилки, стружку, щепу, и кору пихты сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.).

Древесное сырье высушивали до воздушно-сухого состояния, измельчали, отбирали класс крупности от 0,5 до 5,0 мм.

Термическую обработку древесного сырья проводили в реакторе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 43 мм и длиной 500 мм. Пиролиз проводили в стационарном слое в токе азота с подъемом температуры до 650°C и выдержкой в течение 0,5 ч. Активацию осуществляли в псевдоожиженном слое при температуре 800°C в течение 0,5 ч при подаче смеси водяного пара (50 об. %) и кислорода (1 об. %), остальное – азот. После отделения пыли (класс крупности менее 0,1 мм) продукты активации древесины лиственницы (древесина лиственницы активированный уголь, далее – ДЛАУ) и коры пихты (кора пихты активированный уголь, далее – КПАУ) использовали для испытаний.

Определение физико-химических и адсорбционных свойств пористых углеродных материалов проводили по известным методикам [6, 7]. Объем пор определяли методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке на приборе ASAP.2400.VI.00 при температуре жидкого азота (расчет проводили по десорбционной ветви изотермы методом Брукгоффа де Бура) [21]. Удельную площадь поверхности рассчитывали при помощи классической модели БЭТ [22].

ПУМ обрабатывали 1 М соляной кислотой для устранения химического взаимодействия щелочных компонентов минеральной части ПУМ с представленными кислотами. Далее образцы отмывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Перед испытанием ПУМ сушили при температуре 105–110°C в течение 3 ч, охлаждали в эксикаторе над осушителем, взвешивали в бюксах с точностью до 0,2 мг (масса образца от 0,02 до 10,00 г). Затем пористые углеродные материалы помещали в емкость с влажностью воздуха 98–99% (над насыщенным раствором карбоната натрия) при температуре 40°C для насыщения парами воды [8, 23]. Далее образцы ПУМ переносили в колбы с притертыми пробками со 150 мл водных растворов органических поллютантов, встряхивали с малой интенсивностью в течение 48 ч на механическом встряхивателе АБУ-6с. Водный раствор отделяли центрифугированием, определяли остаточное содержание органических поллютантов в растворе по стандартным методикам [24].

Полученные ПУМ испытаны при очистке водных растворов от фенола, бензола, поверхностно-активных веществ (анионного – волгоната, катионного – катамина АБ), муравьиной и уксусной кислот, молочной кислоты, нефтепродуктов. Для этого использовали модельные водные растворы фенола с концентрацией 50–100 мг/л, бензола – 80–100 мг/л, нефтепродуктов (смесь нефтей Восточной Сибири) – 40–80 мг/л, муравьиной, уксусной и молочной кислот – 6,5–25,0 ммоль/л, волгоната и катамина АБ – 100 мг/л в расчете на основное вещество.

Как известно, для описания условий адсорбционного равновесия в водных средах при малых и средних концентрациях адсорбтива чаще всего используют эмпирические уравнения Лэнгмюра или Фрейндлиха [Там же].

Для описания условий адсорбционного равновесия растворов рассматриваемых поллютантов и испытанных ПУМ в настоящем исследовании было использовано уравнение Фрейндлиха (выбор указанного уравнения подтвержден прямолинейными зависимостями $\lg A - \lg C$):

$$A = \alpha \cdot C^{1/n},$$

где A – адсорбция поллютанта, мг/г (или ммоль/г); C – равновесная концентрация поллютанта в растворе, мг/л (или ммоль/л); α , n – эмпирические коэффициенты. При $C = 1$ $A = \alpha$, т.е. α численно равна удельной адсорбции растворенного вещества при концентрации равновесного раствора, равного 1.

Результаты и обсуждение

Основные физико-химические и адсорбционные свойства полученных ПУМ приведены в табл. 1. Образцы имеют низкую зольность (до 6,8%), развитую пористую структуру (объем пор от 1,49 до 2,66 см³/г), удельную поверхность 331–428 м²/г, достаточно высокую адсорбционную активность по йоду (58,4–75,7%). Суммарный объем пор у образцов ДЛАНУ в 1,66 раза больше, чем у образцов КПАУ. Однако доля объема микропор у образцов КПАУ в 1,7–1,9 раза выше, чем у ДЛАНУ, что, естественно, находит свое выражение в соотношении величин удельной поверхности. Удельная поверхность образцов КПАУ выше, чем у образцов ДЛАНУ на 15–20 отн. %, соответственно, на 19–21 отн. % выше адсорбционная активность по йоду.

Таблица 1

Основные свойства пористых углеродных материалов

Показатели	Пористые углеродные материалы	
	ДЛАНУ ¹	КПАУ ²
Влажность, мас. %	6,8/4,3	2,4/0,7
Зольность, мас. %	4,9/1,8	13,8/7,5
Насыпная плотность, г/дм ³	108/133	176/189
Суммарный объем пор (по БЭТ), см ³ /г	2,66/2,47	1,60/1,49
Объем микропор (по БЭТ), см ³ /г	0,26/0,21	0,30/0,27
Доля объема микропор в суммарном объеме пор	0,10/0,09	0,19/0,17
Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	363/331	428/412
Адсорбционная активность по йоду, %	60,3/58,4	75,7/72,0

Примечания. Через косую черту приведены свойства ПУМ после удаления основной массы зольной части (после обработки 1 М соляной кислотой с последующей отмывкой до нейтральной реакции). ¹ – образец получен из ходов древесины лиственницы сибирской, ² – образец получен из коры пихты сибирской.

На рис. 1, 2 приведены изотермы адсорбции органических поллютантов (фенола, бензола, волгоната и катамина АБ, нефтепродуктов, летучих алифатических кислот – муравьиной и уксусной, молочной кислоты) из водных растворов на ПУМ. Расчетные данные адсорбции органических поллютантов из водных растворов представлены в виде сплошных линий, а полученные экспериментальные данные – точки-маркеры. Эксперимен-

тальные данные практически полностью укладываются на расчетные кривые, отклонение не превышает 2–3 отн. %.

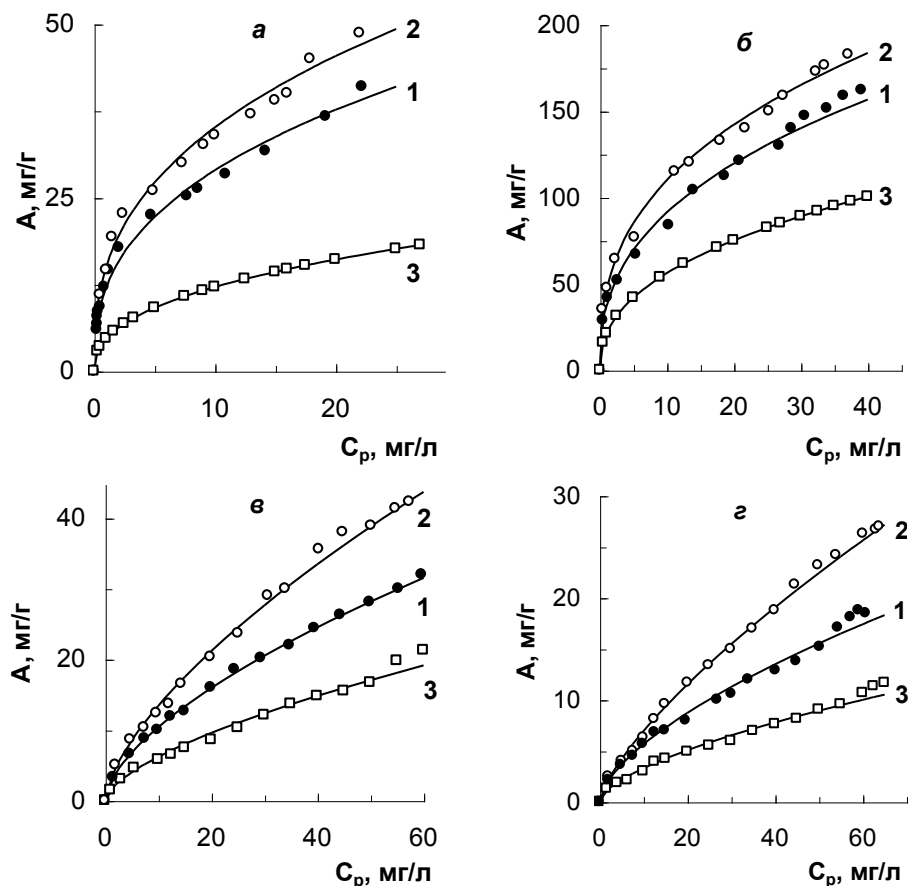


Рис. 1. Изотермы сорбции фенола (а), бензола (б), толуолата (в) и катамина АБ (г) из водных растворов ПУМ пористыми углеродными материалами: 1 – ДЛАУ, 2 – КПАУ, 3 – БАУ-А (точки-маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные), C_p – равновесная концентрация

Для сравнения представлены также изотермы адсорбции вышеуказанных органических веществ на промышленном активном древесном угле БАУ-А (РФ), полученном из древесного угля-сырца (березовой древесины) методом парогазовой активации [25]. Активный уголь БАУ имеет суммарный объем пор $1,7 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор $0,24 \text{ см}^3/\text{г}$, удельную поверхность $475 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ, адсорбционную активность по йоду 62%.

В табл. 2 приведены расчетные значения величин α (расчетная адсорбция поллютанта при равновесной концентрации 1 мг/л на ПУМ). По величинам α испытанные ПУМ можно расположить в следующий ряд: КПАУ > ДЛАУ > БАУ-А. Показатель $1/n$ в уравнении Фрейндлиха выражает крутизну изотерм: чем больше $1/n$ (ближе к 1), тем круче растет изотерма, тем

она ближе к прямолинейной зависимости, что говорит о преимущественно мономолекулярной адсорбции. Полимолекулярная адсорбция увеличивается в ряду: катамин АБ < волгонат < муравьиная кислота < нефтепродукты < молочная кислота < уксусная кислота < бензол < фенол, и, следовательно, тем лучше адсорбируется загрязнитель из раствора.

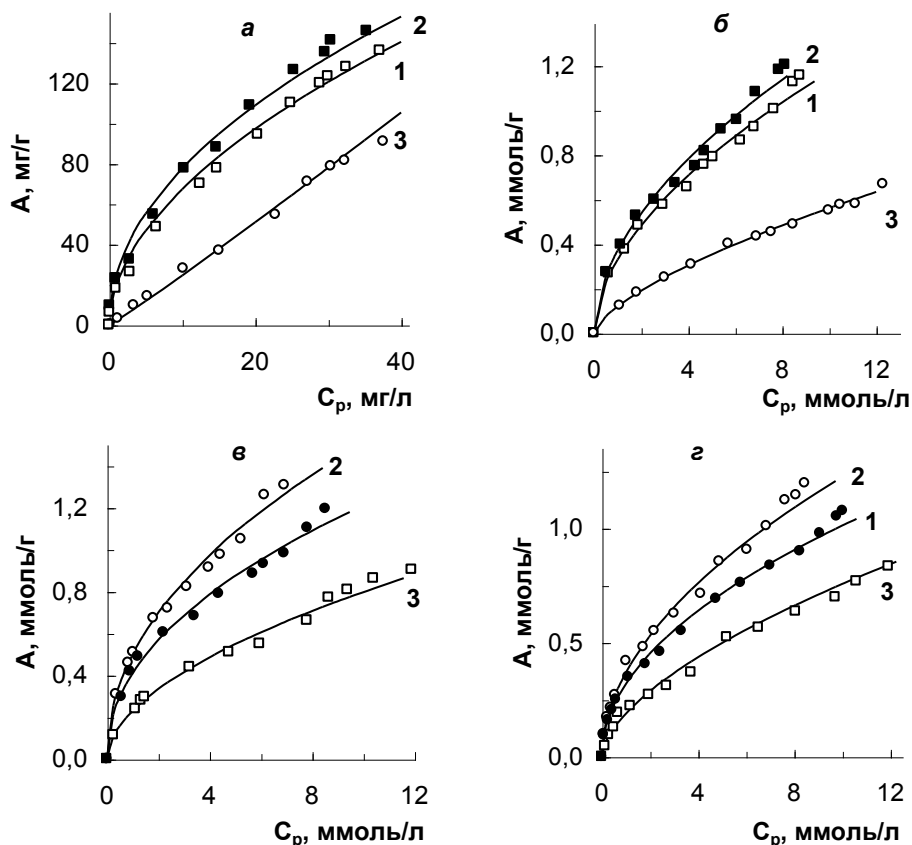


Рис.2 Изотермы сорбции нефтепродуктов (а), муравьиной (б), уксусной (в) и молочной (г) кислот из водных растворов пористыми углеродными материалами: 1 – ДЛАУ, 2 – КПАУ, 3 – БАУ-А (точки-маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные), C_p – равновесная концентрация

На основе определенного вида уравнений адсорбции и их констант рассчитан расход ПУМ для достижения заданного эффекта извлечения загрязнителей из водных растворов (табл. 3). Сопоставление полученных данных свидетельствует о том, что для достижения одной и той же остаточной концентрации загрязнителя (одной и той же степени очистки) необходим более высокий расход углеродного материала ДЛАУ по сравнению с КПАУ: в случае сорбции фенола на 28–37 отн. %, бензола – на 37–49 отн. %, нефтепродуктов – на 39–53 отн. %, волгоната – на 18–30 отн. %, катамина АБ – на 16–23 отн. %, муравьиной, уксусной, молочной кислот – на 12–20 отн. %.

Таблица 2

Адсорбция органических поллютантов из водных растворов при равновесной концентрации 1 мг/л на пористых углеродных материалах, рассчитанная по уравнению Фрейндлиха

Поллютант	Расчетная адсорбция поллютанта (α) при равновесной концентрации 1 мг/л на пористых углеродных материалах, мг/г		
	ДЛАУ ¹	КПАУ ²	БАУ-А ³
Фенол	12,1	15,0	4,7
Бензол	37,2	46,8	21,3
Нефтепродукты	19,9	25,1	2,2
Волгонат	2,5	2,9	1,5
Катамин АБ	1,3	1,3	0,8
Муравьиная кислота	15,2 (0,33)	17,0 (0,37)	5,5 (0,12)
Уксусная кислота	24,6 (0,41)	30,0 (0,50)	13,8 (0,23)
Молочная кислота	28,8 (0,32)	33,3 (0,37)	17,1 (0,19)

Примечания. В скобках приведена расчетная адсорбция поллютанта (α , ммоль/г) на пористых углеродных материалах при равновесной концентрации 1 ммоль/л. ¹ – образец получен из отходов древесины лиственницы сибирской, ² – образец получен из коры пихты сибирской, ³ – образец промышленного активного угля

Таблица 3

Расчетный расход пористых углеродных материалов при сорбции органических поллютантов из водных растворов

Поллютант	$C_0 \rightarrow C_{\text{ост}}$	Расход пористого углеродного материала, кг/м ³		
		ДЛАУ	КПАУ	БАУ-А
Фенол	50 $\rightarrow$ 0,1 мг/л	10,0	7,8	27,4
	50 $\rightarrow$ 0,01 мг/л	24,4	18,3	70,8
Бензол	100 $\rightarrow$ 0,1 мг/л	6,7	4,9	12,4
	100 $\rightarrow$ 0,01 мг/л	16,2	11,5	32,9
	100 $\rightarrow$ 0,001 мг/л	39,9	26,7	87,0
Нефтепродукты	80 $\rightarrow$ 1 мг/л	4,3	3,1	36,1
Волгонат	100 $\rightarrow$ 10 мг/л	8,7	6,7	14,6
	100 $\rightarrow$ 1 мг/л	39,7	33,7	68,4
Катамин АБ	100 $\rightarrow$ 10 мг/л	16,0	13,0	27,2
	100 $\rightarrow$ 1 мг/л	88,4	76,5	125,2
Муравьиная кислота	10 $\rightarrow$ 1 ммоль/л	27,2	24,3	75,7
	10 $\rightarrow$ 0,5 ммоль/л	42,1	37,3	123,3
Уксусная кислота	10 $\rightarrow$ 1 ммоль/л	21,8	18,1	38,6
	10 $\rightarrow$ 0,5 ммоль/л	31,9	26,6	59,2
Молочная кислота	10 $\rightarrow$ 1 ммоль/л	28,3	24,1	48,0
	10 $\rightarrow$ 0,5 ммоль/л	42,3	36,5	76,7

Примечание. $C_0 \rightarrow C_{\text{ост}}$ – исходная концентрация $\rightarrow$ остаточная концентрация поллютанта в растворе.

Сравнение расхода КПАУ и промышленного активного угля БАУ-А показывает, что для обеспечения одинаковой эффективности сорбции поллютантов из водных растворов необходимо существенно меньшее количество КПАУ, чем БАУ-А. Так, при сорбции фенола расход КПАУ меньше в 3,5–4,3 раза, бензола – в 2,5–3,3 раза, нефтепродуктов – в 11,6 раза, волгоната – в 2,0–2,2 раза, катамина АБ – в 1,6–2,0 раза, муравьиной кислоты – в 3,1–4,2 раза, уксусной кислоты – в 2,1–2,5 раза, молочной кислоты – в 2,0–2,4 раза.

Таким образом, целесообразность применения ПУМ, полученных из отходов древесины лиственницы сибирской и коры пихты сибирской, по сравнению с промышленным активным углем БАУ-А не вызывает никаких сомнений. Следует подчеркнуть, что использование образца КПАУ является более предпочтительным.

Изученные пористые углеродные материалы ДЛАУ и КПАУ, как и промышленный активный уголь БАУ-А, обладают недостаточно высокой механической прочностью. Поэтому указанные ПУМ нецелесообразно подвергать регенерации, а следует использовать однократно. Отработанные ПУМ рекомендуется сжигать в энергетических установках.

Выводы

Методами пиролиза в стационарном слое и последующей активации карбонизованного остатка в псевдоожиженном слое получены пористые углеродные материалы из отходов древесины лиственницы сибирской (ДЛАУ) и коры пихты сибирской (КПАУ).

Изучена адсорбция органических поллютантов (фенол, бензол, нефтепродукты, муравьиная кислота, уксусная кислота, молочная кислота, поверхностно-активные вещества – волгонат и катамин АБ) из водных растворов на полученных пористых углеродных материалах. Показано, что по величине адсорбционной емкости по вышеуказанным поллютантам пористые углеродные материалы можно расположить в следующий ряд: КПАУ > ДЛАУ > промышленный активный уголь БАУ-А.

Применение пористого углеродного материала из коры пихты сибирской – КПАУ – в процессе сорбции органических поллютантов позволяет существенно уменьшить расход материала по сравнению с промышленным активным углем БАУ-А: более чем в 2 раза при сорбции волгоната, катамина АБ, уксусной и молочной кислот; в 3 раза при сорбции фенола, бензола, муравьиной кислоты; в 12 раз при сорбции нефтепродуктов.

Рекомендовано полученные пористые углеродные материалы использовать в процессе сорбции органических поллютантов из водных растворов однократно, отработанные материалы утилизировать путем сжигания в энергетических установках.

Литература

1. Kuznetsov, B.N. Chemical processing of fossil coals and wood. Красноярск : Изд-во КГУ, 1999. 200 с.

2. Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. Химические продукты из древесной коры. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2012. 259 с.
3. Левданский В.А. Полежаева, Н.И. Макиевская А.И. Кузнецов Б.Н. Безотходная переработка коры пихты // Химия растительного сырья. 2000. № 4. С. 21–28.
4. Мухин В.М., Клущин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. М. : РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2012. 308 с.
5. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. 2000. № 2. С. 5–15.
6. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли : справочник. Л. : Химия, 1985. 56 с.
7. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л. : Химия, 1984. 216 с.
8. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л. : Химия, 1982. 168 с.
9. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. 1. Особенности отходов сухой окорки как сырья для получения углеродных материалов // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 63–66.
10. Беседина И.Н., Симкин Ю.Я., Петров В.С. Получение углеродных материалов из отходов сухой окорки лиственницы сибирской. 3. Получение активных углей // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 71–74.
11. Симкин Ю.Я., Беседина И.Н. Формирование пористой структуры активных углей из брикетов сухой окорки лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 131–134.
12. Симкин Ю.Я., Беседина И.Н. Влияние факторов пиролиза и активации на формирование углеродных кристаллитов углей из отходов лиственницы сибирской // Хвойные бореальной зоны. 2010. Т. XXVII, № 3-4. С. 371–374.
13. Кузнецов Б.Н., Головин Ю.Г., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А. Получение углеродных адсорбентов из продуктов экстракционной переработки коры лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 57–61.
14. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Лоро Ф., Клозе В., Шинкель А. Особенности пиролиза древесины лиственницы и свойства получаемых углей // Хвойные бореальной зоны. 2003. № 1. С. 91–96.
15. Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение свойств активных углей из зерненной коры лиственницы // Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 81–86.
16. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Кузнецова С.А., Иванченко Н.М. Получение пористых углеродных материалов из древесной коры // Химия твердого топлива. 2015. № 5. С. 14–24.
17. Рудковский А.В., Фетисова О.Ю., Чесноков Н.В. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами из коры лиственницы сибирской // Журнал Сибирского федерального университета. 2016. № 2 (9). С. 109–118.
18. Рудковский А.В., Щипко М.Л., Головина В.В., Еремина А.О., Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н. Получение активных углей из коры пихты и остатков ее экстракционной переработки // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 97–100.
19. Шукина А.В., Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я., Степень Р.А. Кора сплавной пихты сибирской – сырье для производства древесноугольных материалов // Химия растительного сырья. 2006. № 2. С. 61–62.
20. Nenkova S., Garvanska R., Jelev S. Fibrous-wood sorbent for elimination oil pollution // AUTEX Research Journal. 2004. V. 4, № 3. P. 157–163.
21. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск : Изд-во ИК СО РАН, 1995. 518 с.
22. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во ИК СО РАН, 2002. 414 с.

23. Пономарев В.Г., Иоакимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М. : Химия, 1985. 256 с.
24. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1984. 592 с.
25. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / под ред. Т.Г. Плачнова. М. : Наука, 1983. 324 с.

Информация об авторах:

Еремина Анна Олеговна, кандидат технических наук, ведущий технолог лаборатории процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Рудковский Алексей Викторович, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Соболев Анатолий Алексеевич, ведущий технолог лаборатории процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Таран Оксана Павловна, доктор химических наук, заведующая лабораторией процессов синтеза и превращений углеводородов Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: oxanar@bk.ru

Чесноков Николай Васильевич, доктор химических наук, директор Института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» (г. Красноярск, Россия). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 14, 65–78. DOI: 10.17223/24135542/14/5

A.O. Eremina, A.V. Rudkovskiy, A.A. Sobolev, O.P. Taran, N.V.Chesnokov

*Institute of Chemistry and Chemical Technology
SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia)*

Porous carbon materials from *Larix Sibirica* wastes and *Abies Sibirica* bark in the sorption of organic pollutants from aqueous solutions

Carbon adsorbents from waste wood processing of Siberian larch and Siberian fir bark were produced by water-steam and gas activation methods in a fluidized bed. The main sorption characteristics of the produced carbon adsorbents were established: the sorption activity for iodine was 60% for larch waste activated carbon and 75% for fir bark activated carbon. The BET surfaces of the larch waste activated coal and the fir bark activated are 331 m²/g and 428 m²/g, respectively. The produced coals have a developed porous structure - pore volume from 1.49 to 2.66 cm³/g. An investigation of the coals activity for the main industrial pollutants - benzene, phenol, petroleum products, formic, acetic and lactic acids, synthetic surfactants (volgonate and katamine AB) - in the concentration range up to 100 mg/l was carried out. Freundlich adsorption isotherms for each coal have been obtained. It was shown that a multi-molecular adsorption increased in the series AB katamine < volgonat < formic acid < oil < lactic acid < acetic acid < benzene < phenol for the char coal samples. At the same time, active coal from fir bark has the highest sorption activity in terms of numerical organic substances, followed by coal from larch processing waste and then industrial coal of the BAU-A. It was found that the adsorption activity of coals from fir bark significantly exceeds the activity of coal grade BAU-A for all mentioned above organic pollutants: with the same efficiency of phenol sorption, the consumption of fir bark coal is less by 3.5-4.3 times; benzene-2.5 – 3.3 times; petroleum products – 11.6 times; volgonate – 2.0 – 2.2 times; katamine AB-1.6 – 2.0 times; formic acid-3.1 – 4.2 times; acetic acid-2.1 – 2.5 times; lactic acid sour-you-2.0 – 2.4 times.

The adsorption capacity of industrial coal grade BAU-A for phenol, benzene and oil products was 20 mg/g, 95 mg/g and 85 mg / g, respectively, while for active coal from fir bark, the adsorption capacity for phenol, benzene and petroleum products was 50 mg/ g, 175 mg/g and 140 mg / g, respectively.

The feasibility of replacing coal BAU-A with the produced carbon materials in industrial processes of deep sewage treatment has been demonstrated.

Key words: *sorption, Larix Sibirica wood wastes, Abies Sibirica bark, organic pollutants, phenol, benzene, oil-products, formic and acetic acids, milk acid, surface-active substances.*

References

1. Kuznetsov, B.N. Chemical processing of fossil coals and wood. Krasnoyarsk, Izd-vo KGU, 1999, 200 p.
2. Kuznetsov B.N., Levanskij V.A., Kuznetsova S.A. Chemical products from wood bark. Krasnoyarsk : Sib. feder. un-t, 2012, 259 p.
3. Levanskij V.A. Polezhaeva, N.I. Makievskaya A.I. Kuznetsov B.N. Non-waste processing of fir bark. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2000, 4, 21–28.
4. Muhin V.M., Klushin V.N. Production and application of carbon sorbents. M. : RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2012, 308 p.
5. Belyaev E.Yu. Processing and application of activated coals for ecological purposes. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2000, 2, 5–15.
6. Kolyshkin D.A., Mihajlova K.K. Active carbons. Handbook. L. : Himiya, 1985, 56 p.
7. Kinle H., Bader E. Active carbons and their commercial application. L. : Himiya, 1984, 216 p.
8. Smirnov A.D. Adsorption treatment of water. L. : Himiya, 1982. 168 p.
9. Besedina I.N., Simkin Yu.Ya., Petrov V.S. Dry debarking of waste as raw material for the production of carbon materials. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2002, 2, 63–66.
10. Besedina I.N., Simkin Yu.Ya., Petrov V.S. Preparation of carbon materials from the waste dry debarking Siberian larch. 3. Preparation of activated carbons. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2002, 2, 71–74.
11. Simkin Yu.Ya., Besedina I.N. The formation of the porous structure of activated carbons from briquettes dry debarking Siberian larch. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2009, 2, 131–134.
12. Simkin Yu.Ya., Besedina I.N. The influence of the pyrolysis and activation conditions on the formation of carbon crystallite from Siberian larch wastes. Hvojnye boreal'noj zony. 2010, XXVII, 3-4, 371–374.
13. Kuznetsov B.N., Golovin Yu.G., Golovina V.V., Eremina A.O., Levanskij V.A. Preparation of carbon sorbents from the products extraction processing Siberian larch bark. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2002, 2, 57–61.
14. Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N., Loro F., Kloze V., SHinkel' A. Characteristic property of wood larch pyrolysis and properties of obtaining carbons. Hvojnye boreal'noj zony. 2003, 1, 91–96.
15. Ivanov I.P., Sudakova I.G., Ivanchenko N.M., Kuznetsov B.N. Studying of the properties of activated carbons from graining larch bark. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2011, 1, 81–86.
16. Kuznetsov B.N., CHesnokov N.V., Ivanov I.P., Kuznetsova S.A., Ivanchenko N.M. Production porous carbon materials from bark. Himiya tverdogo topliva. 2015, 5, 14–24.
17. Rudkovskij A.V., Fetisova O.Yu., CHesnokov N.V. Sorption of oil products by carbon sorbents from Siberian larch bark. ZHurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. 2016, 2 (9), 109–118.
18. Rudkovskij A.V., SHCHipko M.L., Golovina V.V., Eremina A.O., Levanskij V.A., Polezhaeva N.I., Kuznetsov B.N. Preparation of active carbons from fir and its extractive debarking residues. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2003, 1, 97–100.

19. Shchukina A.V., Epifanceva N.S., Simkin Yu.Ya., Stepen' R.A. Siberian floating fir bark as raw material for wood and coal materials processing. *Himiya rastitel'nogo syr'ya*. 2006, 2, 61–62.
20. Nenkova S., Garvanska R., Jelev S. Fibrous-wood sorbent for elimination oil pollution // *AUTEX Research Journal*. 2004, 4 (3), 157–163.
21. Fenelonov V.B. Porous carbon. Novosibirsk : Izd-vo IK SO RAN, 1995, 518 p.
22. Fenelonov V.B. The introduction to physical chemistry of supra-molecular structure's forming of sorbents and catalysts. Novosibirsk : Izd-vo IK SO RAN, 2002, 414 p.
23. Ponomarev V.G., Ioakimis E.G., Mongajt I.L. Purification of wastewaters from the oil industry. M. : Himiya, 1985, 256 p.
24. Kel'cev N.V. Background of adsorptive technique. M. : Himiya, 1984, 592 p.
25. Carbon sorbents and their use in industry. pod red. T.G. Plachenova. M. : Nauka, 1983, 324 p.

Information about the authors:

Eremina Anna, PhD, leading technologist in Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: anna.oleg.er@mail.ru

Rudkovskiy Alexey, PhD, researcher at the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons in the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Sobolev Anatoliy, leading technologist in the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: rudkovsky@inbox.ru

Taran Oxana, professor, head of the Laboratory of Processes for the Synthesis and Conversion of Hydrocarbons of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: oxanap@bk.ru

Chesnokov Nikolai, professor, director of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS” (Krasnoyarsk, Russia). E-mail: cnv@ksc.krasn.ru