

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК**  
**ТОМСКОГО**  
**ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА**  
**ХИМИЯ**

**Tomsk State University Journal of Chemistry**

*Научный журнал*

---

2024

№ 34

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  
2024

**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.  
**О.А. Зайцева** – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

**В.В. Ан** (Томский политехнический университет, Томск); **А.В. Восмериков** (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.М. Гурьев** (Сибирский государственный медицинский 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** (Московский государственный строительный университет, Москва); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Д.Е. Кульбакин** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Н.В. Литвяков** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, 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); **А.Ю. Станько** (Томский политехнический университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.В. Чердынцева** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Г. Чурина** (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); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **А.С. Князев** (Томский государственный 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); **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 02.09.2024 г. Формат 70x108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 10,3. Усл. печ. л. 13,3. Тираж 50 экз. Заказ № 6005.

Цена свободная. Дата выхода в свет 10.09.2024 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства 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](mailto:rio.tsu@mail.ru)

© Томский государственный университет, 2024

## 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.

**O.A. Zaitceva** – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

**V.V. An** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.V. Vosmerikov** (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.M. Guryev** (Siberian State Medical University); **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** (Moscow State University of Civil Engineering, Moscow); **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); **A.Y. Stanko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **N.V. Cherdyntseva** (Tomsk State University, Tomsk); **E.G. Churina** (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 Kzhyskowska** (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); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **A.S. Knyazev** (Tomsk State 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); **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, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

### PUBLISHER:

Tomsk State University Press (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 02.09.2024. Format 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Printed sheets 10,3. Conventional printed sheets 13,3. Circulation – 50 copies. Order N 6005.

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Лыткина Д.Н., Красников А.А., Сапарали А.Б., Пастух П.И., Курзина И.А.</b> Получение рН-чувствительных систем альгинат натрия / поливиниловый спирт и хитозан / поливиниловый спирт для доставки лекарственных средств .....	6
<b>Кудряшова О.Б., Гаенко О.И., Титов С.С., Соколов С.Д.</b> Быстрая нейтрализация паров ацетона нанодисперсным аэрозолем диоксида титана .....	19
<b>Соколов С.Д., Каракчиева Н.И., Абзаев Ю.А., Кахидзе Н.И., Жуков И.А., Сачков В.И., Ворожцов А.Б.</b> Структура, фазовый состав и свойства лигатуры $Al_3Er$ , полученной гидридной технологией и механической обработкой .....	29
<b>Новолоков К.Ю., Шелковников В.В., Бакибаев А.А.</b> Электрохимические характеристики 1,1'-биспиропирролидиния тетрафторбората в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и воде .....	44
<b>Король И.С., Чуйкина Д.И., Мухортина Н.А.</b> Химический состав вод и донных отложений малых озер Томского района .....	55
<b>Папулова Г.Н.</b> Изготовление цветных керамических изделий методом шликерного литья и однократным обжигом .....	70
<b>Альтшулер Г.Н., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г.</b> Ионный обмен в системе: сульфокатионит DOWEX 50, водный раствор $Cu(NO_3)_2$ и пиридин-2-карбоновой кислоты .....	79
<b>Frank Y.A., Ershova A.A., Vorobiev E.D., Vorobiev D.S.</b> Comparability of riverine microplastic sampling and processing techniques: intercalibration experiment for the Yenisei River .....	89
<b>Зуза Д.А., Нехорошев В.О., Батраков А.В., Курзина И.А.</b> Химическое строение покрытий, осажденных при активации гексаметилдисилоксана в тлеющем разряде в потоке газа .....	106
<b>Зуза Д.А., Нехорошев В.О., Батраков А.В., Курзина И.А.</b> Распределение массы кремнийорганического покрытия в плазмохимическом реакторе на основе тлеющего разряда в потоке газа .....	120
<b>Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е.</b> Взаимосвязь арифметических, геометрических и топологических представлений распределения концентраций химических элементов в живом веществе .....	132
<b>Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Сергунин А.С., Постернак Н.В., Захаров И.В.</b> О влиянии сорбента-наполнителя на температуру термической деструкции композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена .....	142
<b>Kazantseva K.I., Sidelnikov V.S., Kokova D.A., Frankovich V.E., Chagovets V.V., Domracheva L.V., Mayboroda O.A., Ivanyuk E.E.</b> Pilot Study on LC-MS Analysis of Bile Acids and Fatty Acids in Duodenal Content of Patients with Chronic Opisthorchiasis .....	155

## CONTENTS

<b>Lytkina D.N., Krasnikov A.A., Saparali A.B., Pastukh P.I., Kurzina I.A.</b> Production of pH-Sensitive Sodium Alginate / Polyvinyl Alcohol and Chitosan / Polyvinyl Alcohol Systems for Drug Delivery .....	6
<b>Kudryashova O.B., Gaenko O.I., Titov S.S., Sokolov S.D.</b> Rapid neutralization of acetone vapors with a nanodispersed aerosol of titanium dioxide .....	19
<b>Sokolov S.D., Karakchieva N.I., Abzaev Y.A., Kakhidze N.I., Zhukov I.A., Sachkov V.I., Vorozhtsov A.B.</b> Structure, phase composition and properties of Al <sub>3</sub> Er master alloys obtained by hydride technology and mechanical treatment .....	29
<b>Novolokov K.Y., Shelkovnikov V.V., Bakibaev A.A.</b> Electrochemical characteristics of 1,1'-bispyrrolidinium tetrafluoroborate in acetonitrile, dimethyl sulfoxide and water .....	44
<b>Korol I.S., Chuikina D.I., Mukhortina N.A.</b> Chemical composition of waters and sediments small lakes of the Tomsk region .....	55
<b>Papulova G.N.</b> Production of colored ceramic products by slip casting and single firing .....	70
<b>Altshuler H.N., Nekrasov V.N., Altshuler O.H.</b> Ion exchange in the system: DOWEX 50 sulfocationite, aqueous solution of Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> and pyridine-2-carboxylic acid .....	79
<b>Frank Y.A., Ershova A.A., Vorobiev E.D., Vorobiev D.S.</b> Comparability of riverine microplastic sampling and processing techniques: intercalibration experiment for the Yenisei River .....	89
<b>Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Kurzina I.A.</b> Chemical constitution of coatings deposited under hexamethyldisiloxane activation in a glow discharge in a gas flow .....	106
<b>Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Kurzina I.A.</b> Organosilicon coating mass distribution in plasma-chemical reactor based on glow discharge in gas flow .....	120
<b>Otmakhov V.I., Sarkisov Y.S., Yanyuk A.E.</b> Relationship between arithmetic, geometric and topological representations of the distribution of chemical element concentrations in living matter .....	132
<b>Ferapontova L.L., Ferapontov Y.A., Sergunin A.S., Posternak N.V., Zakharov I.V.</b> On the influence of sorbent-filler on the temperature of thermal destruction of composite sorbent-active materials based on zeolite and fluorine derivatives of ethylene .....	142
<b>Kazantseva K.I., Sidelnikov V.S., Kokova D.A., Frankevich V.E., Chagovets V.V., Domracheva L.V., Mayboroda O.A., Ivanyuk E.E.</b> Pilot Study on LC-MS Analysis of Bile Acids and Fatty Acids in Duodenal Content of Patients with Chronic Opisthorchiasis .....	155

Научная статья  
УДК 615.4, 544.773.432  
doi: 10.17223/24135542/34/1

## **Получение рН-чувствительных систем альгинат натрия / поливиниловый спирт и хитозан / поливиниловый спирт для доставки лекарственных средств**

**Дарья Николаевна Лыткина<sup>1</sup>, Алесей Андреевич Красников<sup>2</sup>,  
Аружан Болатбеккызы Сапарали<sup>3</sup>, Полина Игоревна Пастух<sup>4</sup>,  
Ирина Александровна Курзина<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> darya-lytkina@yandex.ru*

*<sup>2</sup> alexey.krasnickov@gmail.com*

*<sup>3</sup> spacea725@gmail.com*

*<sup>4</sup> polya.pastukh@yandex.ru*

*<sup>5</sup> kurzina99@mail.ru*

**Аннотация.** Рассмотрены получение и свойства полимерных гелей поливиниловый спирт / альгинат натрия и поливиниловый спирт / хитозан как рН-чувствительных систем доставки лекарственных средств. Отсутствие новых химических связей определяли методом ИК-спектроскопии. Методом СЭМ установлено, что полимеры гомогенизируются неполностью, несмотря на длительный процесс смешивания. Для полученных полимерных систем определено, с какой скоростью они способны высвободить модельное лекарственное вещество из своей структуры.

**Ключевые слова:** альгинат натрия, хитозан, поливиниловый спирт, гидрогели, система доставки лекарственных средств

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России, проект № FSWM-2020-0037.

**Для цитирования:** Лыткина Д.Н., Красников А.А., Сапарали А.Б., Пастух П.И., Курзина И.А. Получение рН-чувствительных систем альгинат натрия / поливиниловый спирт и хитозан / поливиниловый спирт для доставки лекарственных средств // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 6–18. doi: 10.17223/24135542/34/1

Original article  
doi: 10.17223/24135542/34/1

## **Production of pH-Sensitive Sodium Alginate / Polyvinyl Alcohol and Chitosan / Polyvinyl Alcohol Systems for Drug Delivery**

**Darya N. Lytkina<sup>1</sup>, Alesey A. Krasnikov<sup>2</sup>, Aruzhan B. Saparali<sup>3</sup>,  
Polina I. Pastukh<sup>4</sup>, Irina A. Kurzina<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> darya-lytkina@yandex.ru*

*<sup>2</sup> alexey.krasnickov@gmail.com*

<sup>3</sup> *spacea725@gmail.com*

<sup>4</sup> *polya.pastukh@yandex.ru*

<sup>5</sup> *kurzina99@mail.ru*

**Abstract.** The present study considers the production and study of the properties of polymer gels of polyvinyl alcohol - sodium alginate and polyvinyl alcohol - chitosan as pH-sensitive systems for drug delivery. The absence of new chemical bonds was determined by IR spectroscopy. It has been established by SEM that the polymers are not completely homogenized, despite the long mixing process. For the obtained polymer systems, it was determined at what rate they are able to release the sacrificial substance from their structure.

**Keywords:** sodium alginate, chitosan, polyvinyl alcohol, hydrogels, drug delivery system

**Acknowledgments:** This study was supported by the Ministry of Education and Science of Russia, project No. № FSWM-2020-0037.

**For citation:** Lytkina, D.N., Krasnikov, A.A., Saparali, A.B., Pastukh, P.I., Kurzina, I.A. Production of pH-Sensitive Sodium Alginate / Polyvinyl Alcohol and Chitosan / Polyvinyl Alcohol Systems for Drug Delivery. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 6–18. doi: 10.17223/24135542/34/1

## Введение

Контролируемое высвобождение лекарства зависит от различных параметров, таких как его физико-химические характеристики, свойства биохимического материала, ткани-мишени и пути введения [1, 2]. Полимерные системы имеют большой потенциал для доставки лекарств. Идеальная система доставки лекарств должна быть способна высвобождать лекарство в определенной области ткани. Чувствительность к набуханию рН-чувствительных систем доставки лекарств связана с наличием функциональных групп и регулируется несколькими факторами, такими как ионный заряд, рКа, групповая ионизация и рН окружающей систему среды. Катионные полимеры, такие как хитозан, набухают в кислой среде из-за протонирования аминогрупп. При низком рН протонированные аминогруппы вызывают отталкивание и ответственны за набухание. Например, микроокружение опухолевой ткани имеет низкий рН из-за анаэробного метаболизма [3].

Гидрогели способны набухать в воде и образовывать нерастворимую трехмерную пространственную структуру, находящуюся в равновесии с водой [4]. Синтетические гидрогели как материалы, предназначенные для использования в медицине, имеют оптимальные механические свойства, тогда как некоторые природные гидрогели обладают рядом уникальных свойств: например, хитозан (ХТ) проявляет антибактериальную активность. Из этого следует, что смешение синтетических и природных полимеров для получения новых гидрогелевых материалов может служить решением проблемы, заключающейся в том, что многие гидрогелевые биоматериалы не обладают желаемыми функциональными свойствами.

Поливиниловый спирт (ПВС) – водорастворимый синтетический полимер – образует стабильный кристаллизующийся гидрогель методом замораживания–оттаивания [5]. Гидрогель ПВС обладает высокой механической

прочностью, биосовместимостью, имеет вязкоупругую природу, нетоксичен и недорог. В настоящее время гидрогели ПВС используются в биомедицине как перевязочные материалы при ранах, как системы контролируемого высвобождения лекарств [6], а также в тканевой инженерии как материалы для создания искусственных органов, например хрящей [7, 8].

Альгинат натрия (АЛт) представляет собой линейный полисахарид, состоящий из остатков 1,4-связанной  $\beta$ -D-маннурановой кислоты и  $\alpha$ -L-гулурановой кислоты в различных соотношениях в зависимости от его водорослевого или бактериального происхождения [9]. Альгинат натрия растворим в водном растворе и образует устойчивые гели при комнатной температуре в присутствии некоторых двухвалентных катионов (например,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), которые могут образовывать комплексы с карбоксильными группами остатков  $\alpha$ -L-гулурановой кислоты в тетраденатной структуре, а затем формировать модели egg-box [10]. Альгинат натрия, сшитый ионами кальция, обладает превосходными свойствами и широко используется в биомедицине в качестве каркасного материала для тканевой инженерии благодаря структурному сходству с природным внеклеточным матриксом. Альгинат натрия может контролировать адгезию клеток, рост и образование новой ткани в трехмерной структуре при имплантации как животным, так и человеку в сочетании с различными клетками. Кроме того, гидрогель альгината натрия полезен для заживления ран, поэтому его применяют в качестве кровоостанавливающей повязки. Сообщается, что альгинат натрия нетоксичен и биоразлагаем при пероральном применении, его гидрогель сжимается при pH 1,2 (среда желудка) и набухает при pH 7,4 (среда кишечника), что подходит для доставки лекарств в кишечник [11].

Хитозан – полифункциональный биополимер, в его цепях присутствуют реакционноспособные группы  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-NHCOH_3$ . Хитозан растворим в водных кислых средах. Протонирование группы  $NH_2$  в положении  $C_2$  повторяющейся единицы D-глюкозамина приводит к тому, что полисахарид превращается в полиэлектролит в кислой среде. Хитозан – единственный псевдоприродный катионный полимер [12–14]. Являясь поликатионом, он способен образовывать полиэлектролитные комплексы с анионными полиэлектролитами (альгинатом, декстрансульфатом и др.) [14–16]. Кроме того, известно, что хитозан образует полимолекулярные комплексы с белковыми макромолекулами, в частности с инсулином, сывороточными белками [17] и дезоксирибоном [18]. Некоторые из них из-за ограниченной растворимости, неустойчивости всех видов химической и механической модификации позволяют создавать гибридные материалы с новыми аналогами, что расширяет спектр использования хитозана, особенно в биомедицинской сфере [18–20]. Использование хитозана и эгозана перспективно в областях, занимающихся костными и хрящевыми тканями, для лечения остеоартрита [20]. Хитозан способствует дифференциации клеток и питанию естественного внутриклеточный матрикса костной ткани, помогает регенерации костной ткани.

Преимущество полимерных систем в том, что в их состав входят синтетические и природные полимеры, образуют новые гидрогелевые материалы

с эффективной инкапсуляцией и пролонгированным регуляторным высвобождением лекарств. Цель работы – получение рН-чувствительных систем доставки лекарств, определение наиболее подходящих концентраций и соотношений компонентов.

### **Материалы и методы**

Для получения композиционных материалов использовались химически чистые реагенты: поливиниловый спирт (Sigma AldriXT MM=120 000), альгинат натрия, хитозан, хлорид кальция, раствор бриллиантового зеленого в качестве модельного вещества для оценки скорости высвобождения. Для исследования высвобождения лекарственных средств использовали буферные растворы: фосфатный буфер с рН 7,4 и буферный раствор с рН 1,2, который готовили из растворов соляной кислоты, гидроксида натрия и цитрата натрия.

Для исследования смеси гидрогелей и полимерных пластинок, инкапсулированных модельным лекарственным средством, использовали следующее оборудование и приборы: ИК-Фурье-спектрометр Agilent Cary 630 для получения ИК-спектров, УФ-спектрофотометр СФ-2000 для оценки выходных концентраций модельного вещества, сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3000 для оценки морфологии поверхности использовали.

Композиционные материалы состава ПВС/АЛт получали в несколько стадий: растворы поливинилового спирта 3 мас. % и альгината натрия 3 мас. % смешивали в соотношениях, указанных в табл. 1. Далее смеси подвергали двум последовательным сериям замораживания по 12 ч (при  $-20^{\circ}\text{C}$ ) и оттаивания по 6 ч (периодически). После этого полученные гидрогели помещали на 24 ч в раствор хлорида кальция 3 мас. %. Полученные образцы сушили при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч до постоянного веса.

Таблица 1

**Соотношение компонентов в материалах ПВС/АлН и ПВС/ХТ**

Образец	Массовая доля 3%-ного раствора ПВС в материале, %	Массовая доля 3%-ного раствора АлН в материале ПВС/АлН, %	Массовая доля 3%-ного раствора Хит в материале ПВС/ХТ, %
ПВС/АЛт (80/20)	80	20	–
ПВС/АЛт (60/40)	60	40	–
ПВС/АЛт (40/60)	40	60	–
ПВС/АЛт (20/80)	20	80	–
ПВС/ХТ (80/20)	80	–	20
ПВС/ХТ (60/40)	60	–	40
ПВС/ХТ (40/60)	40	–	60
ПВС/ХТ (20/80)	20	–	80

Композиционные материалы состава ПВС/Хт получали смешением растворов поливинилового спирта 3 мас. % и хитозана 3 мас. % (растворено в 1%-ном растворе уксусной кислоты), соотношения приведены в табл. 1, затем смесь подвергалась двум последовательным замораживаниям по 12 ч

при  $-20^{\circ}\text{C}$ ) и размораживанию по 6 ч при комнатной температуре. Образцы сушили при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч до постоянного веса.

Модельное вещество скорости высвобождения (зеленый бриллиант) добавляли в матрицы на этапе смешивания растворов полимеров. Исходная концентрация бриллиантового зеленого во всех образцах составляла 0,5 г (раствор 1 мас. %) на 100 г полимерной смеси.

## Результаты и их обсуждение

### Материалы на основе ПВА/АлН

Спектры ПВС/АлН (рис. 1) характеризуются максимумами валентных колебаний карбонильной группы ( $-\text{C}=\text{O}$ ) с волновым числом  $\sim 1\,600\text{ см}^{-1}$ , относящейся к АлН. В спектрах всех образцов наблюдаются валентные колебания группы ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  и  $-\text{C}-\text{O}-$ ) с волновыми числами 1 456, 1 186, 1 093, 1 045  $\text{см}^{-1}$ . Имеются деформационные колебания функциональной группы ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) с волновым числом  $870\text{ см}^{-1}$ . Также в спектре присутствуют колебания, характерные для поливинилового спирта, характеризующиеся полосами валентных колебаний: полоса при  $780\text{ см}^{-1}$  – деформационные (маятниковые) колебания  $-\text{CH}_2-$ ,  $870\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания групп  $-\text{CH}_2-$ , полоса при  $1\,290\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным (крутильным) колебаниям группы  $-\text{CH}_2-$ . Область  $3\,100-3\,600\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей  $\text{O}-\text{H}$ . Во всех спектрах материалов сдвигов и появления новых полос не наблюдается. Общее снижение интенсивности спектров может быть связано с изменением толщины слоя за счет уменьшения количества ПВС в материале.

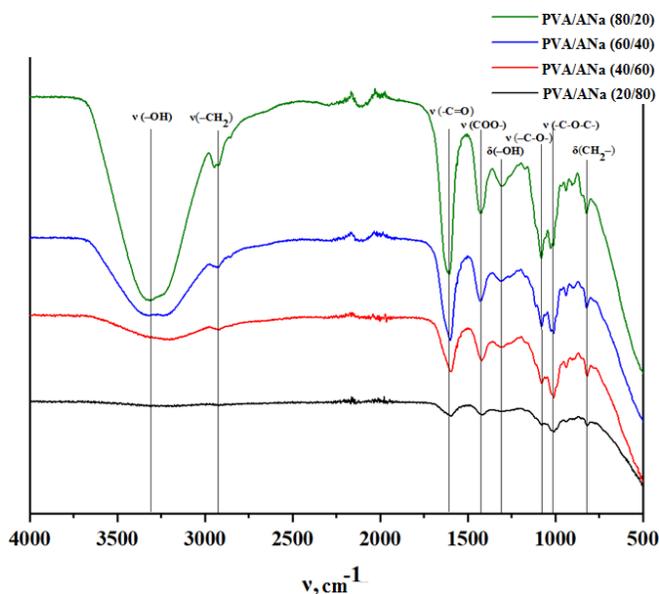


Рис.1. ИК-спектры гидрогелей поливинилового спирта / альгината натрия ПВС/АлН

Для изучения влияния состава и плотности шшивок на набухание гидрогелей высушенные образцы с различным содержанием альгината натрия помещали в дистиллированную воду во избежание влияния рН и измеряли коэффициент набухания этих образцов (рис. 2). Наблюдаем, что все образцы имеют одинаковую склонность к набуханию, коэффициент набухания быстро увеличивается в первые 8 ч, после чего значение устанавливается и практически не изменяется. Коэффициенты равновесного набухания представлены в табл. 2.

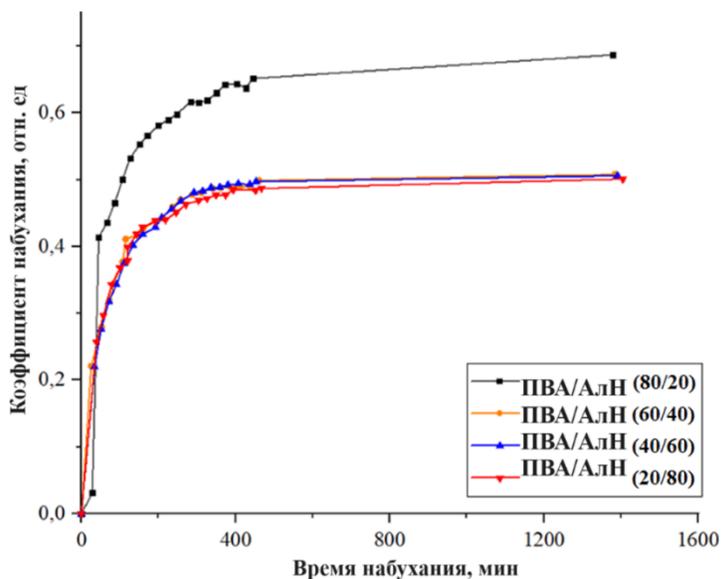


Рис. 2. Коэффициент набухания гидрогелей с различным соотношением ПВС/АН при 37°C

Таблица 2

**Константа набухания**

Образцы	Константа равновесного набухания
ПВС/АлН (80/20)	0,688
ПВС/АлН (60/40)	0,492
ПВС/АлН (40/60)	0,489
ПВС/АлН (20/80)	0,485
ПВС/АлН (80/20)	0,688

По мере увеличения содержания альгината натрия в смеси увеличивается плотность шшивок, это означает, что матрицы с высоким содержанием альгината натрия имеют меньше пространства для включения воды. Таким образом, степень набухания отрицательно связана с плотностью шшивок. С увеличением содержания ПВС константа равновесного набухания смеси будет увеличиваться, поскольку ПВС более гидрофилен, чем альгинат натрия. Полученные данные свидетельствуют, что в диапазоне концентраций

от 20 до 60% АлН практически не происходит изменения набухания, что позволяет сузить диапазон концентраций для дальнейших исследований.

Для получения профилей высвобождения модельного вещества навески массой 0,3 г помещали на 2 ч в буферный раствор рН 1,2 (10 мл) при температуре 37°C. После этого гранулы вынимали и помещали в раствор фосфатного буфера рН 7,4 (рис. 3).

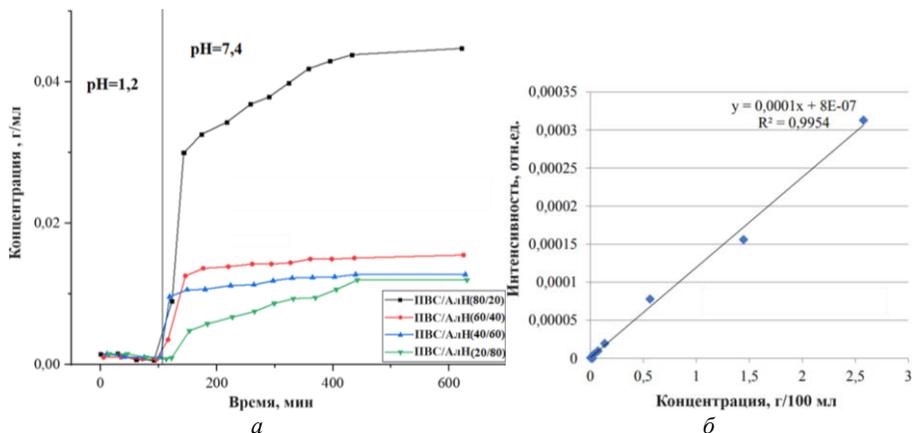


Рис. 3. Кривые высвобождения модельного вещества из полимерных материалов (а); калибровочный график бриллиантового зеленого (модельное вещество) УФ-спектроскопии (б)

Значение степени набухания в буфере с рН 1,2 ниже, чем в буфере с рН 7,4, поскольку большая часть  $-COO-$  групп альгината натрия в буфере с рН 1,2 превращается в  $-COOH$ . Водородная связь между  $-COOH$  и АлН приводит к взаимодействиям АлН–АлН, которые доминируют над взаимодействиями АлН–вода. При повышении рН увеличивается и степень набухания гранул, группы  $-COOH$  ионизируются и превращаются в  $-COO-$ , что облегчает процесс набухания. Наибольшую скорость высвобождения модельного вещества демонстрируют шарики, состоящие только из сшитого  $Ca^{2+}$  АлН. При добавлении ПВС наблюдается снижение скорости высвобождения модельного вещества, что связано с образованием водородных связей при физическом сшивании ПВС. Физическое сшивание ПВС также предотвращает деградацию и растворение АлН и способствует контролируемому высвобождению лекарственного средства посредством контролируемого набухания и деградации.

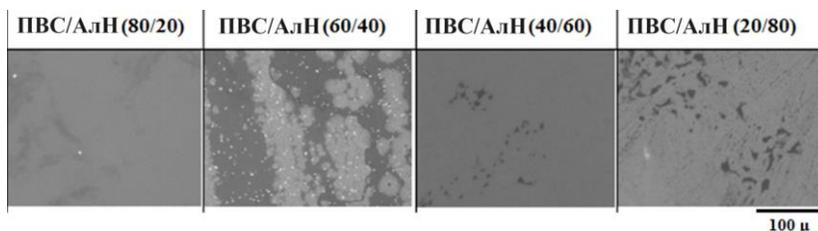


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности материалов ПВС/АлН

Исследование морфологии поверхности (рис. 4) показало, что окончательной гомогенизации полимеров друг с другом в системе не происходит. Практически для всех образцов мы можем наблюдать две области, которые, скорее всего, являются участками разных полимеров, однако, несмотря на это, ПВС оказывает существенное влияние на высвобождение вещества только при максимальной его концентрации.

### Материалы на основе ПВС/ХТ

Спектры композитов ПВС/Х (рис. 5) характеризуются полосами, характерными для ПВС, полосами валентных колебаний: полоса при  $780\text{ см}^{-1}$  – деформационные (маятниковые) колебания  $-\text{CH}_2-$ , при  $870\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания групп  $-\text{CH}_2-$ , полоса при  $1\,290\text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным (крутильным) колебаниям группы  $-\text{CH}_2-$ .

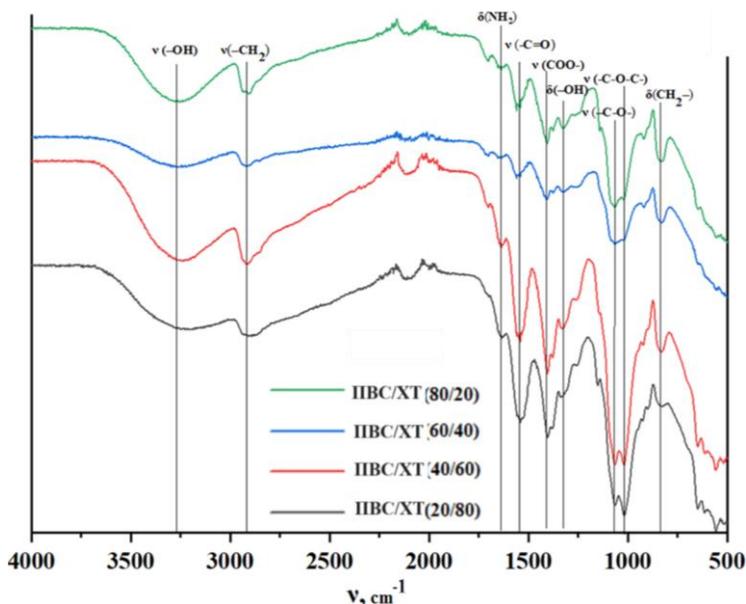


Рис. 5. ИК-спектры гидрогелей поливинилового спирта / хитозана (ПВС/ХТ)

Область  $3\,100\text{--}3\,600\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей О–Н. Для хитозана характерная полоса деформационных колебаний аминогруппы наблюдается в районе  $1\,630\text{ см}^{-1}$ . Материалы композиции ПВС/Х характеризуются полосами всех компонентов, входящих в состав исходных материалов. Новых полос поглощения обнаружено не было, поэтому можно утверждать, что новые химические связи не обнаружены.

При попытке изучить профиль высвобождения материалов ПВС/Х (рис. 6) выяснилось, что материал достаточно быстро растворяется как в кислой среде, так и в нейтральной, несмотря на то что, по данным литературных источников [2], такие материалы должны продолжительно набухать только в кислой среде. В то же время с увеличением концентрации хитозана происходит

ускорение растворения. Предполагаем, что данный эффект возникает из-за того, что возможно образование водородных связей между аминогруппой хитозана и ОН-группой ПВС, однако изменений в спектрах методом ИК-спектроскопии не зафиксировано.

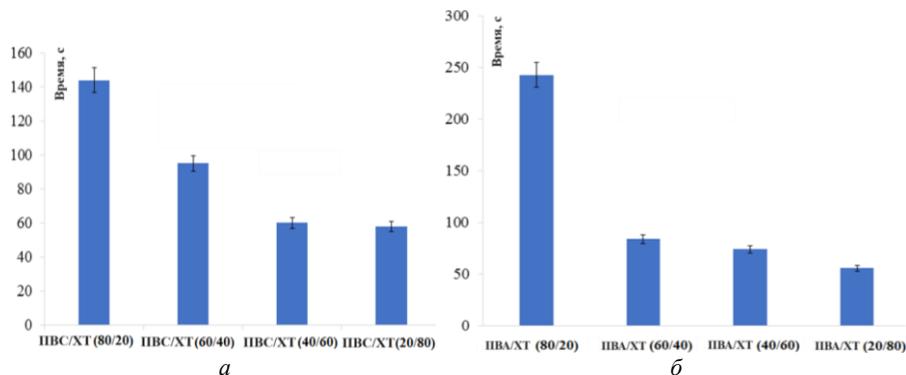


Рис. 6. Время растворения ПВС/ХТ-материалов: рН 7,4 (а); рН 1,2 (б)

СЭМ-изображения системы ПВС/ХТ, как и в случае ПВС/АлН, свидетельствуют, что поверхность материалов неоднородна, на это указывают участки различных полимеров (рис. 7.).

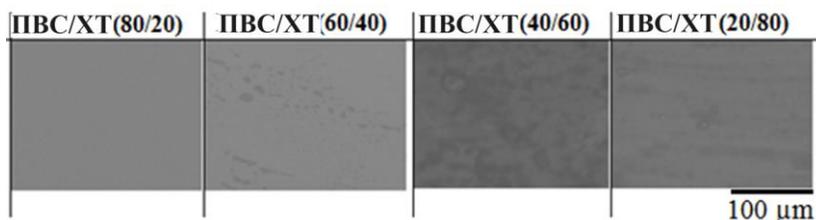


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности материалов ПВС/ХТ

Поскольку химическая природа полимеров АлН и ХТ совершенно различна, как и количество стадий приготовления материалов, можно предположить, что решающую роль в формировании такого типа поверхности играют общий компонент ПВС и его криоструктурирование.

## Выводы

Получены рН-чувствительные системы на основе гидрогелей альгината натрия / поливинилового спирта и хитозана / поливинилового спирта в соотношениях 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 для адресной доставки лекарственных средств. Система ПВС/АлН имеет аналогичную тенденцию к набуханию при всех соотношениях компонентов; ПВС/АлН 80/20 с наибольшим содержанием ПВС имеет высокую равновесную константу набухания 0,688. Для материалов ПВС/АлН скорость высвобождения модельного вещества снижается с увеличением содержания АлН за счет увеличения количества сшивок.

При рН 1,2 не происходит выделения модельного вещества из-за отсутствия набухания при данном рН. При рН 7,4 наблюдается выделение модельного вещества за счет постепенного набухания АлН. Это указывает, что выбранная система находится под контролем и может использоваться в качестве системы целевой доставки лекарственного компонента.

Для материалов ПВС/ХТ наблюдается обратная зависимость. С увеличением количества ХТ скорость растворения материала увеличивается как при рН 1,2, так и при рН 7,4.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что системы ПВС/АлН и ПВС/ХТ потенциально представляют собой рН-чувствительные системы доставки лекарств, однако требуют более точного подбора концентраций компонентов в диапазоне от 60 до 80% ПВС, поскольку в этой области происходят существенные изменения в поведении полимерных систем.

#### **Список источников**

1. Manish G., Vimukta S. Targeted drug delivery system: A review // *Res J Chem Sci*. 2011. Vol. 1 (2). P. 135–138.
2. Wang G., Li R., Parseh B., Du G. Prospects and challenges of anticancer agents' delivery via chitosan-based drug carriers to combat breast cancer: a review // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 26. Art. 118192. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118192
3. Rizwan M., Yahya R., Hassan A., Yar M., Azzahari A.D., Selvanathan V., Abouloula C.N. pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications // *Polymers*. 2017. Vol. 9 (6). Art. 225. doi: 10.3390/polym9040137
4. Rosiak J.M., Yoshii F. Hydrogels and their medical applications // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999. Vol. 151 (1-4). P. 56–64. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00118-4
5. Lytkina D.N., Fedorishin D.A., Kalachikova P.M., Plyaskina A.A., Babeshin A.R., Kurzina I.A. Cryo-Structured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis // *J. Funct. Biomater*. 2021. Vol. 12. Art. 18. doi: 10.3390/jfb12010018
6. Hassan C.M., Stewart J.E., Peppas N.A. Diffusional characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminated devices // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2000. Vol. 49 (2). P. 161–165.
7. Bodugoz-Senturk H. et al. Poly (vinyl alcohol)–acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute // *Biomaterials*. 2009. Vol. 30 (4). P. 589–596.
8. Zheng Y. et al. Studies of poly (vinyl alcohol)/hydroxylapatite hydrogels compounds for cartilage implantation // *Journal of Biomedical Engineering*. 2003. Vol. 20 (3). P. 401–403.
9. Martinsen A. et al. Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads // *Biotechnology and Bioengineering*. 1989. Vol. 33 (1). P. 79–89.
10. Grant G.T. et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model // *FEBS Letters*. 1973. Vol. 32 (1). P. 195–198.
11. George M., Abraham T.E. pH sensitive alginate–guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs // *International journal of pharmaceutics*. 2007. Vol. 335 (1-2). P. 123–129.
12. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // *Progress in Polymer Science*. 2006. Vol. 31 (7). P. 603–632.

13. van den Broek L.A., Knoop R.J., Kappen F.H.; Boeriu C.G. Chitosan films and blends for packaging material // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 116. P. 237–242.
14. Li X., Xie H., Lin J., Xie W., Ma X. Characterization and biodegradation of chitosan-alginate polyelectrolyte complexes // *Polymer Degradation and Stability.* 2009. Vol. 94. P. 1–6.
15. Rosca C., Novac O., Lisa G., Popa M.I. Polyelectrolyte complexes of chitosan with dextran sulphate. Synthesis and characterization // *Cellulose Chemistry and Technology.* 2011. Vol. 45. P. 185–189.
16. Choo K., Ching Y.C., Chuah C.H., Julai S., Liou N.-S. Preparation and characterization of Polyvinyl Alcohol-chitosan Composite Films Reinforced with Cellulose Nanofiber // *Materials.* 2016. Vol. 9. Art. 644. doi: 10.3390/ma9080644
17. Mao S., Bakowsky U., Jintapattanakit A., Kissel T. Self-assembled polyelectrolyte nano-complexes between chitosan derivatives and insulin // *J. Pharm. Sci.* 2006. Vol. 95. P. 1035–1048.
18. Erbacher P., Zou S., Bettinger T., Steffan A.M., Remy J.S. Chitosan-based vector/DNA complexes for gene delivery: biophysical characteristics and transfection ability // *Pharmaceutical Research.* 1998. Vol. 15. P. 1332–1339.
19. Croisier F., Jérôme C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering // *European Polymer Journal.* 2013. Vol. 49. P. 780–792.
20. Yang J.-I., Lee H.L., Yun J.-J., Kim J., So K.-H., Jeong Y.-I., Kang D.-H. pH and Redox-Dual Sensitive Chitosan Nanoparticles Having Methyl Ester and Disulfide Linkages for Drug Targeting against Cholangiocarcinoma Cells // *Materials.* 2022. Vol. 15. Art. 3795. doi: 10.3390/ma15113795

### References

1. Manish, G., & Vimukta, S. Targeted drug delivery system: A review. *Res J Chem Sci.* 2011. 1(2), 135–138.
2. Wang G., Li R., Parseh B., Du G. Prospects and challenges of anticancer agents' delivery via chitosan-based drug carriers to combat breast cancer: a review. *Carbohydrate Polymers,* 2021, 26, 118192. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118192>
3. Rizwan, M., Yahya, R., Hassan, A., Yar, M., Azzahari, A.D., Selvanathan, V., Abouloula, C.N. pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications. *Polymers,* 2017, 9(4), 137. <https://doi.org/10.3390/polym9040137>
4. Rosiak, J.M., Yoshii, F. Hydrogels and their medical applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* 1999, 151(1–4), 56–64. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00118-4)
5. Lytkina, D.N.; Fedorishin, D.A.; Kalachikova, P.M.; Plyaskina, A.A.; Babeshin, A.R.; Kurzina, I.A. Cryo-Structured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis. *J. Funct. Biomater.* 2021, 12, 18. <https://doi.org/10.3390/jfb12010018>
6. Hassan, C.M., Stewart, J.E., Peppas, N.A. Diffusional characteristics of freeze/thawed poly(vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminated devices. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics.* 2000, 49(2), 161–165.
7. Bodugoz-Senturk, H. et al. Poly (vinyl alcohol)–acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute. *Biomaterials.* 2009, 30(4), 589–596.
8. Zheng Y. et al. Studies of poly (vinyl alcohol)/hydroxylapatite hydrogels compounds for cartilage implantation. *Journal of Biomedical Engineering.* 2003, 20(3), 401–403.
9. Martinsen, A. et al. Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads. *Biotechnology and Bioengineering.* 1989, 33(1), 79–89.

10. Grant, G.T. et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*. 1973, 32(1), 195–198.
11. George, M., Abraham, T.E. pH sensitive alginate–guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs. *International journal of pharmaceutics*. 2007, 335(1-2), 123–129.
12. Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2006, 31(7), 603–632.
13. van den Broek, L.A.; Knoop, R.J.; Kappen, F.H.; Boeriu, C.G. Chitosan films and blends for packaging material. *Carbohydr. Polym.* 2015, 116, 237–242.
14. X. Li, H. Xie, J. Lin, W. Xie, X. Ma Characterization and biodegradation of chitosan-alginate polyelectrolyte complexes. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 1–6.
15. C. Rosca, O. Novac, G. Lisa, M. I. Popa Polyelectrolyte complexes of chitosan with dextran sulphate. Synthesis and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2011, 45, 185–189.
16. Choo, K.; Ching, Y.C.; Chuah, C.H.; Julai, S.; Liou, N.-S. Preparation and characterization of Polyvinyl Alcohol-chitosan Composite Films Reinforced with Cellulose Nanofiber. *Materials*. 2016, 9, 644. <https://doi.org/10.3390/ma9080644>
17. S. Mao, U. Bakowsky, A. Jintapattanakit, T. Kissel Self-assembled polyelectrolyte nano-complexes between chitosan derivatives and insulin. *J. Pharm. Sci.* 2006, 95, 1035–1048.
18. P. Erbacher, S. Zou, T. Bettinger, A.M. Steffan, J.S. Remy Chitosan-based vector/DNA complexes for gene delivery: biophysical characteristics and transfection ability. *Pharmaceutical Research*. 1998, 15, 1332–1339.
19. F. Croisier, C. Jérôme XTitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal*. 2013, 49, 780–792.
20. Yang, J.-I.; Lee, H.L.; Yun, J.-J.; Kim, J.; So, K.-H.; Jeong, Y.-I.; Kang, D.-H. pH and Redox-Dual Sensitive chitosan Nanoparticles Having Methyl Ester and Disulfide Linkages for Drug Targeting against cholangiocarcinoma Cells. *Materials*. 2022, 15, 3795. <https://doi.org/10.3390/ma15113795>

**Сведения об авторах:**

**Лыткина Дарья Николаевна** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: [darya-lytkina@yandex.ru](mailto:darya-lytkina@yandex.ru)  
**Красников Алексей Андреевич** – аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: [alexey.krasnikov@gmail.com](mailto:alexey.krasnikov@gmail.com)

**Сапарали Аружан Болатбеккызы** – выпускник кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: [spasea725@gmail.com](mailto:spasea725@gmail.com)

**Пастух Полина Игоревна** – студент кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: [polya.pastukh@yandex.ru](mailto:polya.pastukh@yandex.ru)

**Курзина Ирина Александровна** – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: [kurzina99@mail.ru](mailto:kurzina99@mail.ru)

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Lytkina Darya N.** – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: [darya-lytkina@yandex.ru](mailto:darya-lytkina@yandex.ru)

**Krasnikov Alesey A.** – postgraduate student, Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: [alexey.krasnikov@gmail.com](mailto:alexey.krasnikov@gmail.com)

**Saparali Aruzhan B.** – graduate of the Department of Macromolecular Compounds and Petrochemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: spacea725@gmail.com

**Pastukh Polina I.** – student of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: polya.pastukh@yandex.ru

**Kurzina Irina A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 19.01.2024; принята к публикации 16.08.2024*

*The article was submitted 19.01.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 544.772.3

doi: 10.17223/24135542/34/2

## **Быстрая нейтрализация паров ацетона нанодисперсным аэрозолем диоксида титана**

**Ольга Борисовна Кудряшова<sup>1</sup>, Ольга Ильинична Гаенко<sup>2</sup>,  
Сергей Сергеевич Титов<sup>3</sup>, Сергей Дмитриевич Соколов<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4 Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН, Бийск, Россия*

*1, 4 Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup>olgakudr@inbox.ru*

*<sup>2</sup>yuu-95@mail.ru*

*<sup>3</sup>titov.sergey.s@gmail.com*

*<sup>4</sup>sokolovsd95@yandex.ru*

**Аннотация.** Для экстренной очистки воздуха от опасных газовых выбросов может быть использован специально распыленный в воздухе аэрозоль адсорбента. Возможность фотокаталитического окисления в условиях окружающей среды дополнительно повышает эффективность такого способа нейтрализации опасных химических веществ. Известным веществом с фотокаталитическими и адсорбционными свойствами является диоксид титана. При этом чем выше дисперсность частиц и их удельная поверхность, тем выше ожидаемый эффект.

В работе экспериментально исследованы возможности быстрой очистки воздуха от паров модельного вещества, имитирующего опасное химическое загрязнение воздуха (пары ацетона) с помощью аэрозоля нанопорошка оксида титана  $\text{TiO}_2$ , а также  $\text{TiO}_2$  с добавлением частиц  $\text{Ag}$  различной морфологии под воздействием ультрафиолета. Начальная концентрация паров ацетона в испытательной камере создавалась на уровне  $\approx 280$  ppm. Порошок распылялся в экспериментальной камере с помощью импульсного генератора под давлением 8 атм. Источник ультрафиолетового света – светодиодная лампа с длиной волны 390 нм. Концентрация паров ацетона измерялась с помощью Фурье-спектрометра Инфралюм ФТ-801, дисперсность и концентрация частиц измерялись с помощью прибора ЛИД-2М, основанного на явлении малоуглового рассеяния лазерного излучения.

Показано, что применение распыленных порошков оксида титана для нейтрализации паров ацетона имеет заметный эффект (до 44% снижения концентрации) даже без применения ультрафиолета. В этом случае частицы аэрозоля выступают как адсорбенты. Особенно существенный фотокаталитический эффект (при освещении ультрафиолетом) дал аэрозоль  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  (сферические частицы). Преимущество импульсного распыления порошков заключается в высокой скорости генерации аэрозоля (доли секунды) и повышении дисперсности порошка за счет разбиения агломератов частиц в результате ударного воздействия. При этом поверхность частиц, доступная для адсорбции и химической реакции, увеличивается.

Результаты работы послужат разработке и совершенствованию метода аэрозольной нейтрализации опасных газовых выбросов.

**Ключевые слова:** импульсное распыление, диоксид титана, нанодисперсный аэрозоль, ацетон, адсорбция, фотокатализ

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

**Для цитирования:** Кудряшова О.Б., Гаенко О.И., Титов С.С., Соколов С.Д. Быстрая нейтрализация паров ацетона нанодисперсным аэрозолем диоксида титана // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 19–28. doi: 10.17223/24135542/34/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/2

## Rapid neutralization of acetone vapors with a nanodispersed aerosol of titanium dioxide

Olga B. Kudryashova<sup>1</sup>, Olga I. Gaenko<sup>2</sup>,  
Sergey S. Titov<sup>3</sup>, Sergey D. Sokolov<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> *Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies  
of the Siberian Branch of RAS, Biysk, Russia*

<sup>1, 4</sup> *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *olgakudr@inbox.ru*

<sup>2</sup> *yuu-95@mail.ru*

<sup>3</sup> *titov.sergey.s@gmail.com*

<sup>4</sup> *sokolovsd95@yandex.ru*

**Abstract.** For emergency air purification from dangerous gas emissions, an adsorbent aerosol specially sprayed into the air can be used. The possibility of photocatalytic oxidation under environmental conditions further increases the effectiveness of this method of neutralizing hazardous chemicals. A well-known substance with photocatalytic and adsorption properties is titanium dioxide. Moreover, the higher the particle dispersion and their specific surface area, the higher the expected effect.

The work experimentally investigated the possibilities of quickly purifying air from vapors of a model substance simulating dangerous chemical air pollution (acetone vapors) using an aerosol of titanium oxide nanopowder TiO<sub>2</sub>, as well as TiO<sub>2</sub> with the addition of Ag particles of various morphologies under the influence of ultraviolet radiation. The initial concentration of acetone vapor in the test chamber was created at a level of ≈280 ppm. The powder was sprayed into the experimental chamber using a pulse generator under a pressure of 8 atm. The source of ultraviolet light is an LED lamp with a wavelength of 390 nm. The concentration of acetone vapor was measured using an Infracum FT-801 Fourier spectrometer; the dispersion and concentration of particles were measured using a LID-2M device, based on the phenomenon of small-angle scattering of laser radiation. The advantage of pulsed powder spraying is the high rate of aerosol generation (fractions of a second) and increased powder dispersion due to the breaking up of particle agglomerates as a result of impact. In this case, the surface of particles available for adsorption and chemical reactions increases.

It has been shown that the use of sprayed titanium oxide powders to neutralize acetone vapors has a noticeable effect (up to 44 % reduction in concentration), even without the use of ultraviolet radiation. In this case, aerosol particles act as adsorbents. A particularly significant photocatalytic effect (under ultraviolet illumination) was produced by TiO<sub>2</sub> + Ag aerosol (spherical particles).

The results of the work will serve to develop and improve the method of aerosol neutralization of hazardous gas emissions.

**Keywords:** pulsed spraying, titanium dioxide, nanodisperse aerosol, acetone, adsorption, photocatalysis

**Acknowledgments:** The work was supported by the RSF grant No. 22-69-00108, <https://rscf.ru/project/22-69-00108/>

**For citation:** Kudryashova, O.B., Gaenko, O.I., Titov, S.S., Sokolov, S.D. Rapid neutralization of acetone vapors with a nanodispersed aerosol of titanium dioxide. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 19–28. doi: 10.17223/24135542/34/2

## Введение

Фотокатализ на основе полупроводниковых наноматериалов представляет собой перспективное направление исследований среди различных применений таких материалов. Особый интерес вызывает направление, связанное с экологическими аспектами: фотокаталитическая очистка воздуха и сточных вод от органических загрязнений [1].

На сегодняшний день диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является одним из наиболее изученных и перспективных фотокатализаторов. Ведутся исследования в области разработки новых фотокатализаторов для более эффективной очистки воздуха и воды [2, 3]. Один из ключевых параметров, определяющих эффективность фотокатализа, – дисперсность частиц: чем выше дисперсность, тем большая удельная поверхность порошка доступна для окислительных реакций и адсорбции.

Возможность осуществления фотокатализа в мягких условиях окружающей среды и параметры массообмена аэрозоля могут быть успешно использованы для экстренной очистки воздуха от различных аэрозольных загрязнений. При правильном ультрафиолетовом (УФ) облучении мельчайшие частицы фотокатализатора способны обеззараживать внутренний и внешний воздух. Например, исследования, описанные в работах [4, 5], демонстрируют возможность быстрой очистки воздуха от паров ацетона и опасного химического вещества диметилметилфосфоната (ДММФ) с использованием аэрозольного порошка  $\text{TiO}_2$  под воздействием УФ-облучения. Однако в этих работах применялась медленная генерация аэрозоля с помощью ультразвукового распыления, что ограничивало скорость нейтрализации паров.

Удаление различных соединений из атмосферы может происходить за счет их адсорбции и последующих химических реакций на аэрозольных частицах [6]. Для эффективной адсорбции требуется наличие достаточного количества центров адсорбции на поверхности аэрозольных частиц. Например, для поглощения 1 ppm соединения из 1 м<sup>3</sup> требуется примерно  $2 \cdot 10^{19}$  доступных активных центров на поверхности аэрозольных частиц, что соответствует площади поверхности порядка 20 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Поверхность аэрозольных частиц  $\text{TiO}_2$ , полученных испарением распыляемой суспензии, составляет всего 0,43 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> [7].

Адсорбция различных соединений на поверхности фотокатализаторов представляет собой первый этап, предшествующий фотокаталитическому

окислению. Следует отметить, что, в отличие от ацетона, для некоторых соединений, таких как ДММФ [4], диизопропилфторфосфонат [8], 2-хлорэтилэтилсульфид [9] и др., наблюдается хемосорбция на  $\text{TiO}_2$ , что может существенно ускорить процесс экстренной очистки воздуха в случае аварийных ситуаций.

Итак, высокая дисперсность аэрозольных частиц и высокая скорость их генерации являются важными параметрами для организации экстренной очистки воздуха от вредных субстанций. Для реализации метода объемной аварийной очистки воздуха авторы предлагают в месте локализации опасного вещества мгновенно распылить адсорбирующий ультрадисперсный аэрозоль с помощью ударно-волнового (импульсного) генератора [10]. При таком способе распыления агломераты частиц дробятся; это приводит к уменьшению размеров частиц, увеличению их удельной поверхности, что повышает эффективность адсорбции [11].

Цель работы – экспериментально исследовать возможности быстрой очистки воздуха от паров модельного вещества (ацетона) с помощью ультрадисперсного аэрозоля на основе диоксида титана, распыленного в воздухе импульсным способом.

## Материалы и методы

В качестве модельных порошков использовались:

–  $\text{TiO}_2$ , полученный с использованием золь-гель, со средним размером частиц 100 мкм. Порошок хорошо окристаллизован и представляет собой наиболее активную модификацию диоксида титана – анатаз.

– полученный золь-гель и темплатным методом синтеза композит  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  с наноструктурными мезопористыми частицами сферической формы слоистой структуры с диаметром 200–700 мкм [12, 13]. Слоистая структура сферических гранул представляет собой смесь металлического Ag с  $\text{TiO}_2$  структуры анатаз во внутреннем слое и пленку  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  на поверхности. Благодаря присутствию серебра физико-химический состав композита демонстрирует смещение поглощения светового излучения в видимую область. Ожидается, что этот состав покажет повышенную фотокаталитическую активность за счет мезопористой структуры и высокой удельной поверхности. На рис. 1 приведены микрофотографии частиц модельных порошков.

В ходе эксперимента при влажности  $37 \pm 3\%$  и температуре  $T = 23^\circ\text{C}$  в испытательную камеру объемом  $1 \text{ м}^3$  вводился 90 мкл ацетона на разогретую до  $100^\circ\text{C}$  поверхность магнитной мешалки. Маленькими порциями в течение 1 мин ацетон вводился и испарялся, создавая начальную концентрацию паров на уровне  $\approx 280 \text{ ppm}$ . Концентрация паров измерялась с помощью Фурье-спектрометра Инфралюм ФТ-801.

На 30-й минуте эксперимента, после выхода паров субстрата на установленное значение, включается генератор аэрозоля (рис. 2) для распыления 1,5 г наноструктурного порошка. Импульсный генератор основан на энергии ВЭМ (пиротехнический заряд). При разрыве мембраны продукты реакции

выталкивают частицы порошка из сопла в атмосферу. Ударно-волновое воздействие способствует разрушению агломератов, в результате чего дисперсность аэрозоля повышается.

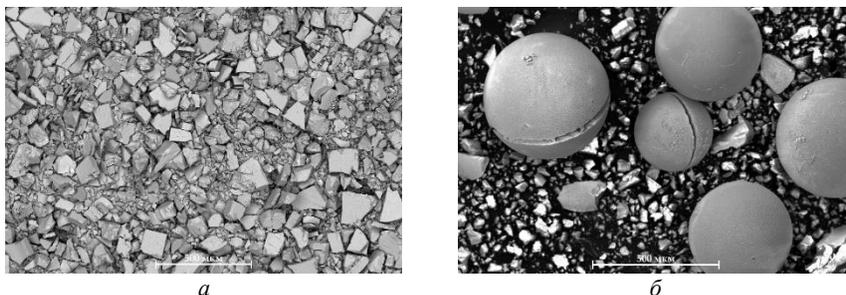


Рис. 1. Микрофотографии частиц  $\text{TiO}_2$  (а) и гранул сферических композитов  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  (б)

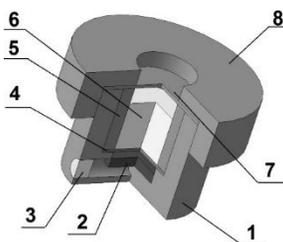


Рис. 2. Схема импульсного распылителя: 1 – корпус; 2 – пиротехнический заряд; 3 – система инициирования с уплотнениями; 4 – мембрана нижняя; 5 – втулка; 6 – порошок; 7 – верхняя мембрана; 8 – сопловой блок

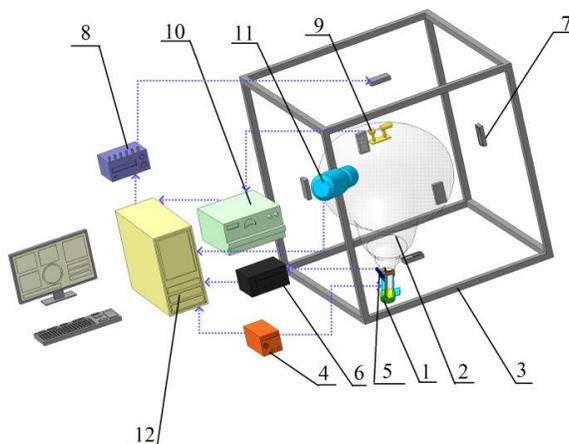


Рис. 3. Схема экспериментального стенда: 1 – генератор; 2 – испытательная камера; 3 – пульт запуска генератора; 4 – облако аэрозоля; 5 – усилитель сигнала; 6 – видеокамера; 7 – пробоотборники; 8 – установка определения дисперсности и концентрации частиц ЛИД-2М; 9 – блок управления установкой; 10 – блок управления пробоотборниками; 11 – датчик давления; 12 – АРМ

Второй эксперимент проводился аналогично первому, но с использованием УФ-лампы (длина волны 390 нм). Контрольный эксперимент проведен без распыления порошков. На рис. 3 приведена схема экспериментальной установки.

В качестве сравнительного параметра использовалось относительное снижение концентрации паров ацетона в воздухе:

$$C = 1 - C_n/C_0,$$

где  $C_n$  – абсолютная концентрация ацетона в эксперименте с  $n$ -м образцом порошка,  $C_0$  – абсолютная концентрация паров ацетона в эксперименте без распыления порошка.

### Результаты и обсуждение

Характерные кривые изменения относительной концентрации (рис. 4, а) и среднего медианного размера частиц (рис. 4, б) в зависимости от времени с момента распыления демонстрируют экспоненциальное снижение.

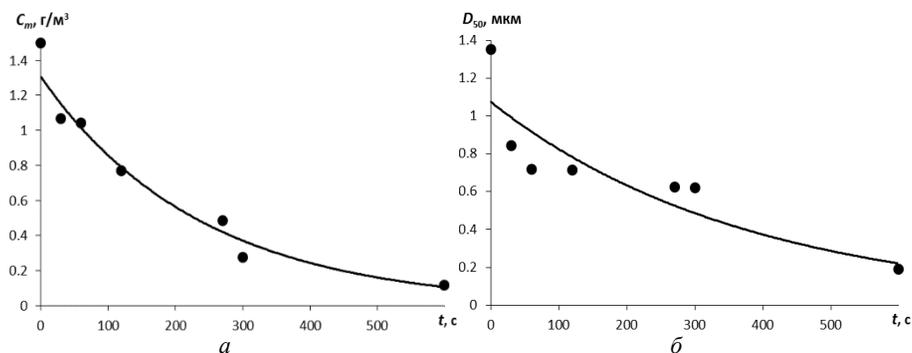


Рис. 4. Изменение относительной концентрации частиц (а) и среднего медианного диаметра частиц (б)

Средний диаметр частиц аэрозоля большую часть времени (до 300 с с момента распыления) составляет 0,6–0,7 мкм. Это свидетельствует, что частицы с размерами порядка сотен микрометров эффективно разбились в процессе импульсного распыления. При этом массовая концентрация падает от максимальной величины ( $1,5 \text{ г/м}^3$ ) на  $\sim 70\%$  к моменту 300 с и на  $\sim 90\%$  к моменту 600 с. Это происходит из-за осаждения относительно более крупных частиц на дне и стенках камеры. Однако благодаря высокой дисперсности аэрозольные частицы остаются в воздухе достаточно долгое время, что позволяет им взаимодействовать с парами ацетона.

На рис. 5, а показано относительное снижение концентрации паров ацетона в зависимости от времени в экспериментах без УФ-облучения (адсорбция) и с УФ-облучением. Процесс активного взаимодействия поверхности частиц с парами ацетона происходит в течение первых  $\sim 75$  с после распыления аэрозоля. Затем снижение концентрации паров практически прекращается. С УФ-облучением наблюдается небольшое увеличение эффекта

снижения концентрации паров. Всего за счет адсорбции на частицах было удалено около 40%, за счет фотокаталитического окисления – около 45% паров ацетона.

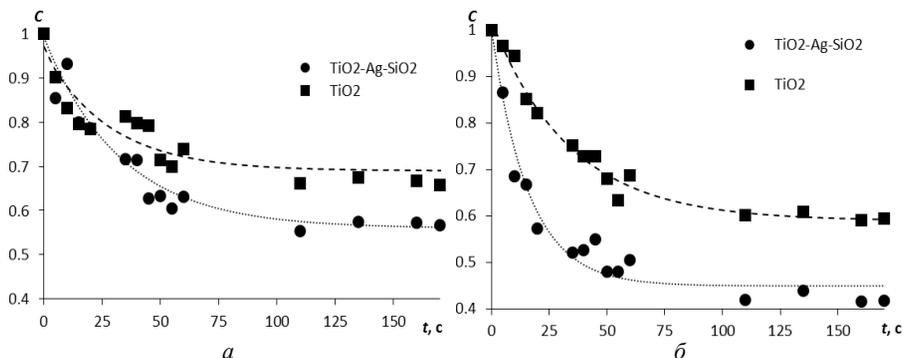


Рис. 5. Динамика относительного снижения концентрации паров ацетона без УФ-облучения (а), с УФ-облучением (б)

Композиционный порошок  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$  (сферы) показал адсорбционную способность на 20–30% выше, чем порошок  $\text{TiO}_2$ , особенно при ультрафиолетовом облучении. Это объясняется более высокой удельной поверхностью частиц, а также модификацией поверхности молекулами серебра.

Отметим, что в течение всего процесса адсорбции / окисления (~ 75 с) концентрация частиц остается относительно высокой. Как видно графика на рис. 4, а, за это время осаждается только 20–25% частиц, а 75–80% по массе частиц остается в воздухе. В сочетании с высокой дисперсностью (средний медианный диаметр составляет около 0,6–0,7 мкм) это позволяет аэрозолю нейтрализовать пары ацетона.

Относительное снижение концентрации ацетона за счет адсорбции и фотокаталитического окисления хорошо описывается следующей функцией:

$$C(t) = 1 - C_e(1 - \exp(-k_{ad}t)),$$

где  $C_e$  – относительное количество адсорбированных паров, отвечающее адсорбционному равновесию при данных условиях,  $k_{ad}$  – константа скорости адсорбции (таблица).

**Константы аппроксимации экспериментальных данных**

Параметр	Без УФ		С УФ	
	$\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$
$k_{ad}, \text{с}$	0,030	0,036	0,029	0,063
$C_e$	0,44	0,31	0,41	0,55

В работе [4] описан подобный эксперимент с нейтрализацией паров ацетона частицами диоксида титана, распыленными в воздухе с помощью ультразвука. Характерное время адсорбции в экспериментах [4] составило около 2,3 мин, что дольше, чем в наших экспериментах (~ 1,5 мин). Это объясняется преимуществом быстрой генерации аэрозоля импульсным методом. С другой стороны, авторам работы [4] удалось достичь более выраженного

фотокаталитического эффекта по сравнению с темновой адсорбцией, особенно при невысокой влажности воздуха. В наших экспериментах более выраженный фотокаталитический эффект был обнаружен лишь для композиционного порошка  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ , обладающего наиболее высокой площадью удельной поверхности. При этом исследованные порошки имели примерно одинаковый характерный диаметр частиц (гранул, агломератов – около 0,6 мкм). Таким образом, не только геометрический характерный размер частиц порошка, но в первую очередь удельная поверхность, обусловленная системой пор, является важным параметром для фотокаталитического взаимодействия поверхности частиц с парами вещества.

### **Выводы**

В работе проведено исследование возможности очистки воздуха от паров ацетона с помощью специально распыленных импульсным способом аэрозольных частиц порошков на основе диоксида титана. Рассмотрено два типа порошков, отличающихся химическим составом и морфологией частиц. Проводились эксперименты как без использования ультрафиолетового облучения (темновая адсорбция), так и с облучением ультрафиолетом. В процессе эксперимента анализировались дисперсность, концентрация частиц и концентрация паров ацетона в зависимости от времени.

Показано, что применение распыленных порошков оксида титана для нейтрализации паров ацетона имеет заметный эффект (до 44% снижения концентрации) даже без применения ультрафиолета. В этом случае частицы аэрозоля выступают как адсорбенты. Особенно существенный фотокаталитический эффект (снижение концентрации до 55%) дал аэрозоль  $\text{TiO}_2\text{-Ag-SiO}_2$ .

В результате импульсной генерации облако аэрозоля создается в течение долей секунды. Это ускоряет процесс очистки воздуха от паров вредных веществ приблизительно в полтора-два раза по сравнению с более медленными способами распыления порошка. Характерное время адсорбции составляет около 1,5 мин.

Результаты эксперимента послужат разработке и совершенствованию метода аэрозольной нейтрализации опасных газовых выбросов.

### **Список источников**

1. Schlesinger M., Weber M., Schulze S., Hietschold M., Mehring M. Metastable  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Nanoparticles with Potential for Photocatalytic Water Purification Using Visible Light Irradiation // *ChemistryOpen*. 2013. Vol. 2. P. 146–155.
2. Реутова О.А., Светличный В.А. Фотокаталитические свойства наночастиц, полученных лазерной абляцией висмута // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2021. № 24. С. 40–48.
3. Сковрцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А. Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железосодержащих металлокерамических композитов // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2022. № 25. С. 20–30.

4. Besov A.S., Vorontsov A.V., Parmon V.N. Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO<sub>2</sub> aerosol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 89 (3-4). P. 602–612.
5. Besov A.S., Vorontsov A.V. Fast elimination of organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO<sub>2</sub> // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 9 (15). P. 2598–2600.
6. Mogili P.K. et al. Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: An environmental aerosol reaction chamber study // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Vol. 110 (51). P. 13799–13807.
7. Gustafsson R.J. et al. Reduction of NO<sub>2</sub> to nitrous acid on illuminated titanium dioxide aerosol surfaces: implications for photocatalysis and atmospheric chemistry // *Chemical Communications*. 2006. Vol. 37. P. 3936–3938.
8. Kiselev A. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO<sub>2</sub> // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006. Vol. 184 (1-2). P. 125–134.
9. Vorontsov A.V. et al. Pathways of photocatalytic gas phase destruction of HD simulant 2-chloroethyl ethyl sulfide // *Journal of Catalysis*. 2003. Vol. 220 (2). P. 414–423.
10. Kudryashova O.B., Stepinkina M.Y., Korovina N.V., Antonnikova A.A., Muravlev E.V., Pavlenko A.A. Atomization of nanopowders for adsorption of toxic substances // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2015. Vol. 88 (4). P. 833–838.
11. Martyanov I.N., Klabunde K.J. Photocatalytic oxidation of gaseous 2-chloroethyl ethyl sulfide over TiO<sub>2</sub> // *Environmental Science & Technology*. 2003. Vol. 37. P. 3448–3453.
12. Buzaev A.A. et al. Synthesis and properties of photocatalytic active composite materials based on TiO<sub>2</sub> and modified by Ag and SiO<sub>2</sub> // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 597 (1). Art. 012014.
13. Бузаев А.А., Рогачева А.О., Козик В.В. Синтез и свойства композиционных материалов на основе TiO<sub>2</sub>, модифицированного частицами SiO<sub>2</sub> и Ag // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2019. Т. 10, № 1-3. С. 31–36.

### References

1. Schlesinger, M.; Weber, M.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Mehring, M. Metastable β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles with Potential for Photocatalytic Water Purification Using Visible Light Irradiation. *ChemistryOpen*. 2013, 2, 146–155.
2. Reutova O. A.; Svetlichny V. A. Photocatalytic properties of nanoparticles obtained by laser ablation of bismuth. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2021, 24, 40-48. (in Russian)
3. Skvortsova L. N.; Kazantseva K.I.; Bolgaru K. A. Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Conditions. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2022, 25, 20-30. (in Russian)
4. Besov A. S.; Vorontsov A. V.; Parmon V. N. Fast adsorptive and photocatalytic purification of air from acetone and dimethyl methylphosphonate by TiO<sub>2</sub> aerosol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, 89(3-4), 602-612.
5. Besov A. S.; Vorontsov A. V. Fast elimination of organic airborne compounds by adsorption and catalytic oxidation over aerosol TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*. 2008, 9(15), 2598-2600.
6. Mogili P. K. et al. Heterogeneous uptake of ozone on reactive components of mineral dust aerosol: An environmental aerosol reaction chamber study. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006, T. 110, 51, 13799-13807.
7. Gustafsson R. J. et al. Reduction of NO<sub>2</sub> to nitrous acid on illuminated titanium dioxide aerosol surfaces: implications for photocatalysis and atmospheric chemistry. *Chemical Communications*. 2006, 37, 3936-3938.

8. Kiselev A. et al. Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006, 184(1-2), 125-134.
9. Vorontsov A. V. et al. Pathways of photocatalytic gas phase destruction of HD simulant 2-chloroethyl ethyl sulfide. *Journal of Catalysis*. 2003, Т. 220(2), 414-423.
10. Kudryashova O. B.; Stepkina M. Y.; Korovina N. V.; Antonnikova A. A.; Muravlev E. V.; Pavlenko A. A. Atomization of nanopowders for adsorption of toxic substances. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2015, 88(4), 833-838.
11. Martyanov I. N.; Klabunde K.J. Photocatalytic oxidation of gaseous 2-chloroethyl ethyl sulfide over TiO<sub>2</sub>. *Environmental Science & Technology*. 2003, 37, 3448-3453.
12. Buzaev A. A. et al. Synthesis and properties of photocatalytic active composite materials based on TiO<sub>2</sub> and modified by Ag and SiO<sub>2</sub>. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, 597(1), 012014.
13. Buzaev A. A.; Rogacheva A. O.; Kozik V.V. Synthesis and properties of composite materials based on TiO<sub>2</sub> modified with SiO<sub>2</sub> and Ag particles. *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2019, 10(1-3), 31-36.

**Сведения об авторах:**

**Кудряшова Ольга Борисовна** – доцент, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия); старший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: olgakudr@inbox.ru

**Гаенко Ольга Ильинична** – младший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: yuu-95@mail.ru

**Титов Сергей Сергеевич** – кандидат технических наук, начальник лаборатории Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: titov.sergey.s@gmail.com

**Соколов Сергей Дмитриевич** – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия); инженер Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: sokolovsd95@yandex.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Kudryashova Olga B.** – Associate Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of RAS (Biysk, Russia); Senior Researcher at the Laboratory of Metallurgy Nanotechnology, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: olgakudr@inbox.ru

**Gaenko Olga I.** – Junior Researcher, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of RAS (Biysk, Russia). E-mail: yuu-95@mail.ru

**Titov Sergey S.** – Ph.D., Head of Laboratory, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of RAS (Biysk, Russia). E-mail: titov.sergey.s@gmail.com

**Sokolov Sergey D.** – Junior Researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia); Engineer at Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS (Biysk, Russia). E-mail: sokolovsd95@yandex.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 03.05.2024; принята к публикации 16.08.2024  
The article was submitted 03.05.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 621.762.2:542.913

doi: 10.17223/24135542/34/3

## **Структура, фазовый состав и свойства лигатуры $Al_3Er$ , полученной гидридной технологией и механической обработкой**

**Сергей Дмитриевич Соколов<sup>1</sup>, Наталья Ивановна Каракчиева<sup>2</sup>,  
Юрий Афанасьевич Абзаев<sup>3</sup>, Николай Еверьевич Кахидзе<sup>4</sup>,  
Илья Александрович Жуков<sup>5</sup>, Виктор Иванович Сачков<sup>6</sup>,  
Александр Борисович Ворожцов<sup>7</sup>**

*<sup>1, 2, 4, 5, 6, 7</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1, 5, 6, 7</sup> Институт проблем химико-энергетических технологий  
Сибирского отделения РАН, Бийск, Россия*

*<sup>3</sup> Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> sokolovsd95@yandex.ru*

*<sup>2</sup> karakchieva@mail.tsu.ru*

*<sup>3</sup> abzaev2010@yandex.ru*

*<sup>4</sup> nick200069@yandex.ru*

*<sup>5</sup> gofra930@gmail.com*

*<sup>6</sup> vicsachkov@outlook.com*

*<sup>7</sup> abv@mail.tomsknet.ru*

**Аннотация.** Влияние редкоземельных металлов на микроструктуру, механические свойства и эксплуатационные характеристики сплавов на основе алюминия хорошо известно. В данном исследовании лигатура  $Al_3Er$  получена по гидридной технологии – с предварительным гидрированием эрбия и механической обработкой исходных компонентов. Показано влияние предварительной механической обработки порошковой смеси  $Al-Er$  на структуру и свойства лигатуры  $Al_3Er$ . Лигатура  $Al_3Er$ , полученная с предварительной механической обработкой исходных компонентов, имеет однородную структуру, состоящую из алюминиевой матрицы с равномерно распределенными включениями  $Al_3Er$ . По границам твердого раствора  $Al$  наблюдаются тонкие прослойки дисперсной эвтектики, обогащенные эрбием на уровне 20–25 мас. %. Анализ лигатуры  $Al_3Er$  методом рентгеновской дифракции показал наличие двух металлических фаз: твердых растворов алюминия (~ 95,14%) и интерметаллического соединения  $Al_3Er$  (~ 4,86%). С применением механической обработки средняя микротвердость по Виккерсу в областях, состоящих преимущественно из  $Al_3Er$ , составила  $(92,4 \pm 8)$  HV с максимальным значением  $(105 \pm 8)$  HV. Средняя микротвердость лигатуры, полученной без механической обработки, в этих областях составила  $(68,4 \pm 8)$  HV.

**Ключевые слова:** лигатура  $Al_3Er$ , интерметаллид, гидридная технология, механическая обработка, микротвердость, гидрид эрбия

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

Для цитирования: Соколов С.Д., Каракчиева Н.И., Абзаев Ю.А., Кахидзе Н.И., Жуков И.А., Сачков В.И., Ворожцов А.Б. Структура, фазовый состав и свойства лигатуры  $Al_3Er$ , полученной гидридной технологией и механической обработкой // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 29–43. doi: 10.17223/24135542/34/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/3

## Structure, phase composition and properties of $Al_3Er$ master alloys obtained by hydride technology and mechanical treatment

Sergey D. Sokolov<sup>1</sup>, Natalia I. Karakchieva<sup>2</sup>, Yurii A. Abzaev<sup>3</sup>,  
Nikolay I. Kakhidze<sup>4</sup>, Ilya A. Zhukov<sup>5</sup>, Viktor I. Sachkov<sup>6</sup>,  
Alexander B. Vorozhtsov<sup>7</sup>

<sup>1, 2, 4, 5, 6, 7</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1, 5, 6, 7</sup> Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies  
of the Siberian Branch of RAS, Biysk, Russia

<sup>3</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> sokolovsd95@yandex.ru

<sup>2</sup> karakchieva@mail.tsu.ru

<sup>3</sup> abzaev2010@yandex.ru

<sup>4</sup> nick200069@yandex.ruw

<sup>5</sup> gofra930@gmail.com

<sup>6</sup> vicsachkov@outlook.com

<sup>7</sup> abv@mail.tomsknet.ru

**Abstract.** The influence of rare earth metals on the microstructure, mechanical properties and performance of aluminum-based alloys is well known. In this study,  $Al_3Er$  master alloy is produced using metallic erbium powder obtained by "hydride technology" with preliminary mechanical processing of the raw components. The influence of the preliminary mechanical processing of the Al-Er powder mixture on the structure and properties of the  $Al_3Er$  master alloy is shown. The  $Al_3Er$  master alloy obtained by mechanical processing of the starting components has a homogeneous structure consisting of an aluminum matrix with uniformly distributed  $Al_3Er$  inclusions. Thin interlayers of dispersed eutectic enriched with erbium at the level of 20-25 wt.% are observed along the boundaries of the Al solid solution. X-ray diffraction analysis of the  $Al_3Er$  master alloy revealed the presence of two metallic phases: solid solutions of aluminum (~95.14%) and intermetallic compound  $Al_3Er$  (~4.86%). During mechanical treatment, the average Vickers microhardness in the areas predominantly composed of  $Al_3Er$  was  $92.4 \pm 8$  HV, with a maximum value of  $105 \pm 8$  HV. The average microhardness of the master alloy obtained without mechanical treatment in these areas was  $68.4 \pm 8$  HV.

**Keywords:**  $Al_3Er$  master alloy, intermetallide, hydride technology, mechanical treatment, microhardness

**Acknowledgments:** This work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (State assignment No. FSWM-2020-0028).

**For citation:** Sokolov, S.D., Karakchieva, N.I., Abzaev, Y.A., Kakhidze, N.I., Zhukov, I.A., Sachkov, V.I., Vorozhtsov, A.B. Structure, phase composition and properties of Al<sub>3</sub>Er master alloys obtained by hydride technology and mechanical treatment. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 29–43. doi: 10.17223/24135542/34/3

## Введение

В последние годы развитие научно-технического прогресса предъявляет жесткие требования к свойствам сплавов, используемых в аэрокосмической, машиностроительной, судостроительной и других отраслях промышленности [1–3]. Эти требования вызывают необходимость совершенствования и разработки материалов с хорошей коррозионной стойкостью и высокой технологичностью для получения конструкций с высокими физико-механическими свойствами. Перспективными и отвечающими необходимым требованиям являются сплавы на основе алюминия, легированные различными редкоземельными металлами (РЗМ). Известно, что РЗМ даже в небольших количествах влияют на механические свойства и микроструктуру алюминиевых сплавов. Скандий (Sc) [4], эрбий (Er) [5], иттербий (Yb) [6], самарий (Sm) [7], германий (Ge) [4], церий (Ce) [8] и другие используются в качестве легирующих добавок для улучшения микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов [9]. Ограниченное число РЗМ имеет химическую связь с алюминиевой матрицей и может образовывать триалюминиды в твердом состоянии с упорядоченной структурой L12-Al<sub>3</sub>Me (Me = Er, Sc, Yb, Tm) [10, 11].

Эрбий является одним из широко изученных, перспективных и эффективных заменителей дорогостоящего скандия в алюминиевых сплавах [12]. Цены на чистый Sc (4 000–20 000 \$/кг) и Er (650–1 000 \$/кг) существенно отличаются. Интерес к системе Al–Er связан с образованием кубической решетки Al<sub>3</sub>Er пространственной группы Pm3m, которая демонстрирует когерентную связь с алюминиевой матрицей. Небольшое введение этого элемента может существенно влиять на свойства и микроструктуру сплавов на основе алюминия за счет образования когерентной фазы Al<sub>3</sub>Er. Согласно [13] максимальная растворимость Er в алюминии составляет 0,28 мас. %. Следовательно, введение большего количества Er может привести к возникновению эвтектики, которая в основном распределяется по границам зерен [14].

Al<sub>3</sub>Er имеет высокую температуру плавления 1 068°C и хорошую термическую стабильность. Легирующие добавки Er в сплавах на основе алюминия осаждаются на дислокациях, фазовых границах, в частности зернах и субзернах [15, 16]. В сплавах равномерное распределение зерен сохраняется вплоть до высоких температур, а добавки могут повышать прочность на разрыв и твердость алюминиевых сплавов, а также усталостную прочность [17].

Одной из наиболее актуальных проблем при легировании алюминиевых сплавов РЗМ является проблема их введения в металлический расплав. Легирование редкоземельными металлами осуществляется путем введения

подходящих лигатур, технология производства которых – важнейший фактор, определяющий начальную стоимость сплавов. Основным методом получения лигатур с РЗМ является прямое легирование, которое характеризуется высокими энерго- и материалозатратами. Это существенно ограничивает применение алюминиевых сплавов с РЗМ. Недостатки легирования металлического эрбия и алюминия и / или добавления расплавленной лигатуры заключаются в следующем:

- необходимость предварительного получения чистого металлического эрбия по сложной технологической схеме;
- трудности при сплавлении эрбия с алюминием, связанные с большой разницей в температурах плавления компонентов (более 800°C);
- возможность загрязнения готовых сплавов примесями металла-восстановителя (например, кальция);
- недостаточно полное усвоение эрбия при легировании.

Гидридная технология – один из наиболее перспективных методов получения металлических сплавов любого состава с критически разными температурами плавления. Преимуществами данного метода являются его относительно низкая стоимость и более высокая энергоэффективность по сравнению с прямым легированием. Авторами работы [18] гидридной технологией получены и исследованы слоистые композиции на основе интерметаллических фаз и легирования введением Sc, Y, Dy, Ta.

Механическая обработка – экономически эффективный и широко признанный метод получения высокорекреационных металлических порошков. Этот процесс включает в себя высокоэнергетические удары, истирание, дробление и сдвиг тел измельчения о стенки контейнера шаровой мельницы и материал, что значительно повышает реакционную способность частиц порошка. Столкновения могут привести к разрушению, нарушению пластичности, смешению атомов и частичной реакции между компонентами материала из-за высоких скоростей деформации [19].

Цель работы – изучение поверхностной структуры, фазового состава и свойств лигатуры  $Al_3Er$ , полученной по гидридной технологии с предварительной механической обработкой исходных порошковых материалов.

### **Материалы и методы**

Используется сферический порошок коммерчески доступного алюминия (ТУ 1791-99-019–98, 99,7 мас. % Al, 0,12 мас. % Fe, 0,1 мас. % Si и другие примеси) и металлического эрбия (ТУ 48-4-212–72, основа – Er, 0,004 мас. % Fe, 0,001 мас. % Si и другие примеси).

Гранулометрический состав порошка определяли методом лазерной дифракции на приборе ANALYSETTE 22 MicroTec Plus (Fritsch GmbH, Дрезден, Германия). Рентгеноструктурный анализ (РСА) лигатуры  $Al_3Er$  проводился на дифрактометре Shimadzu 6000 (Shimadzu Corporation, Киото, Япония) с использованием  $CuK\alpha$ -излучения. Изображения получены с помощью медного излучения ( $K\alpha$ ) по схеме Брэгга–Брентано с шагом 0,01,

временем экспозиции пятна 0,5 с и угловым диапазоном 10–80°. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 40 кВ, ток пучка – 30 мА. Структурное состояние и количественное содержание фаз определяли по рефлексам [20]. Микроструктуру исходных порошков и образцов лигатур изучали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU (Tescan, Брно, Чехия), оснащенной системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с беззотным детектором Ultim MAX 40. Полученные данные анализировали с помощью лицензионного программного обеспечения HKL Channel 5 Oxford Instruments. Микротвердость образцов определяли на стационарном микротвердомере Micro-Vickers Metolab 502 (Метолаб, Москва, Россия).

Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ.

#### ***Получение лигатуры Al<sub>3</sub>Er***

Лигатура Al<sub>3</sub>Er получена при массовом соотношении алюминия и эрбия 95:5, исходя из фазовой диаграммы системы Al–Er [21]. Гидрид эрбия был получен в трубчатой печи Nabertherm RSH 120/750/13 (Nabertherm GmbH, Лилиенталь, Германия). Образец металлического эрбия помещали в кварцевую лодочку и отжигали в постоянном потоке водорода (чистота 99,9%). Скорость потока водорода составляла 150 см<sup>3</sup>/мин. В режиме программирования температуры образец постепенно нагревался до 450°C с выдержкой 30 мин. Затем образец нагревался до температуры образования гидрида эрбия (550°C) при скорости нагрева 1°C/мин и выдерживался в течение 2 ч. После этого образец охлаждали со скоростью 10°C/мин.

Порошковую смесь для получения лигатуры Al<sub>3</sub>Er смешивали двумя различными методами. В первом случае порошки смешивали вручную в ступке. Во втором случае механическую обработку проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор-4М» (ООО «Завод химического машиностроения», Новосибирск, Россия). В качестве мелющих тел использовали шары из карбида вольфрама. Соотношение мелющих тел и порошка составляло 10:1. Продолжительность обработки – 5 мин, барабаны вращались со скоростью 840 об/мин. Принцип работы планетарной мельницы описан в работе [22]. Полученную порошковую смесь прессовали в круглой форме диаметром 12 мм с помощью лабораторного гидравлического пресса (LabTools PLG-20, Ленинград, Россия). Усилие прессования (нагрузка) составляло 4 МПа.

Полученные образцы помещали в вакуумную установку и нагревали до температуры 650°C со скоростью нагрева 2°C/мин. Вакуум составлял 5·10<sup>-6</sup> атм. Образец выдерживали в этих условиях в течение трех часов и охлаждали со скоростью 5°C/мин. В результате отжига происходит постепенный переход ErN<sub>3</sub> → ErN<sub>2</sub> → Er. На выделение водорода из гидрида эрбия в основном влияет ассоциативная десорбция водорода с поверхности частиц [23]. При нагревании уплотненной смеси гидрида эрбия и алюминия в вакуумной печи происходит сильная активация металлов за счет разрушения связей Me–H. Свободные связи способствуют диффузии и взаимному растворению металлических компонентов. Следует отметить, что при прессовании гидридной

смеси под давлением (из-за высокой хрупкости исходных гидридных порошков) обеспечивается тесный механический контакт мелкодисперсных частиц порошка.



Рис. 1. Схема получения лигатуры  $Al_3Er$

Схема процесса получения лигатуры  $Al_3Er$  представлена на рис. 1.

### Результаты и обсуждение

Общий вид исходных порошков и порошковых смесей системы Al–Er показан на рис. 2. Алюминиевый порошок, использованный для получения лигатуры  $Al_3Er$ , имеет отдельные сферические частицы со средним размером  $\sim 90$  мкм (см. рис. 2, а). Для получения гидрида эрбия использовался металлический эрбий. Поскольку после процесса гидрирования материал содержал частицы размером до 500 мкм (см. рис. 2, б), проведена дополнительная стадия механической обработки в ступке для приближения размеров порошков. После механической обработки средний размер частиц составил  $\sim 44$  мкм. На рис. 2, в показана микроструктура системы Al–Er без механической обработки, на рис. 2, г – с механической обработкой. На рис. 2 д, е представлены результаты картирования смеси порошка Al–Er до и после механической обработки. Установлено, что дополнительная стадия механической обработки способствует измельчению эрбия и более равномерному распределению частиц в порошковой смеси, что является критическим параметром, влияющим на структуру и свойства конечного материала.

Изображения микроструктуры лигатуры  $Al_3Er$ , полученной по гидридной технологии без механической обработки исходных компонентов приведены на рисунке 3, а, б. Поверхность полученного сплава неоднородна и состоит из алюминиевой матрицы с крупными единичными включениями Er. Вероятно, это связано с тем, что размер частиц используемых порошков был достаточно велик для получения равномерного распределения компонентов в лигатуре. Согласно результатам спектрального анализа, химический состав матрицы лигатуры  $Al_3Er$  преимущественно алюминиевый, крупные светлые зерна обогащены алюминием и эрбием.

Изображения микроструктуры лигатуры  $Al_3Er$  с механической обработкой исходных компонентов приведены на рис. 3, в, г. Поверхность лигатуры  $Al_3Er$  однородна и состоит из алюминиевой матрицы с равномерно распределенными включениями Er. Алюминий равномерно распределен по всему

образцу, эрбий преимущественно распределен на границах фаз. Частицы  $Al_3Er$  действуют как упрочнитель, блокируя движение дислокаций в теле зерна и предотвращая разрушение по границе раздела [17].

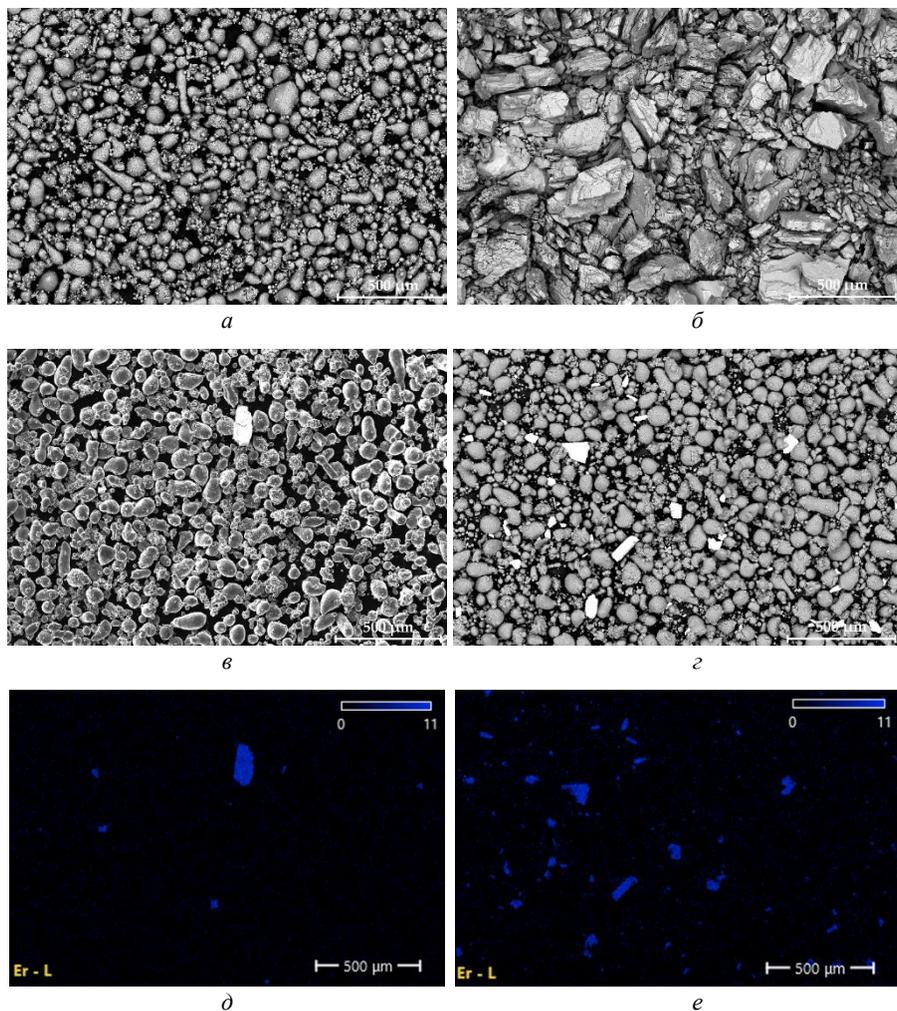


Рис. 2. Общий вид порошков: алюминий (а), эрбий (б), Al–Er до механической обработки (в), Al–Er после механической обработки (г), распределение эрбия в порошковых смесях до и после механической обработки (д, е)

На рис. 3, д показаны изображение лигатуры  $Al_3Er$  при большом увеличении и участки, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Сводные данные результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии приведены в табл. 1. По границам зерен твердого раствора Al наблюдаются тонкие прослойки дисперсной эвтектики, еще более обогащенной эрбием на уровне 20–25 мас. %.

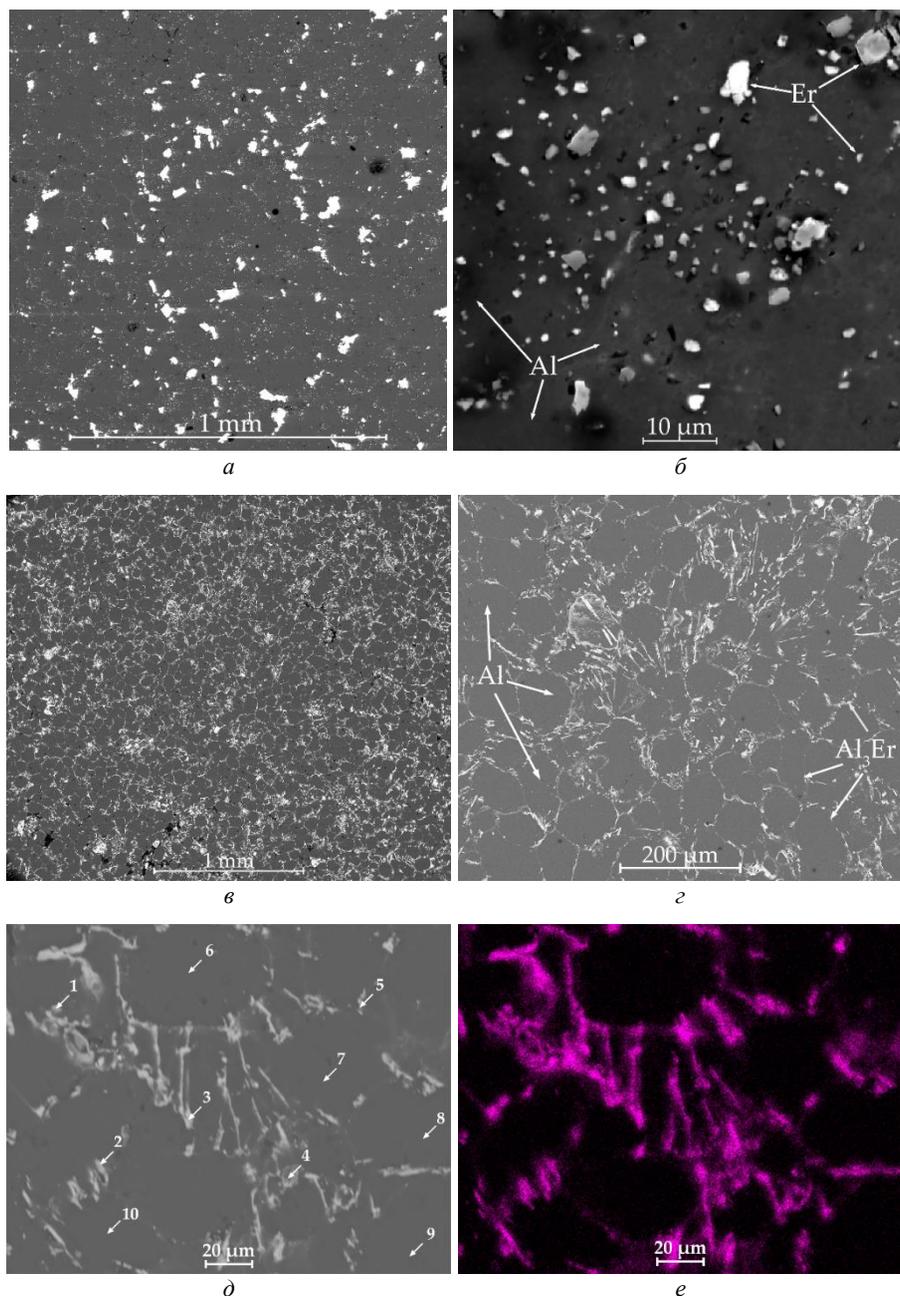


Рис. 3. Микроизображения лигатуры  $Al_3Er$ : с (а, б) и без механической обработки (в, г); при большом увеличении с механической обработкой (д) и картирование (е)

Результаты картирования лигатуры  $Al_3Er$  с механической обработкой исходных материалов показаны на рис. 3, е. Видно, что лигатура  $Al_3Er$

представлена алюминиевой матрицей (черный цвет) с хорошо выраженной фазой Al<sub>3</sub>Er (розовый цвет).

Таким образом, при механической обработке порошковой смеси системы Al–Er наблюдались следующие микроструктурные изменения:

- более четкие контуры зерен алюминия;
- уменьшение толщины эвтектических слоев, более равномерное «обволакивание» зерен алюминия и увеличение содержания Er в эвтектике.

Таблица 1

**Сводная таблица результатов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии**

Спектр	Алюминий, мас. %	Эрбий, мас. %
1	75,32	24,68
2	79,08	20,92
3	74,68	25,32
4	79,48	20,52
5	85,95	24,05
6	99,9	0,1
7	99,88	0,12
8	99,85	0,15
9	99,9	0,1
10	99,75	0,25

Следовательно, получение лигатур с такой структурой способно обеспечить более быстрое растворение основного сплава при легировании и наиболее сильный эффект измельчения зерна [24].

Рентгеновская дифракционная картина лигатуры и эталона Al<sub>3</sub>Er приведена на рис. 4. Фазы были уточнены по методу Ритвельда. Используемые эталоны Al<sub>3</sub>Er доступны в Интернете [25]. Рентгеноструктурный анализ лигатуры Al<sub>3</sub>Er показал наличие двух металлических фаз: твердых растворов алюминия (~ 95,14%) и интерметаллического соединения Al<sub>3</sub>Er (~ 4,86%).

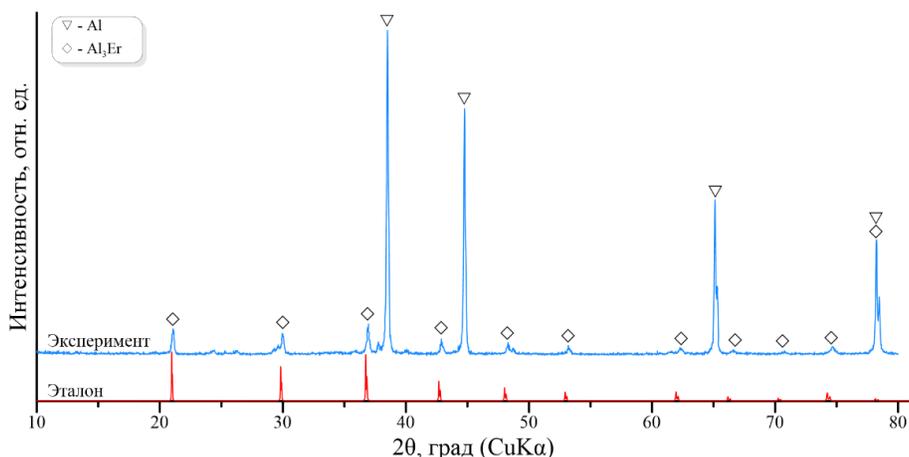


Рис. 4. XRD-картина полученной лигатуры Al<sub>3</sub>Er в сравнении с эталоном Al<sub>3</sub>Er

Как видно из рис. 4, фаза Al вносит основной вклад в интегральную интенсивность. На рентгенограмме также хорошо видны рефлексы Al<sub>3</sub>Er. В табл. 2 приведены массовые доли отдельных фаз, найденные на основе полной структурной информации решеток. Приведены структурные параметры решеток исходных эталонов, объем и пространственная группа после применения метода Ритвельда. Решетки исходного и уточненного состояний различны. 3D-изображение решеток исходных эталонов представлено на рис. 5.

Таблица 2

Структурные параметры кристаллических решеток и фазовые фракции в основном сплаве Al<sub>3</sub>Er

Фаза	Состояние	$a$ , Å	$\alpha$	$V$ , Å <sup>3</sup>	Группа	Весовая доля, %
Al <sub>3</sub> Er	Исходное	4,233	90,00	75,86	Pm3m, Cubic	4,86
	Уточненное	4,226	90,00	75,15		
Al	Исходное	4,038	90,00	65,88	Fm3m, Cubic	95,14
	Уточненное	4,049	90,00	66,38		

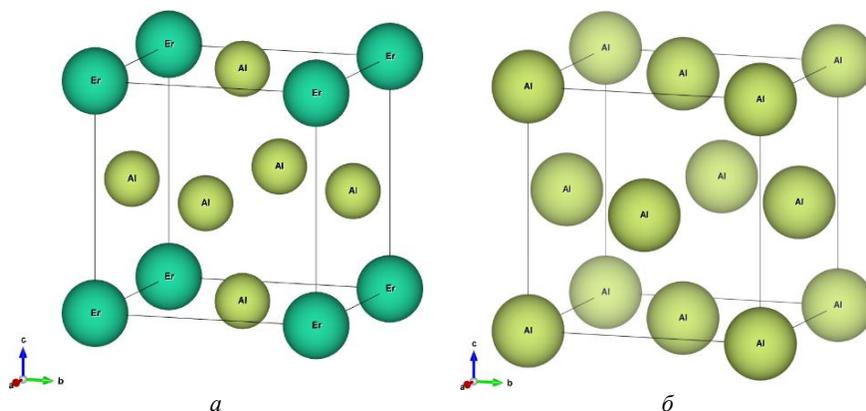


Рис. 5. 3D-изображения распределения атомов Al и Er в эталонных решетках Al<sub>3</sub>Er (a) и Al (б)

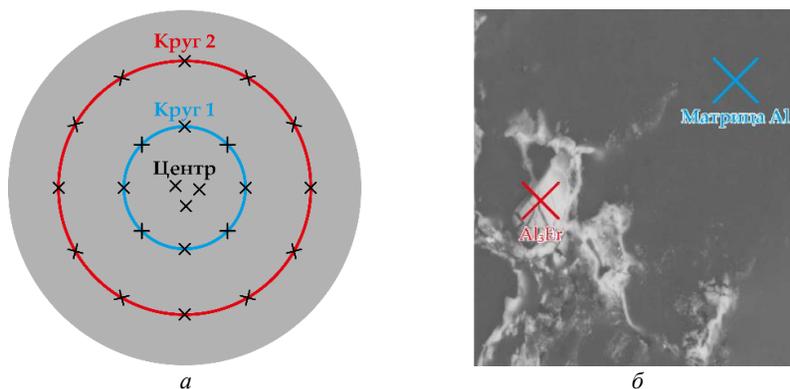


Рис. 6. Схема прокалывания индентором для определения твердости образцов (a); фаза Al<sub>3</sub>Er и матрица Al (б)

Структурные параметры кристаллических решеток и фазовые фракции в основном сплаве  $Al_3Er$ 

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Центр, HV	Круг 1, HV	Круг 2, HV	Фаза $Al_3Er$ , HV
Лигатура $Al_3Er$ с механической обработкой	$2,8 \pm 0,2$	$38,2 \pm 4$	$30,4 \pm 4$	$27,1 \pm 4$	$92,4 \pm 8$
Лигатура $Al_3Er$ без механической обработки	$2,8 \pm 0,2$	$31,4 \pm 4$	$29,4 \pm 4$	$28,3 \pm 4$	$68,4 \pm 8$
Коммерческий алюминиевый сплав марки А0	$2,7 \pm 0,2$	$27,1 \pm 4$	$25,3 \pm 4$	$26,1 \pm 4$	–

Микротвердость образцов измерялась путем проведения 50 измерений для каждого образца при нагрузке 50 г и времени выдержки 10 с по схеме, приведенной на рис. 6.

По результатам измерений средняя микротвердость по Виккерсу в областях, соответствующих  $Al_3Er$ , составляет  $(92,4 \pm 8)$  HV после механической обработки с зарегистрированным максимальным значением твердости  $(105 + 8)$  HV и  $(68,4 \pm 8)$  HV до механической обработки (табл. 3). Средняя микротвердость по Виккерсу в областях, соответствующих Al, составляет  $(27,1 \pm 4)$  HV. Плотность эталонных сплавов Al–Er составляет  $(2,8 \pm 0,2)$  г/см<sup>3</sup>, что соответствует значению микротвердости коммерчески доступного алюминия  $(2,7 \pm 0,2)$  г/см<sup>3</sup>.

### Выводы

В данном исследовании лигатуру  $Al_3Er$  получали методом гидридной технологии и предварительной механической обработки исходных материалов. Исследование показало, что предварительная механическая обработка порошковой смеси Al–Er оказывает существенное влияние на структуру и свойства лигатуры  $Al_3Er$ .

Установлено, что введение дополнительной стадии механической обработки приводит к значительному уменьшению среднего размера частиц смеси ( $\sim 44$  мкм) и более равномерному распределению частиц в порошковой смеси. Это необходимо для получения качественно однородной структуры и свойств конечного материала.

Структура основного сплава без механической обработки неоднородна и состоит из алюминиевой матрицы с крупными включениями Er. В химическом составе эталонного сплава  $Al_3Er$  преобладает алюминий, крупные зерна обогащены алюминием и эрбием.

Структура лигатуры  $Al_3Er$  с предварительной механической обработкой исходных компонентов однородна и состоит из алюминиевой матрицы с равномерно распределенными включениями. Алюминий равномерно распределен по всему образцу, эрбий – на границах фаз.

В твердом растворе алюминия по границам зерен наблюдаются тонкие прослойки дисперсной эвтектики, обогащенной эрбием на уровне 20–25 мас. %.

Наблюдается наличие двух металлических фаз: твердых растворов алюминия (~ 95,14%) и интерметаллического соединения  $Al_3Er$  (~ 4,86%).

Среднее значение микротвердости по Виккерсу в областях, соответствующих  $Al_3Er$ , составляет  $(92,4 \pm 8)$  HV после обработки и  $(68,4 \pm 8)$  HV до обработки. Максимальное значение микротвердости лигатуры  $Al_3Er$ , полученное в результате предварительной механической обработки исходных компонентов, составляет  $(105 \pm 8)$  HV. Среднее значение микротвердости по Виккерсу в областях, соответствующих Al, составляет  $(27,1 \pm 4)$  HV.

#### Список источников

1. Li G. et al. Current progress in reofrming of wrought aluminum alloys: A review // *Metals*. 2020. Vol. 10 (2). Art. 238. doi: 10.3390/met10020238
2. Bhatta L. et al. Recent development of superplasticity in aluminum alloys: A review // *Metals*. 2020. Vol. 10 (1). Art. 77. doi: 10.3390/met10010077
3. Berlanga-Labari C., Biezma-Moraleda M.V., Rivero P.J. Corrosion of cast aluminum alloys: a review // *Metals*. 2020. Vol. 10 (10). Art. 1384. doi: 10.3390/met10101384.
4. Jiang Y., Liu F. Effects of Sc or/and Ge addition on microstructure and mechanical properties of as-cast 6016 Al alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 809. Art. 151829. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.151829
5. She X. et al. Effect of Er on microstructure and mechanical properties of 5052 aluminum alloy with big width-to-thickness ratio // *Materials*. 2020. Vol. 13 (3). P. 568. doi: 10.3390/ma13030568
6. Zhang Y. et al. Precipitation evolution of Al–Zr–Yb alloys during isochronal aging // *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 69 (6). P. 477–480. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.06.003
7. Li Q. et al. Effect of samarium (Sm) addition on the microstructure and tensile properties of Al–20% Si casting alloy // *International Journal of Metalcasting*. 2018. Vol. 12. P. 554–564. doi: 10.1007/s40962-017-0193-0
8. Li Q. et al. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al–20% Si alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 562. P. 25–32. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.02.016
9. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys – A review // *International Journal of Materials Research*. 2022. Vol. 97 (3). P. 246–265.
10. Lan J. et al. The Thermal Properties of L12 Phases in Aluminum Enhanced by Alloying Elements // *Metals*. 2021. Vol. 11 (9). Art. 1420. doi: 10.3390/met11091420
11. Liu X. et al. Formation of ordered precipitates in Al–Sc–Er–(Si/Zr) alloy from first-principles study // *Journal of Rare Earths*. 2021. Vol. 39 (5). P. 609–620. doi: 10.1016/j.jre.2020.08.005
12. Karnesky R.A., Dunand D.C., Seidman D.N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57 (14). P. 4022–4031. doi: 10.1016/j.actamat.2009.04.034
13. Dongxia Y. et al. Effect of minor Er and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn alloy (5083) welded joints // *Materials Science & Engineering A*. 2013. Vol. 561. P. 226–231. doi: 10.1016/j.msea.2012.11.002
14. Gao Z. et al. Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum // *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 580. P. 92–98. doi: 10.1016/j.msea.2013.05.035
15. Che H. et al. Effects of Er/Sr/Cu additions on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg alloy during hot extrusion // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 708. P. 662–670. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.039
16. Li H. et al. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum // *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 68 (1). P. 59–62. doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.09.026

17. Liu X. et al. Phase equilibria and crystal structure of ternary compounds in Al-rich corner of Al-Er-Y system at 673 and 873K // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 60. P. 128–138. doi: 10.1016/j.jmst.2020.04.047
18. Belgibayeva A. et al. The Structural and phase state of the TiAl system alloyed with rare-earth metals of the controlled composition synthesized by the “Hydride technology” // *Metals*. 2020. Vol. 10 (7). Art. 859. doi: 10.3390/met10070859
19. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in Materials Science*. 2001. Vol. 46 (1-2). P. 1–184.
20. Kosmachev P.V., Abzaev Y.A., Vlasov V.A. Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials // *Russian Physics Journal*. 2018. Vol. 61. P. 264–269. doi: 10.1007/s11182-018-1396-4
21. Gschneidner K.A., Calderwood F.W. The Al–Er (Aluminum-Erbium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1988. Vol. 9 (6). P. 690–691. doi: 10.1007/bf02883169
22. Sokolov S. et al. The study of HEMs based on the mechanically activated intermetallic Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> powder // *Molecules*. 2020. Vol. 25 (16). Art. 3561. doi: 10.3390/molecules25163561
23. Войт А.П. Термодесорбционные исследования кинетики разложения гидридов металлов : дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб, 2005. 105 с.
24. Savchenkov S. et al. Microstructural master alloys features of aluminum–erbium system // *Crystals*. 2021. Vol. 11 (11). Art. 1353. <https://doi.org/10.3390/cryst11111353>
25. Persson K. Materials Data on ErAl<sub>3</sub> (SG:166) by Materials Project. doi: 10.17188/1196756. URL: <https://searchworks.stanford.edu/view/12038716>

### References

1. Li G. et al. Current progress in rheoforming of wrought aluminum alloys: A review. *Metals*. 2020. Vol. 10(2). P. 238. <https://doi.org/10.3390/met10020238>
2. Bhatta L. et al. Recent development of superplasticity in aluminum alloys: A review. *Metals*. 2020. Vol. 10(1). P. 77. <https://doi.org/10.3390/met10010077>.
3. Berlanga-Labari C., Biezma-Moraleda M. V., Rivero P. J. Corrosion of cast aluminum alloys: a review. *Metals*. 2020. Vol. 10. is. 10. P. 1384. <https://doi.org/10.3390/met10101384>.
4. Jiang Y., Liu F. Effects of Sc or/and Ge addition on microstructure and mechanical properties of as-cast 6016 Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 809. P. 151829. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151829>
5. She X. et al. Effect of Er on microstructure and mechanical properties of 5052 aluminum alloy with big width-to-thickness ratio. *Materials*. 2020. Vol. 13(3). P. 568. <https://doi.org/10.3390/ma13030568>
6. Zhang Y. et al. Precipitation evolution of Al–Zr–Yb alloys during isochronal aging. *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 69(6). P. 477-480. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.06.003>
7. Li Q. et al. Effect of samarium (Sm) addition on the microstructure and tensile properties of Al–20% Si casting alloy. *International Journal of Metalcasting*. 2018. Vol. 12. P. 554-564. <https://doi.org/10.1007/s40962-017-0193-0>
8. Li Q. et al. Effect of rare earth cerium addition on the microstructure and tensile properties of hypereutectic Al–20% Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 562. P. 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.016>
9. Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys–A review. *International Journal of Materials Research*. 2022. Vol. 97(3). P. 246-265.
10. Lan J. et al. The Thermal Properties of L12 Phases in Aluminum Enhanced by Alloying Elements. *Metals*. 2021. Vol. 11(9). P. 1420. <https://doi.org/10.3390/met11091420>
11. Liu X. et al. Formation of ordered precipitates in Al-Sc-Er-(Si/Zr) alloy from first-principles study. *Journal of Rare Earths*. 2021. Vol. 39(5). P. 609-620. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.08.005>

12. Karnesky R. A., Dunand D. C., Seidman D. N. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er. *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57(14). P. 4022-4031. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.034>
13. Dongxia Y. et al. Effect of minor Er and Zr on microstructure and mechanical properties of Al–Mg–Mn alloy (5083) welded joints. *Materials Science & Engineering A*. 2013. Vol. 561. P. 226-231. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.002>
14. Gao Z. et al. Effects of minor Zr and Er on microstructure and mechanical properties of pure aluminum. *Materials Science and Engineering: A*. 2013. Vol. 580. P. 92-98. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.035>
15. Che H. et al. Effects of Er/Sr/Cu additions on the microstructure and mechanical properties of Al–Mg alloy during hot extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 708. P. 662-670. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.039>
16. Li H. et al. Effects of Er and Zr additions on precipitation and recrystallization of pure aluminum. *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 68(1). P. 59-62. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.09.026>
17. Liu X. et al. Phase equilibria and crystal structure of ternary compounds in Al-rich corner of Al–Er–Y system at 673 and 873K. *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 60. P. 128-138. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.04.047>
18. Belgibayeva A. et al. The Structural and phase state of the TiAl system alloyed with rare-earth metals of the controlled composition synthesized by the “Hydride technology”. *Metals*. 2020. Vol. 10(7). P. 859. <https://doi.org/10.3390/met10070859>
19. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in materials science*. 2001. Vol. 46(1-2). P. 1-184.
20. Kosmachev P. V., Abzaev Y. A., Vlasov V. A. Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials. *Russian Physics Journal*. 2018. Vol. 61. P. 264-269. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1396-4>
21. Gschneidner K. A., Calderwood F. W. The Al– Er (Aluminum–Erbium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1988. Vol. 9 (6). P. 690-691. <https://doi.org/10.1007/bf02883169>
22. Sokolov S. et al. The study of HEMs based on the mechanically activated intermetallic Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> powder. *Molecules*. 2020. Vol. 25(16). P. 3561. <https://doi.org/10.3390/molecules25163561>
23. Voyt, A.P. *Thermal desorption studies of the kinetics of decomposition of metal hydrides*: PhD Thesis. Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russian Federation, 2005. [in Russian]
24. Savchenkov S. et al. Microstructural master alloys features of aluminum–erbium system. *Crystals*. 2021. Vol. 11(11). P. 1353. <https://doi.org/10.3390/cryst11111353>
25. Persson K. *Materials Data on ErAl<sub>3</sub> (SG:166) by Materials Project*. Available online: DOI: 10.17188/1196756.

**Сведения об авторах:**

**Соколов Сергей Дмитриевич** – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия); инженер Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: sokolovsd95@yandex.ru

**Каракчиева Наталья Ивановна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

**Абзаев Юрий Афанасьевич** – доктор физико-математических наук, профессор Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

**Кахидзе Николай Еверьевич** – младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: nick200069@yandex.ru

**Жуков Илья Александрович** – доктор технических наук, заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии Томского государственного университета (Томск, Россия); ведущий научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: gofra930@gmail.com

**Сачков Виктор Иванович** – доктор химических наук, заведующий лабораторией химических технологий Томского государственного университета (Томск, Россия); старший научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: vicsachkov@outlook.com

**Ворожцов Александр Борисович** – доктор физико-математических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией высокоэнергетических и специальных материалов Томского государственного университета (Томск, Россия); главный научный сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (Бийск, Россия). E-mail: abv@mail.tomsknet.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Sokolov Sergey D.** – Junior Researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia); Engineer at Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS (Biysk, Russia). E-mail: sokolovsd95@yandex.ru

**Karakchieva Natalia I.** – PhD, Senior Researcher at the Laboratory of Chemical Technologies at Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: karakchieva@mail.tsu.ru

**Abzaev Yurii A.** – Doctor of Physic and Mathematic Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russia). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

**Kakhidze Nikolay I.** – Junior Researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: nick200069@yandex.ru

**Zhukov Ilya A.** – Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Tomsk State University (Tomsk, Russia); Leading Researcher at Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS (Biysk, Russia). E-mail: gofra930@gmail.com

**Sachkov Viktor I.** – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Chemical Technologies Laboratory, Tomsk State University (Tomsk, Russia); Senior Researcher at Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS (Biysk, Russia). E-mail: vicsachkov@outlook.com

**Vorozhtsov Alexander B.** – Doctor of Physic and Mathematic Sciences, Professor, Head of the research laboratory of high-energy and special materials Tomsk State University (Tomsk, Russia); Head Researcher at Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS (Biysk, Russia). E-mail: abv@mail.tomsknet.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 29.04.2024; принята к публикации 16.08.2024*

*The article was submitted 29.04.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 544.6.018.4

doi: 10.17223/24135542/34/4

## Электрохимические характеристики 1,1'-биспиропирролидиния тетрафторбората в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и воде

Кирилл Юрьевич Новолоков<sup>1</sup>, Владимир Витальевич Шелковников<sup>2</sup>,  
Абдигали Абдиманатович Бакибаев<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>1</sup> Karabincik842@yandex.ru

<sup>2</sup> shvv@mail.tsu.ru

<sup>3</sup> bakibaev@mail.ru

**Аннотация.** Исследованы некоторые электрохимические свойства 1,1'-биспиропирролидиния тетрафторбората (SBP–BF<sub>4</sub>) в растворах ацетонитрила, воды и ДМСО (диметилсульфоксид) в открытой системе. Установлено, что электрохимические характеристики растворов SBP–BF<sub>4</sub> в ацетонитриле и воде отличаются незначительно. В диапазоне от 294 до 353 К с увеличением температуры повышается значение электропроводности растворов SBP–BF<sub>4</sub> в различных растворителях. Однако значение удельной электропроводности SBP–BF<sub>4</sub> в воде значительно повышается с ростом температуры за счет большого температурного коэффициента. Электрохимическая активность SBP–BF<sub>4</sub> в ДМСО значительно ниже, чем в растворах ацетонитрила и воды, несмотря на высокое значение диэлектрической проницаемости и сопоставимое значение температурного коэффициента электропроводности с водными растворами. Но при увеличении температуры показатель электропроводности увеличивается незначительно, так как растворы SBP–BF<sub>4</sub> в ДМСО обладают повышенной вязкостью. Растворы SBP–BF<sub>4</sub> в ацетонитриле характеризуются наиболее низким температурным коэффициентом электропроводности (менее 0,1%), что позволяет использовать данные растворы в качестве электролита в широком температурном диапазоне без значительного изменения электрохимических характеристик. Экспериментально полученные данные позволили рассчитать подвижность SBP–BF<sub>4</sub> при бесконечном разбавлении и энергии активации электропроводности в указанных растворителях при различных концентрациях. С понижением вязкости растворителей подвижность ионов, образующихся при диссоциации SBP–BF<sub>4</sub>, увеличивается, за исключением водных растворов соли, что связано с природой взаимодействия растворителя с солью. Значение энергии активации изменяется линейно с ростом концентрации в предложенных растворителях. Наибольшее значение энергии активации электропроводности было получено в водных растворах SBP–BF<sub>4</sub> при максимальной исследуемой концентрации (0,15 моль/л), а наименьшее значение – в растворах ацетонитрила, что соответствует более легкому переносу заряда и является перспективным для использования ацетонитрила в качестве растворителя при создании суперконденсаторов.

**Ключевые слова:** 1,1'-биспиропирролидиния тетрафторборат, предельная эквивалентная электропроводность, энергия активации электропроводности, кондуктометрия, органические растворители

Для цитирования: Новолоков К.Ю., Шелковников В.В., Бакибаев А.А. Электрохимические характеристики 1,1'-биспиropyролидиния тетрафторобората в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и воде // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 44–54. doi: 10.17223/24135542/34/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/4

## Electrochemical characteristics of 1,1'-bispyrpyroli-dinium tetrafluoroborate in acetonitrile, dimethyl sulfoxide and water

Kirill Yu. Novolokov<sup>1</sup>, Vladimir V. Shelkovnikov<sup>2</sup>,  
Abdigali A. Bakibaev<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> Karabincik842@yandex.ru

<sup>2</sup> shvv@mail.tsu.ru

<sup>3</sup> bakibaev@mail.ru

**Abstract.** Were studied some electrochemical properties of 1,1'-bispyrpyroli-dinium tetrafluoroborate (SBP-BF<sub>4</sub>) in solutions of acetonitrile, water and DMSO (dimethyl sulfoxide) in open system. It was found that the electrochemical characteristics of SBP-BF<sub>4</sub> solutions in acetonitrile and water differ slightly. In the range from 294 K to 353 K, the electrical conductivity of SBP-BF<sub>4</sub> solutions in various solvents increases with increasing temperature. However, the conductivity value of SBP-BF<sub>4</sub> in water increases significantly with increasing temperature due the large temperature coefficient. The electrochemical activity of SBP-BF<sub>4</sub> in DMSO is significantly lower than in solutions of acetonitrile and water, despite the high dielectric constant and comparable value of the temperature coefficient of electrical conductivity with aqueous solutions. But with increasing temperature, the electrical conductivity increases slightly, because solutions of SBP-BF<sub>4</sub> in DMSO have increased viscosity. Solutions of SBP-BF<sub>4</sub> in acetonitrile are characterized by the lowest temperature coefficient of electrical conductivity (less than 0.1%), which allows these solutions to be used as an electrolyte over a wide temperature range without significant changes in electrochemical characteristics. The experimentally obtained data made it possible to calculate the mobility of SBP-BF<sub>4</sub> at infinite dilution and the activation energy of electrical conductivity in the indicated solvents at various concentrations. With a decrease in the viscosity of solvents, the mobility of ions formed during the dissociation of SBP-BF<sub>4</sub> increases, with the exception of aqueous salt solutions, which is associated with the nature of the interaction of the solvent with the salt. The activation energy value changes linearly with increasing concentration in the proposed solvents. It was found that the highest value of activation energy for electrical conductivity was obtained in aqueous solutions of SBP-BF<sub>4</sub> at the maximum concentration studied (0.15 mol/l), and the lowest value in solutions of acetonitrile, which corresponds to easier charge transfer and is promising for the use of acetonitrile as solvent when creating supercapacitors.

**Keywords:** 1,1'-bispyrpyroli-dinium tetrafluoroborate, limiting equivalent electrical conductivity, activation energy of electrical conductivity, conductometry, organic solvents

**For citation:** Novolokov, K.Y., Shelkovnikov, V.V., Bakibaev, A.A. Electrochemical characteristics of 1,1'-bispyrpyroli-dinium tetrafluoroborate in acetonitrile, dimethyl sulfoxide and water. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta.*

## **Введение**

Для работы современных электронных приборов необходимы надежные источники питания. Широкое распространение в последние годы получили литий-ионные батареи, однако они имеют ряд существенных недостатков: напряжение единичного элемента 2,5–4,2 В, удельная энергоемкость 110–270 Вт·ч/кг, число циклов заряд–разряд до снижения емкости до 80% – не более 600, диапазон рабочих температур от –20 до +60°C [1]. Лучшие характеристики имеют суперконденсаторы, обладающие большей мощностью и высокой энергоемкостью. Принцип работы таких конденсаторов основан на образовании двойного электрического слоя (ДЭС), который создается на противоположных поверхностях электродов. В процессе зарядки ионы электролита перемещаются в сторону поверхности электрода, имеющего противоположную полярность. Данный процесс полностью обратим и, в отличие от литий-ионных аккумуляторов, имеет физическую, а не химическую природу. Благодаря этому суперконденсаторы отдают импульсно большое количество энергии, способны работать после многочисленных циклов зарядки и разрядки (минимум 100 000 циклов) и при этом не теряют свою емкость [2]. Кроме того, суперконденсаторы имеют широкий рабочий температурный диапазон: от –60 до +65°C, – по сравнению с обычными батарейками и электрохимическими источниками тока (аккумуляторные батареи в автомобилях).

Для работы суперконденсатора необходимо наличие частиц, способных переносить электрический заряд, и растворителя, обеспечивающего беспрепятственное движение ионов. В качестве электролитов применяют неорганические или органические соли. Водные растворы неорганических солей имеют высокую электропроводность, однако их применение при низких температурах практически невозможно, что является существенным ограничением данных веществ в суперконденсаторах.

Для обеспечения широкого температурного диапазона необходимо использовать органические растворители, в качестве которых наиболее подходящими являются ацетонитрил, пропиленкарбонат и диметилсульфоксид (ДМСО) [3]. Однако применение двух последних ограничено в связи с увеличением их вязкости при понижении температуры. В работах [3, 4] изучается зависимость электропроводности и вязкости растворов при отрицательных температурах. В качестве соразтворителя к ацетонитрилу добавляют органические карбонаты и эфиры, но при этом увеличивается вязкость, что не позволяет использовать эти вещества.

В органических электролитах в качестве катиона используют четвертичные аммониевые соли или фосфор производные соединения [5], а в качестве анионов – галогенид- и тетрафторид-ионы [6]. Наиболее часто применяются тетраэтиламмония, 1,1'-биспиропирролидиния, диметилпирролидиния и т.д. [7].

Тетраэтиламмоний имеет сопоставимую электропроводность и даже выше по сравнению с 1,1'-биспирролидинием, однако тетраэтиламмоний характеризуется ограниченной растворимостью в ацетонитриле.

В качестве перспективных материалов для использования в суперконденсаторах в работах [5] предлагают использовать ионные жидкости. Данные вещества могут выступать в качестве растворителя и электролита, однако такие соединения имеют широкий рабочий интервал только в области высоких температур. Чаще всего ионные жидкости при стандартных условиях – это твердые вещества с температурой плавления выше 100°C. Поэтому ионные жидкости растворяют в органических растворителях.

Вышеописанные соединения могут использоваться в качестве электролитов для суперконденсаторов, однако электрохимические свойства некоторых из них изучены не до конца. Перспективным, на наш взгляд, является 1,1'-биспирролидиния тетрафтороборат (SBP-BF<sub>4</sub>). В работе [8] исследованы его отдельные электрохимические характеристики в условиях инертной закрытой системы в области высоких концентраций соли в среде ацетонитрила. В нашей работе будут рассмотрены электрохимические свойства растворов SBP-BF<sub>4</sub> в ацетонитриле, ДМСО и воде в открытой системе в области низких концентраций соли.

### Материалы и методы исследования

Для работы использовали растворители ацетонитрил и ДМСО марки хч; очищенная деионизованная вода была получена на Sartorius марки Arium Pro. Соль SBP-BF<sub>4</sub> была получена по методике [9]. Изучение электропроводности проводили на измерителе кислотности и удельной проводимости Т-72 (КНР). Вольтамперные кривые регистрировали на вольтамперметрическом анализаторе ТА-LAB (НПО Томь-Аналит) в постоянноточковом режиме в двухэлектродной ячейке. В качестве рабочего использовали графитосодержащий электрод, электрод сравнения – хлоридсеребряный (3М КСl). Температуру контролировали с помощью электронного термометра Termex LTA-НФ с погрешностью измерения ±0,001°C, термостатирование проводили в жидкостном термостате Termex BT-14-2 ±0,1°C.

#### **Методика проведения эксперимента**

Готовили серию растворов в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,15 М. Растворы термостатировали и оценивали величину удельной электропроводности с шагом в 5° от +25 до +60°C. На основании полученных результатов оценивали предельную эквивалентную электропроводность, средний температурный коэффициент электропроводности, энергию активации.

Определение величины предельной эквивалентной электропроводности электролита проводили путем экстраполяции зависимости  $\lambda - \sqrt{C}$ , после линеаризации и экстраполяции на значение  $C \rightarrow 0$ .

Температурный коэффициент электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\kappa(t_2) - 1}{\kappa(t_1) - 1} \frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_1},$$

где  $\kappa(t_2)$  и  $\kappa(t_1)$  – значения удельной электропроводности при определенных температурах.

Оценку величины энергии активации электропроводности проводили по уравнению Аррениуса по линеаризованной зависимости  $\ln(\kappa) - 1/RT$ .

### Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены циклические вольтамперные кривые 1,1'-биспи-роциклопирролидиния тетрафторбората, полученные на фоне разных растворителей. Независимо от типа растворителя SBP-BF<sub>4</sub> устойчив в широкой области потенциалов, что позволяет создавать высокие напряжения в системе даже при токе на уровне мкА.

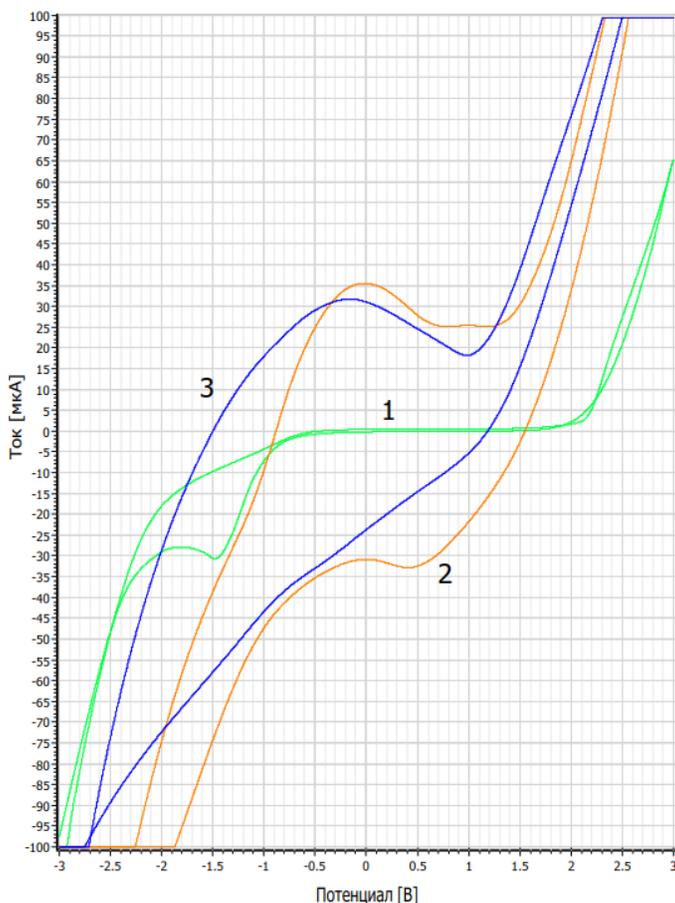


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые 1,1'-биспироциклопирролидиния тетрафторбората ( $C = 0,05$  моль/л): 1 – вода, 2 – ацетонитрил, 3 – диметилсульфоксид

На рис. 2 представлены зависимости удельной электропроводности от концентрации SBP–BF<sub>4</sub> в ацетонитриле при различных температурах.

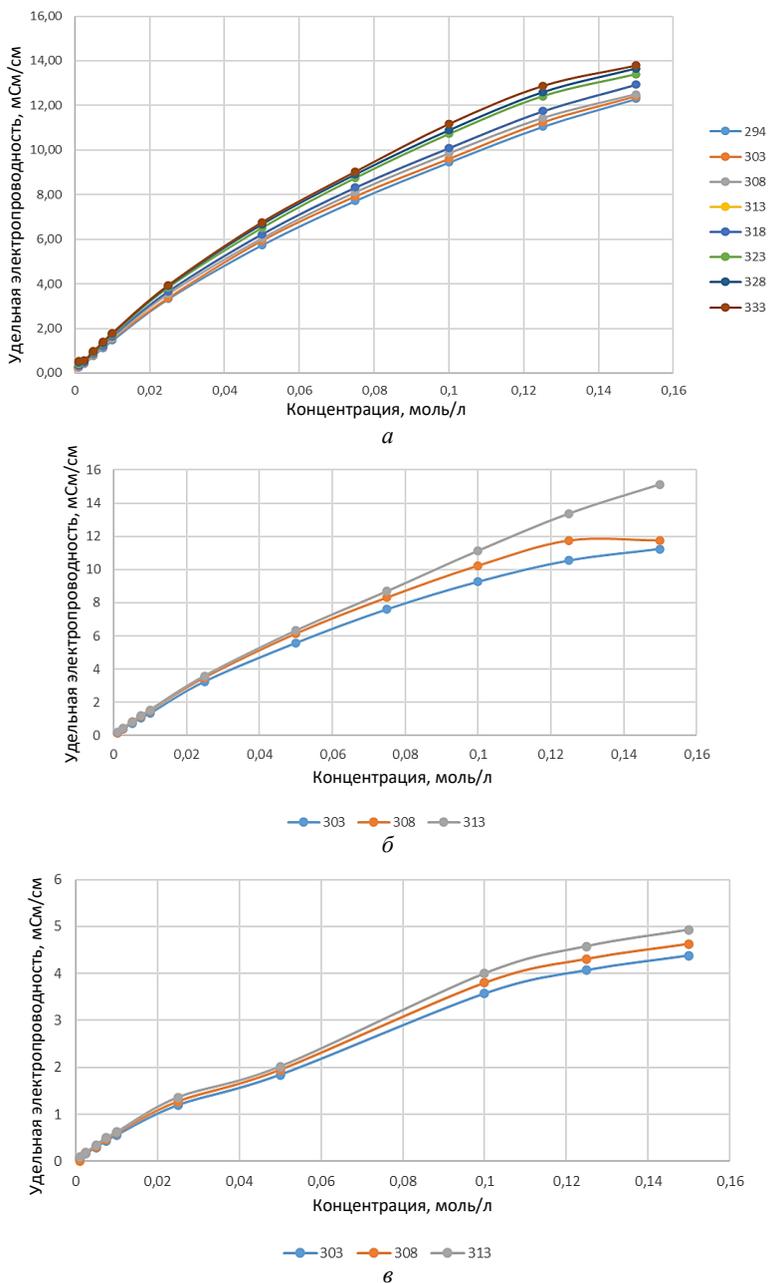


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности раствора 1,1'-биспиридоциклопирролидина тетрафторбората при различных температурах: в ацетонитриле (а); в воде (б); в диметилсульфоксиде (в)

С ростом концентрации увеличивается удельная электропроводность при постоянной температуре. В пределах двух порядков зависимости можно охарактеризовать как линейные. При повышении концентрации соли в растворе тангенс угла наклона меняется, что не позволяет однозначно использовать данные зависимости для оценки концентрации. Известно [10], что в области высоких концентраций ( $\sim 2-2,5$  М) зависимость удельной электропроводности проходит через максимум, поэтому для обобщения значений удельной электропроводности используют приведенную электропроводность и приведенную концентрацию, т.е. отношение наблюдаемых значений электропроводности и концентрации к максимумам, наблюдаемым на концентрационных зависимостях.

На рис. 3 представлена зависимость электропроводности растворов SBP–BF<sub>4</sub> в ацетонитриле от температуры. Вне зависимости от концентрации наблюдается линейный рост электропроводности. На основании этого проведен расчет среднего температурного коэффициента электропроводности (табл. 1). Аналогично обрабатывали экспериментальные данные для растворов SBP–BF<sub>4</sub> в ДМСО и воде.

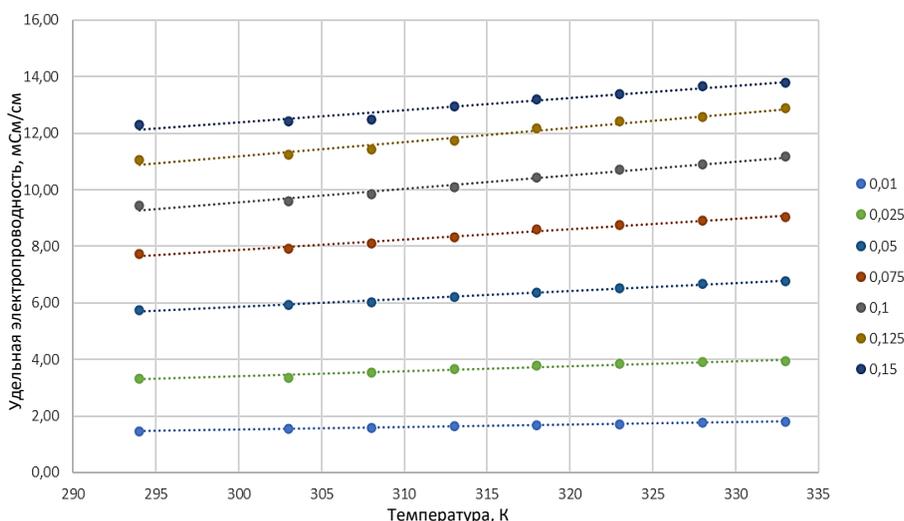


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности 1,1'-биспирициклопирролидиния тетрафторбората от температуры в ацетонитриле

Таблица 1

**Значения предельной эквивалентной электропроводности (при бесконечном разбавлении) и температурный коэффициент электропроводности при стандартных условиях в разных растворителях**

Характеристика	Ацетонитрил	Диметилсульфоксид	Вода
$\lambda_0$	174,85	67,43	139,69
$\alpha$	0,006	0,013	0,018

Предельную эквивалентную электропроводность оценивали путем линеаризации зависимости  $\lambda - \sqrt{C}$  при  $C \rightarrow 0$ . На рис. 4 представлено определение предельной эквивалентной электропроводности при использовании в качестве растворителя ацетонитрила. При стандартных условиях (298 К) предельная эквивалентная электропроводность составила 174,85. При этом из табл. 1 видно, что максимальная подвижность ионов SBP-BF<sub>4</sub> наблюдается в ацетонитриле и воде, тогда как в ДМСО подвижность ионов в разы меньше. Увеличение температурного коэффициента в ряду ацетонитрил-ДМСО-вода свидетельствует об увеличении удельной электропроводности SBP-BF<sub>4</sub> в разных растворителях. Особенно это заметно в водных растворах (см. рис. 2, б).

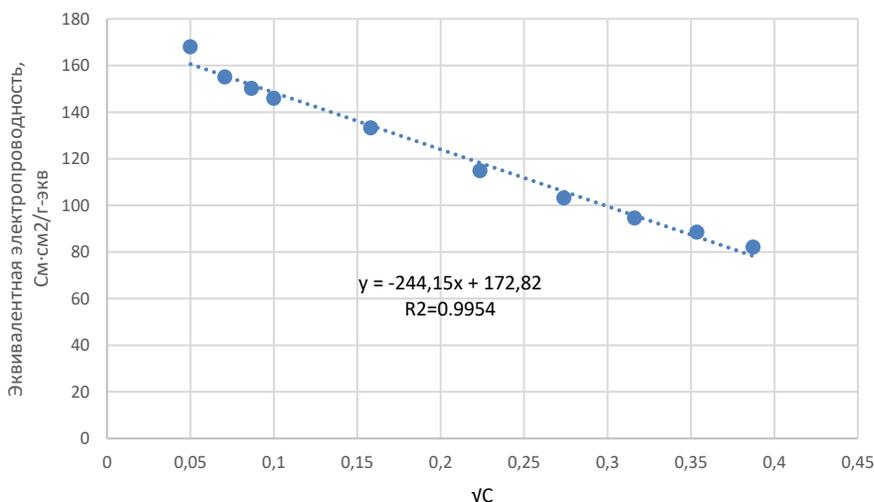


Рис. 4. Оценка предельной эквивалентной электропроводности 1,1'-биспиropyклопирролидиния тетрафторобората в растворе ацетонитрила при 294 К

Таблица 2

**Энергия активации электропроводности при разных концентрациях**

Концентрация	Энергия активации электропроводности 1,1'-биспиropyклопирролидиния тетрафторобората, кДж/моль		
	Ацетонитрил	ДМСО	Вода
0,0025	1,92	2,99	2,78
0,005	1,95	3,57	3,74
0,0075	1,97	3,95	3,84
0,01	2,1	3	4,39
0,025	2,72	4,39	4,82
0,05	3,22	3,54	5,69
0,075	3,48	4,05	6,24
0,1	3,97	4,84	7,99
0,125	3,98	5,1	9,81
0,15	4,01	5,18	11,67

Оценку величины энергии активации электропроводности проводили по уравнению Аррениуса по линейаризованной зависимости. На рис. 5 представлена зависимость  $\ln(\kappa)$  от  $1/RT$  при постоянной концентрации соли в диапазоне температур от 303 до 358 К в ацетонитриле. С увеличением температуры энергия активации электропроводности уменьшается за счет увеличения подвижности ионов в растворе и уменьшения вязкости растворителя. Это согласуется с результатами работы [8] при низких значениях концентрации. В табл. 2 представлены данные по энергии активации электропроводности в диапазоне концентраций SBP-BF<sub>4</sub> 0,0025–0,15 моль/л в разных растворителях. С увеличением концентрации вне зависимости от растворителя энергия активации электропроводности увеличивается, что может быть обусловлено повышением вязкости раствора.

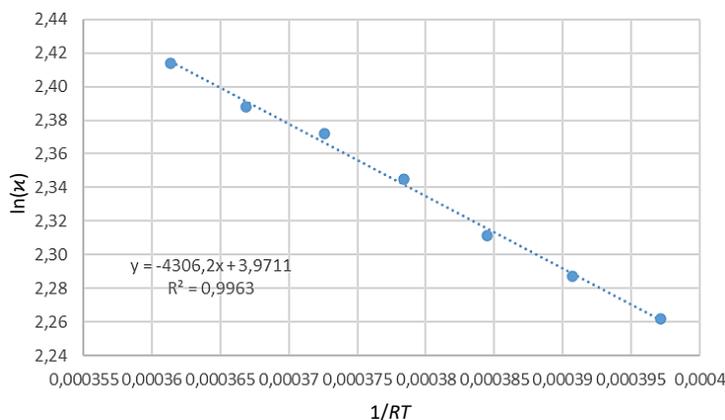


Рис. 5. Оценка энергии активации электропроводности 1,1'-биспиropyклопирролидиния тетрафторбората

Несмотря на то, что на электропроводность растворов также влияет значение диэлектрической проницаемости, этот показатель не является ключевым фактором в рассмотренных случаях.

### Заключение

В результате проведенных исследований определены константы, характеризующие значения электропроводности в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и воде. Показано, что энергия активации электропроводности SBP-BF<sub>4</sub> увеличивается с ростом концентрации соли. Полученная зависимость обусловлена увеличением ионной силы и повышением вязкости раствора, поэтому процесс переноса заряда между ионами молекулы SBP-BF<sub>4</sub> в ацетонитриле происходит легче, на что указывает высокая электропроводность соли в рассматриваемом растворителе. Также значения предельной эквивалентной электропроводности выше при использовании ацетонитрила в качестве растворителя. Опираясь на полученные результаты, мы предполагаем, что это связано с процессами взаимодействия растворителя с SBP-BF<sub>4</sub>.

Рассчитанные значения температурных коэффициентов показывают, что с ростом температуры электропроводность повышается незначительно в ацетонитриле и заметно увеличивается в воде, однако водные растворы имеют ограничение в температурном диапазоне и высокие значения для энергии активации электропроводности по сравнению с ацетонитрилом, поэтому для создания суперконденсаторов лучше подходят растворы на основе ацетонитрила.

#### Список источников

1. Кулова Т. Аккумуляторы, изменившие жизнь // Наука и жизнь. 2019. № 12. С. 2–7.
2. Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J., Zhangd L., Zhangd J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors // Chem. Soc. Rev. 2015. Vol. 44. P. 7484–7490. doi: 10.1039/c5cs00303b
3. Shi Zh., Yu X., Wang J., Hu H., Wu Ch. Excellent low temperature performance electrolyte of spiro-(1,10)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate by tunable mixtures solvents for electric double layer capacitor // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 174. P. 215–220. doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.133
4. Yu X., Wang J., Wang Ch., Shi Zh. A novel electrolyte used in high working voltage application for electrical double-layer capacitor using spiro-(1,10)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate in mixtures solvents // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 182. P. 1166–1174. doi: 10.1016/j.electacta.2015.09.013
5. Krummacher J., Schutter C., Hess L.H., Balducci A. Non-aqueous electrolytes for electrochemical capacitors // Current Opinion in Electrochemistry. 2018. Vol. 9. P. 64–69. doi: 10.1016/j.coelec.2018.03.036
6. Nikiforidis G., Phadke S., Anouti M. Comparative Internal Pressure Evolution at Interfaces of Activated Carbon for Supercapacitors Containing Electrolytes Based on Linear and Cyclic Ammonium Tetrafluoroborate Salts in Acetonitrile // Adv. Mater. Interfaces. 2023. Vol. 10. Art. 2202046. doi: 10.1002/admi.202202046
7. Yu X., Ruan D., Wu Ch., Wang J., Shi Zh. Spiro-(1,10)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors // Journal of Power Sources. 2014. Vol. 265. P. 309–316. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.144
8. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Levin M.M., Maslakov K.I., Kupreenko S.Yu., Savilov S.V. Study of tetraalkylammonium salts in acetonitrile solutions: Transport properties, density, thermal expansion and phase transitions // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 367. Art. 120536. doi: 10.1016/j.molliq.2022.120536
9. DeRosa D., Higashiya S., Schulz A., Rane-Fondacaro M., Haldar Pr. High performance spiro ammonium electrolyte for Electric Double Layer Capacitors // Journal of Power Sources. 2017. Vol. 360. P. 41–47. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.096
10. Kim J.W., Choi S.-H., Kim J.-Soo. High Voltage Performance of the Electrical Double Layer Capacitor with Various Electrolytes // Journal of the Korean Electrochemical Society. 2017. Vol. 20 (2). P. 34–40. doi: 10.5229/JKES.2017.20.2.34

#### References

1. Kulova T. Batteries that changed lives. *Science and Life*. 2019, No. 12, pp. 2–7.
2. Zhong C., Deng Y., Hu W., Qiao J., Zhangd L. and Zhangd J. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7484–7490. DOI: 10.1039/c5cs00303b
3. Shi Zh., Yu X., Wang J., Hu H., Wu Ch. Excellent low temperature performance electrolyte of spiro-(1,10)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate by tunable mixtures solvents for electric double layer capacitor. *Electrochimica Acta*. 2015, 174, 215–220. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.05.133

4. Yu X., Wang J., Wang Ch., Shi Zh. A novel electrolyte used in high working voltage application for electrical double-layer capacitor using spiro-(1,10)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate in mixtures solvents. *Electrochimica Acta*. 2015, 182, 1166–1174. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.09.013
5. Krummacker J., Schutter C., Hess L.H., Balducci A. Non-aqueous electrolytes for electrochemical capacitors. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2018, 9, 64–69. DOI: 10.1016/j.coelec.2018.03.036
6. Nikiforidis G., Phadke S., Anouti M. Comparative Internal Pressure Evolution at Interfaces of Activated Carbon for Supercapacitors Containing Electrolytes Based on Linear and Cyclic Ammonium Tetrafluoroborate Salts in Acetonitrile. *Adv. Mater. Interfaces*. 2023, 10, 2202046, 1–10. DOI: 10.1002/admi.202202046
7. Yu X., Ruan D., Wu Ch., Wang J., Shi Zh. Spiro-(1,10)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors. *Journal of Power Sources*. 2014, 265, 309–316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.144
8. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Levin M.M., Maslakov K.I., Kupreenko S.Yu., Savilov S.V. Study of tetraalkylammonium salts in acetonitrile solutions: Transport properties, density, thermal expansion and phase transitions. *Journal of Molecular Liquids*. 2022, 367, 120536, 1–10. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120536
9. DeRosa D., Higashiya S., Schulz A., Rane-Fondacaro M., Haldar Pr. High performance spiro ammonium electrolyte for Electric Double Layer Capacitors. *Journal of Power Sources*. 2017, 360, 41–47. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.096
10. Kim J. W., Choi S.-H., Kim J.-Soo. High Voltage Performance of the Electrical Double Layer Capacitor with Various Electrolytes. *Journal of the Korean Electrochemical Society*. 2017, Vol. 20, No. 2, 34–40. DOI: 10.5229/JKES.2017.20.2.34

**Сведения об авторах:**

**Новолоков Кирилл Юрьевич** – аспирант химического факультета, младший научный сотрудник лаборатории органического синтеза Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: Karabincik842@yandex.ru

**Шелковников Владимир Витальевич** – кандидат химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: shvv@mail.tsu.ru

**Бакибаев Абдигали Абдиманович** – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: bakibaev@mail.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Novolokov Kirill Yu.** – PhD student 4th year the Faculty of Chemistry, researcher of the Laboratory of Organic Synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: Karabincik842@yandex.ru

**Shelkovnikov Vladimir V.** – PhD of Chemical Sciences, Head of the Department of Analytical Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: shvv@mail.tsu.ru

**Bakibaev Abdigali A.** – PhD of Chemical Sciences, Professor, Leading Researcher, Laboratory of Organic Synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: bakibaev@mail.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**  
**The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 16.05.2024; принята к публикации 16.08.2024*  
*The article was submitted 16.05.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 504.054

doi: 10.17223/24135542/34/5

## **Химический состав вод и донных отложений малых озер Томского района**

**Ирина Степановна Король<sup>1</sup>, Дарья Ивановна Чуйкина<sup>2</sup>,  
Наталья Андреевна Мухортина<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука  
Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> irinakorol@yandex.ru*

*<sup>2</sup> dichuikina@mail.ru*

*<sup>3</sup> mukhortinana@ipgg.sbras.ru*

**Аннотация.** Изучение состояния пресноводных экосистем ведется уже несколько десятилетий и освещается в научной литературе. Разработка программ, направленных на охрану и контроль качества вод, должна включать геохимический мониторинг загрязняющих веществ, оценку физико-химических и биохимических процессов в природных водных экосистемах (как поверхностных водах, так и донных отложениях). Цель данной работы – изучение химического состава поверхностных вод и донных отложений (ДО) озер Круглое и Мальцево для оценки влияния на них антропогенной нагрузки за 2-летний период. Комплексный подход к решению этой задачи включал в себя такие методы, как экстракция, определение органических и неорганических соединений с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярного электрофореза, электронной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа. Показано, что донные отложения этих озер могут быть отнесены к умеренно загрязненным, суммарное содержание углеводородов изменяется от 58,14 до 82,2 мкг/кг. Содержание полиароматических соединений в изученных пробах поверхностных вод изменяется от 0,01 до 0,13 нг/л для различных соединений, а в донных отложениях от 0,11 до 14,44 нг/г. В смеси полиароматических углеводородов в водных образцах отмечается повышенное содержание таких соединений, как нафталин, флуорен и фенантрен, а также бенз[а]антрацен. В целом в воде по сравнению с донными отложениями преобладают более легкие 2–3-ядерные полиарены, обладающие лучшей растворимостью. Содержание неорганических компонентов, представленных катионами, анионами, а также тяжелыми металлами не превышает предельно допустимые концентрации. Природные пигменты, определенные в ДО, позволяют охарактеризовать гидробиологическое состояние озер как удовлетворительное и указывают на нормальное функционирование водорослевых сообществ. Исследования показали, что предложенный комплексный подход эффективен для оценки экологического состояния малых озер и может использоваться как основа для длительных мониторинговых исследований с более подробным изучением донных отложений.

**Ключевые слова:** поверхностные воды, донные отложения, полиароматические углеводороды, тяжелые металлы, природные пигменты, антропогенная нагрузка

**Благодарности:** Исследование выполнено в рамках проекта фундаментальных научных исследования Российской академии наук № 0266-2022-0016 «Цифровые гидрогеологические и гидрогеохимические модели нефтегазоносных

бассейнов центральных и южных территорий Западной Сибири». Результаты рентгенофлуоресцентных исследований получены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН.

**Для цитирования:** Король И.С., Чуйкина Д.И., Мухортина Н.А. Химический состав вод и донных отложений малых озер Томского района // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 55–69. doi: 10.17223/24135542/34/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/5

## **Chemical composition of waters and sediments small lakes of the Tomsk region**

**Irina S. Korol<sup>1</sup>, Daria I. Chuikina<sup>2</sup>, Natalia A. Mukhortina<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup>Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics  
of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup>irinakorol@yandex.ru*

*<sup>2</sup>dichuikina@mail.ru*

*<sup>3</sup>mukhortinana@ipgg.sbras.ru*

**Abstract.** The study of the state of freshwater ecosystems has been going on for several decades and has been sanctified in the scientific literature. The development of programs aimed at the protection and control of water quality should include geochemical monitoring of pollutants, assessment of physico-chemical and biochemical processes in natural aquatic ecosystems (both surface waters and bottom sediments). The purpose of this work was to study the chemical composition of surface waters and bottom sediments (UP to) lakes Krugloye and Maltsevo to assess the impact of anthropogenic load on them over a 2-year period. An integrated approach to solving this problem included such methods as extraction, determination of organic and inorganic compounds using high-efficiency liquid chromatography, capillary electrophoresis, electron spectroscopy, and X-ray fluorescence analysis. It is shown that the bottom sediments of these lakes can be classified as moderately polluted. The total hydrocarbon content varies from 58.14 to 82.2 micrograms/kg. The content of polyaromatic compounds in the studied surface water samples varies from 0.01 to 0.13 ng/l for various compounds, and in bottom sediments from 0.11 to 14.44 ng/g. In a mixture of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in aqueous samples, there is an increased content of compounds such as naphthalene, fluorene and phenanthrene, as well as benz[a]anthracene. In general, lighter 2-3 nuclear polyarenes with better solubility predominate in water compared to bottom sediments. The content of inorganic components represented by cations, anions, and heavy metals does not exceed the maximum permissible concentrations. The natural pigments identified in the DO allow us to characterize the hydrobiological condition of the lakes as satisfactory and indicate the normal functioning of algal communities. Studies have shown that the proposed integrated approach is effective for assessing the ecological status of small lakes and can be used as a basis for long-term monitoring studies with a more detailed study of bottom sediments.

**Keywords:** surface waters, bottom sediments, polyaromatic hydrocarbons, heavy metals, natural pigments, anthropogenic load

**Acknowledgments:** The research was conducted as part of the fundamental scientific research project of the Russian Academy of Sciences No. 0266-2022-0016 “Digital

hydrogeological and hydrogeochemical models of oil and gas-bearing basins in the central and southern regions of Western Siberia.” The results of the X-ray fluorescence studies were obtained using equipment at the Tomsk Regional Center for Collective Use of the TNTS SB RAS.

**For citation:** Korol, I.S., Chuikina, D.I., Mukhortina, N.A. Chemical composition of waters and sediments small lakes of the Tomsk region. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 55–69. doi: 10.17223/24135542/34/5

## Введение

Изучению экологического состояния природных объектов особое внимание начали уделять еще во второй половине XX в. Общегосударственная служба наблюдений и контроля состояния окружающей среды (ОГСНК) была организована в 1972 г. на базе станций гидрометеослужбы. До сих пор к основным задачам специальных наблюдений и исследований, проводимых в рамках работы ОГСНК, относятся:

- установление основных закономерностей процессов самоочищения;
- определение влияния накопленных в донных отложениях загрязняющих веществ на качество воды;
- составление балансов химических веществ водоемов или участков водотоков;
- оценка выноса химических веществ через замыкающий створ рек, выноса химических веществ с коллекторно-дренажными водами и др. [1].

Оценка экологического состояния водных объектов подразумевает комплексный подход, однако в научных работах, посвященных изучению состояния природных объектов, как правило, представлены отдельные исследования, направленные на определение содержания в поверхностных водах и донных отложениях металлов, полиароматических углеводородов, природных пигментов [2, 3]. Кроме того, мониторинговые исследования чаще всего касаются крупных озер, имеющих важное значение (например, оз. Байкал, оз. Ладожское и др. [3–5], в то время как малым озерам не уделяется такого пристального внимания. Для того чтобы понять причины изменения экологического и трофического состояния озер, а также оценить механизмы этих изменений, необходим постоянный мониторинг с учетом различных биологических, климатических и антропогенных факторов воздействия на водные системы. Многолетние наблюдения гидрологического режима водоемов связаны с колебаниями уровня воды, что, вероятно, связано с часто неблагоприятным использованием озер и прилегающих территорий. Достоверно известно, что колебания уровня воды приводят к изменениям химических и биологических характеристик водных экосистем [6].

На территории Томской области в окрестностях поселка Самусь, расположенного на правом берегу протоки Томи, напротив Кижировского острова, в 21 км к северу от Томска, находится особо охраняемая природная территория «Озерный комплекс поселка Самусь ЗАТО Северск». Целью

создания территории стало сохранение уникальной водной экосистемы, имеющей природоохранное, научное, эстетическое, рекреационное и оздоровительное значение для населения ЗАТО Северск и г. Томска. Она включает в себя уникальный природный комплекс малых лесных озер Мальцево, Круглое и Яково. Общая площадь озерного комплекса составляет 3 732 га.

Все озера имеют песчаное дно, вода в них насыщенного коричневого оттенка, питание озер – ручьи, берущие свое начало в торфяных болотах. Озера Мальцево и Круглое входят в единую озерную систему, соединенную между собой протокой, приурочены к поверхности второй надпойменной террасы р. Томи, в рельефе располагаются каскадом.

Следует отметить, что природоохранный статус озер Мальцево и Круглое не защищает их от антропогенной нагрузки. Озера и территории, прилегающие к ним, являются одной из любимых зон отдыха местных жителей, там обустроены зоны пляжа и барбекю.

Цель данной работы – изучение химического состава поверхностных вод и донных отложений (ДО) озер Круглое и Мальцево для оценки влияния на них антропогенной нагрузки за 2-летний период.

### **Материалы и методы исследования**

Площадь водной поверхности оз. Круглое – около 0,23 км<sup>2</sup>, оз. Мальцево – 0,28 км<sup>2</sup>, озера имеют пологий ландшафт дна, максимальная глубина составляет от 4 до 5 м.



Рис. 1. Точки отбора проб оз. Мальцево и Круглое (1 – N 56°45'00,8" E 84°44'33,8";  
2 – N 56°45'02,1" E 84°44'14,1"; 3 – N 56°45'08,6" E 84°42'22,1";  
4 – N 56°45'13,6" E 84°42'44,9")

Отбор проб воды проводили в августе 2021 и 2023 гг. с глубины 0,4–0,6 м от поверхности в стеклянные емкости с последующей консервацией н-гексаном (рис. 1). Пробы донных отложений (ДО) были отобраны с глубины 0–10 см с использованием пробоотборника ПДО-500, образцы представлены мелкозернистым песком с единичными вкраплениями растительных остатков. В пробах вод и донных отложений определяли общее содержание углеводов (УВ) и их массовую долю по методикам ПНД Ф 14.1:2.116–97 и

РД 52.18.647–2003. Выделение органических углеводов из воды и почвы проводили 3-х кратной экстракцией хлороформом с последующей очисткой экстракта методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия II ст. активности.

Определение содержания полиароматических углеводов (ПАУ) в водном образце проводили в соответствии с действующей методикой государственного экологического контроля ПНД Ф 14.1:2:4.70–96. ПАУ экстрагировали *n*-гексаном. Полученный экстракт упаривали до следовых количеств гексана, доводили объем пробы до 1 мл ацетонитрилом. Экстракцию ПАУ из донных отложений проводили по методике РД 52.24.537–2019. Навеску пробы (10 г) трижды экстрагировали смесью гексана и ацетонитрила, взятых в соотношении 10:1. Экстракты фильтровали через бумажный фильтр в пробирку для последующего концентрирования на вакуумном концентраторе до объема 0,5 см<sup>3</sup>. Полученный экстракт очищали методом тонкослойной хроматографии на оксиде алюминия и доводили объем исследуемого образца до 1 мл ацетонитрилом для последующего анализа. Содержание ПАУ в воде и ДО определяли с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Shimadzu LC-20 (Shimadzu, Япония) с одновременным диоднолучным и флуоресцентным детектированием, на обращенно-фазовой колонке 150·4,6 мм SupelcoSil LC-PAH, фаза C18, размер частиц 5 мкм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила (1-й сорт) и бидистиллированной воды. Хроматографирование проводили в градиентном режиме: ацетонитрил / вода = (50:50)–(100:0) первые 20 мин, 100% ацетонитрила с 20-й по 40-ю минуту анализа. Скорость потока растворителя составляла 1 мл/мин, объем пробы 20 мкл, рабочая температура колонки 40°C. Время анализа в выбранных условиях 32 мин. Спектры фиксировали в интервале 190–500 нм с регистрацией сигнала на длине волны 254 нм для количественного определения изучаемых компонентов.

Фотосинтетические пигменты в донных отложениях и их концентрацию определяли по методике, предложенной в работе [7] на спектрофотометре Cary 50 (Varian, США). Экстракцию пигментов из ДО проводили 90%-ным водным раствором ацетона. Экстракты оставляли на несколько часов в темном месте для предотвращения разрушения пигментов, затем центрифугировали. Измерение оптической плотности проводили в диапазоне 350–800 нм.

Определение тяжелых металлов проводили с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL PERFORM'X 4200 (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) последовательного анализа в твердых и жидких пробах с детектором FRC, SC, напряжением на рентгеновской трубке 30 кВ, 80 мА, кристаллами LiF200, Ge111, AX09. Донные образцы были помолоты на планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до состояния 200 меш, просеяны, высушены при 105°C в течение одного часа, спрессованы в таблетки диаметром 29 мм на прессе Fluxana Vaneox 40t automatic (FLUXANA GmbH & Co. KG, Германия) на подложке с H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Рентгено-

флуоресцентный анализ (РФА) проведен в вакууме. Обсчет результатов проводили программой Thermo OXSAS 2.1.54 UniQuant (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Использовали стандартные образцы ДО оз. Байкал (БИЛ-2, рег. номер типа СО №7176-95) для построения калибровочной кривой.

В соответствии с методиками ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.74–2012, ПНД Ф 14.1:2:4.167–2000, ПНД Ф 14.1:2:3:4.282–18, ПНД Ф 16.1:2:2.3:2.2.69–10 определены массовые концентрации ионного состава воды и водных вытяжек из донных отложений. Для капиллярного электрофореза образцы воды были подготовлены согласно требованиям работы на приборе «Капель-205» и отфильтрованы на мембранном ацетатно-целлюлозном фильтре пористостью 0,40 мкм (Владипор, Россия). Испытания проводили с использованием системы капельного электрофореза «Капель-205» (Люмэкс, Россия). Нижний порог обнаружения составил 0,004 мг/л.

Все пробы были проанализированы не менее трех раз. В статье указаны средние значения. Все полученные значения для донных отложений указаны в пересчете на сухой вес.

## Результаты

Проведенные исследования водных образцов и ДО озер Круглое и Мальцево позволили оценить состояние данных озер и учесть антропогенный вклад в экологическую обстановку. Так, в исследованных водных образцах суммарное содержание УВ находится в интервале 1,3–1,5 мкг/л для 2021 г. и 1,1–1,4 мкг/л для 2023 г., максимальным содержанием характеризуется точка отбора 2 на оз. Мальцево – 20,8 мкг/л в 2021 г. Согласно СанПиН 1.2.3685–21 суммарное содержание нефтепродуктов не должно превышать 0,1 мг/л. В донных отложениях содержание углеводов изменяется от 58,14 до 82,2 мкг/кг в 2021 г. в оз. Мальцево и Круглое соответственно, а в 2023 г. зафиксировано их незначительное увеличение от 64,93 до 87,7 мкг/кг.

Для ПАУ характерно сочетание токсичных и канцерогенных свойств, они широко распространены и имеют как природное, так и антропогенное происхождение. В литературе содержится информация, как правило, относящая 5–6-циклические ароматические соединения к техногенному происхождению, в то время как более легкие полиарены связывают с гумусовой и наземной высшей растительностью [8, 9]. Согласно рекомендациям СанПиН 1.2.3685–21 содержание нафталина в воде не должно превышать 10 мкг/л, а бенз(а)пирена – 0,01 мкг/л. В почвах ПДК для нафталина не нормируется, а для бенз(а)пирена составляет 0,02 мг/кг.

В пробах воды и донных отложений оз. Мальцево и Круглое были количественно определены в порядке выхода на хроматограммах следующие индивидуальные ПАУ: нафталин (Naph), 2-матилнафталин (2-Naph), флуорен (Fl), фенантрен (Phe), флуорантен (Flu), пирен (Py), бенз[а]антрацен (B[a]A), хризен (Chry), бенз[б]флуорантен (B[b]F), бенз[к]флуорантен (B[k]F), бенз[а]пирен (B[a]P), дибенз[а,h]антрацен (D[a,h]A). Результаты представлены на рис. 2.

Содержание ПАУ в изученных пробах поверхностных вод изменяется от 0,01 до 0,13 нг/л для различных соединений при определении в 2021 г., при проведении лабораторных исследований в 2023 г. их содержание зафиксировано в интервале величин от 0,01 до 0,11 нг/л. Суммарное содержание ПАУ в поверхностных водах в оз. Мальцево и Круглое в 2021 г. составило 0,38 и 0,45 нг/л соответственно. В смеси ПАУ в водных образцах отмечается повышенное содержание таких соединений, как нафталин, флуорен и фенантрен, бенз[а]антрацен. В целом в воде по сравнению с донными отложениями преобладают более легкие 2–3-ядерные полиарены, обладающие лучшей растворимостью. В 2023 г. произошло незначительное повышение содержания ПАУ в оз. Мальцево и Круглое до 0,51 и 0,47 нг/л соответственно. Сравнивая результаты мониторинговых исследований, стоит отметить, что характер соединений и их распределение практически не изменились, при этом установлены незначительные изменения в содержания ПАУ в исследуемых пробах (см. рис. 2).

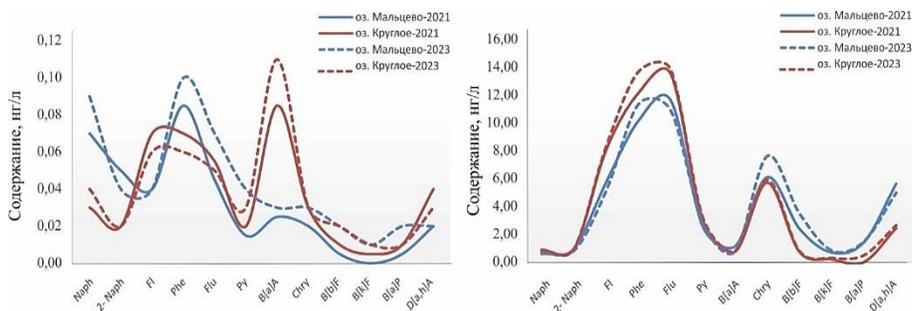


Рис. 2. Содержание полиароматических углеводородов в воде и донных отложениях озер Мальцево и Круглое Томского района

Для оценки степени загрязнения полученные результаты сравнивались с результатами исследования содержания ПАУ в других озерах, в том числе оз. Байкал. Результаты, полученные для озер Мальцево и Круглое, сопоставимы с уровнем концентраций ПАУ в поверхностных водах и донных отложениях оз. Байкал. Суммарное содержание ПАУ в водах оз. Байкал изменяется от 0,03 до 0,13 мкг/л [10], а в донных отложениях от 24 до 245 нг/г [9]. Озера, расположенные в зонах повышенной антропогенной нагрузки, характеризуются более высокими значениями содержания ПАУ в воде и донных отложениях. В исследовании [11] показано, что сумма ПАУ в донных отложениях может достигать значений 1 207–4 754 нг/г (оз. Тайху в Восточном Китае), 101,3–322,8 нг/г (оз. Байяндянь в Северном Китае) [12].

В донных отложениях озер Мальцево и Круглое суммарное содержание всех ПАУ в 2021 г. составило 49,05 и 48,47 нг/г, что выше, чем в водных образцах. Это связано с их аккумуляцией в осадочном материале. В 2023 г. тенденция к накоплению ПАУ в ДО сохранилась, из содержание составило 50,95 нг/г в оз. Мальцево и 51,85 нг/г в оз. Круглое. Наибольшее содержание выявлено для флуорена, фенантрена, флуорантена, хризена и дибенз[а, h]ан-

трачена. На источники пирогенного характера указывают высокие содержания таких соединений, как бенз(а)пирен, пирен, бенз(а)антрацен, которые связаны с антропогенным загрязнением береговой линии, где в летний период отдыхают люди, разжигают костры. Полученные результаты свидетельствуют, что уровень содержания ПАУ в озерах Мальцево и Круглое не превышает ПДК по контролируемым соединениям и находится примерно на том же уровне, что и для оз. Байкал.

Для оценки экологического состояния исследуемых объектов, в том числе для возможности определения антропогенного загрязнения [13], необходимо изучение катионно-анионного состава природных вод и донных отложений. Методом капиллярного электрофореза определен ионный состав воды и ДО озер Круглое и Мальцево, включающий основные катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ .

Повышенное содержание соединений азота и фосфора в водных объектах указывает на загрязнения промышленными и бытовыми сточными водами [14]. На территориях, подверженных высокой хозяйственной деятельности человека, содержание  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  часто превышает значения ПДК. В работе [15] было показано, что химический состав вод малых озер, расположенных на территориях нефтедобывающих районов, отличается повышенным содержанием  $\text{NH}_4^+$  до  $1,432 \text{ мг/дм}^3$  и содержанием  $\text{PO}_4^{3-}$  до  $0,417 \text{ мг/дм}^3$ . Из табл. 1 следует, что концентрации  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  в озерах Круглое и Мальцево не превышает нормы предельно допустимых концентраций, что говорит об отсутствии различных загрязняющих стоков. Содержание всех определенных катионов и анионов не превышает ПДК согласно СанПиН 1.2.3685–21. Результаты исследования указывают на удовлетворительное качество природных вод, все показатели находятся в пределах нормы.

Таблица 1

Катионно-анионный состав поверхностных вод и донных отложений озер Мальцево и Круглое

Объект	Вода				Донные отложения				ПДК мг/л*
	оз. Мальцево		оз. Круглое		оз. Мальцево		оз. Круглое		
Точка отбора	2021	2023	2021	2023	2021	2023	2021	2023	
Ионы	Катионы ( $C \pm \Delta$ ), мг/л				Катионы ( $C \pm \Delta$ ), мг/лг				
$\text{NH}_4^+$	$0,05 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,04$	$2,41 \pm 0,39$	$2,44 \pm 0,16$	$0,47 \pm 0,08$	$0,46 \pm 0,08$	2,0
$\text{K}^+$	$2,23 \pm 0,31$	$2,27 \pm 0,32$	$1,81 \pm 0,36$	$1,86 \pm 0,38$	$4,15 \pm 0,66$	$4,15 \pm 0,66$	$3,00 \pm 0,48$	$3,05 \pm 0,48$	200,0
$\text{Na}^+$	$0,99 \pm 0,20$	$1,04 \pm 0,22$	$2,47 \pm 0,35$	$2,49 \pm 0,36$	$4,96 \pm 0,79$	$5,07 \pm 0,80$	$15,07 \pm 2,4$	$16,83 \pm 2,89$	
$\text{Mg}^{2+}$	$0,96 \pm 0,19$	$0,94 \pm 0,19$	$1,02 \pm 0,14$	$0,94 \pm 0,13$	$1,35 \pm 0,22$	$1,38 \pm 0,22$	$5,14 \pm 0,82$	$5,52 \pm 0,84$	50
$\text{Ca}^{2+}$	$2,66 \pm 0,37$	$2,99 \pm 0,42$	$3,43 \pm 0,48$	$3,51 \pm 0,49$	$7,02 \pm 1,12$	$7,52 \pm 1,32$	$12,86 \pm 2,06$	$13,35 \pm 2,79$	180

Окончание табл. 1

Объект	Вода				Донные отложения				ПДК мг/л*
	оз. Мальцево		оз. Круглое		оз. Мальцево		оз. Круглое		
	Анионы ( $C \pm \Delta$ ), мг/л				Анионы ( $C \pm \Delta$ ), мг/л				
$Cl^-$	0,74 ± 0,18	0,76 ± 0,18	2,67 ± 0,64	2,69 ± 0,65	1,3 ± 0,31	1,46 ± 0,38	1,63 ± 0,4	1,78 ± 0,5	350,0
$NO_2^-$	< 0,004	0,006	< 0,2	< 0,22	0,30 ± 0,07	0,36 ± 0,08	0,37 ± 0,07	0,42 ± 0,10	3,0
$SO_4^{2-}$	1,6 ± 0,46	1,67 ± 0,46	2,67 ± 0,65	2,94 ± 0,68	2,49 ± 0,60	2,55 ± 0,67	2,35 ± 0,60	2,41 ± 0,62	500,0
$NO_3^-$	< 0,004	< 0,004	< 0,2	< 0,2	< 0,004	< 0,004	0,54 ± 0,08	0,49 ± 0,07	45,0
$F^-$	< 0,1	< 0,12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,5
$PO_4^{3-}$	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,12	0,17	0,16	0,13	3,5

*Примечания.*  $C \pm \Delta$  – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95;  
\* – значения ПДК для вод централизованного водоснабжения.

Донные отложения являются наиболее консервативным компонентом природных водных объектов и содержат информацию о загрязненности и особенностях водосборного бассейна, поэтому они могут выступать в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения.

Для оценки техногенной трансформации потоков тяжелых металлов проведен рентгенофлуоресцентный анализ донных отложений. В табл. 2 представлены данные по содержанию тяжелых металлов в изучаемых образцах.

Таблица 2

**Содержание тяжелых металлов ( $C \pm \Delta$ , мг/кг) в донных отложениях озер Мальцево и Круглое**

ТМ	оз. Мальцево		оз. Круглое		ПДК, мг/кг валовое
	2021	2023	2021	2023	
V	102,1 ± 10,2	100,4 ± 9,95	92,3 ± 9,2	95,3 ± 9,17	150
Ni	31,6 ± 4,7	32,7 ± 4,9	79,1 ± 11,9	82,8 ± 12,2	80
Cr	376,6 ± 18,8	372,6 ± 18,8	139,2 ± 6,9	136,8 ± 6,01	не уст.
Mn	1 270,4 ± 63,5	1 279,3 ± 63,85	715,2 ± 35,8	714,9 ± 35,2	1 500
Cu	31,5 ± 1,6	32,2 ± 1,7	11,7 ± 0,6	11,3 ± 0,59	132
Zn	82,6 ± 12,4	86,5 ± 14,7	169,9 ± 25,4	1 71,2 ± 25,96	220
Cd	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	2
Pb	26,2 ± 2,6	26,9 ± 3,1	17,7 ± 1,8	17,2 ± 1,8	32
ΣТМ	1 921,4	1 935,9	1 195,6	1 230,1	

*Примечание.*  $C \pm \Delta$  – доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95.

Большинство исследователей, занимающихся изучением ТМ в природных объектах [16], в первую очередь акцентируют свое внимание на изучении таких элементов, как V, Ni, Cr, Mn, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb. Такое внимание к этим металлам связано с тем, что они могут накапливаться в природных объектах и проявлять токсические свойства [17]. Также в этой работе показана

взаимосвязь между изменением рН и возможностью перехода тяжелых металлов из растворенной формы в адсорбированную. Значение рН в исследованных образцах поверхностных вод озер Мальцево и Круглое находится в диапазоне 6,8–7,2.

Из табл. 2 видно, что валовое содержание определенных тяжелых металлов в образцах донных отложений озер Мальцево и Круглое не превышает значений ПДК, установленных СанПин 1.2.3685–21. За истекшие два года их содержание в ДО изменилось незначительно с тенденцией к увеличению, таким образом, подтверждая тезис, что ДО являются надежным источником информации о процессах, происходящих в природных системах.

Для оценки степени загрязнения рассматривались озера России и мира с различным содержанием ТМ. К чистым озерам относится неглубокое оз. Радужное (природный парк «Ергаки») в котором содержание ТМ составляет: Ni – 20,8 мг/кг, Zn – 104,4 мг/кг, Mn – 160 мг/кг [18]. В озерах, расположенных в непосредственной близости от промышленных производств, содержание ТМ может достигать высоких значений: Cd – 4,2 мг/кг (оз. Яково, Томская обл.), Pb – 3 345 мг/кг (оз. Большие Ракиты, Алтайский край) [16]. В работе [19] приведено содержание ТМ в озерах, расположенных на территориях Камеруна, Турции, Танзании, Китая. Эти образцы характеризуются широким содержанием ТМ: Pb – 5,83–91,3 мг/кг, Zn – 53,24–123,0 мг/кг, Cd – 0,08–3,53 мг/кг, – которое зависит от условий осадконакопления (рН, количество взвешенных веществ, антропогенная нагрузка и т.д.).

Полученные нами результаты можно сопоставить со значениями содержания данных металлов в оз. Байкал и других различных экосистемах [20]. Они свидетельствуют, что содержание Cu, Zn, Cd, Pb находится на уровне фонового и умеренного загрязнения [18] и не оказывает значительного влияния на биоту. Выявлено повышенное содержание Cr, причины этого на данном этапе исследования не установлены.

Природные водоемы представляют собой сложную экосистему, поэтому оценка их состояния включает не только определение химических показателей (содержание ионов, ТМ, ПАУ и т.д.), но и учет биологических характеристик. Контроль за качеством поверхностных вод по гидробиологическим показателям предусматривает изучение фотосинтеза фитопланктона и деструкции органического вещества, определение отношения интенсивности фотосинтеза к деструкции органического вещества, содержания хлорофилла [2]. В работе [21] показано, что распределение пигментов неоднородно и зависит не только от качества вод, но и от свойств донных отложений. Для морских прибрежных зон с высоким содержанием песка суммарное содержание пигментов незначительно и может достигать до 4,9 мкг/г, в то время как для илов содержание Хла + Ф составляет 9,1–19,5 мкг/г (Ф – это феофитин, Ph). Для песчаных донных отложений пресных водохранилищ суммарное содержание Хла + Ф может составлять 0,1–5,5 мкг/г [2].

В рамках нашей работы в донных отложениях было определено содержание природных пигментов: хлорофилла «а», «b», «с», каротиноидов. Результаты представлены на рис. 3.

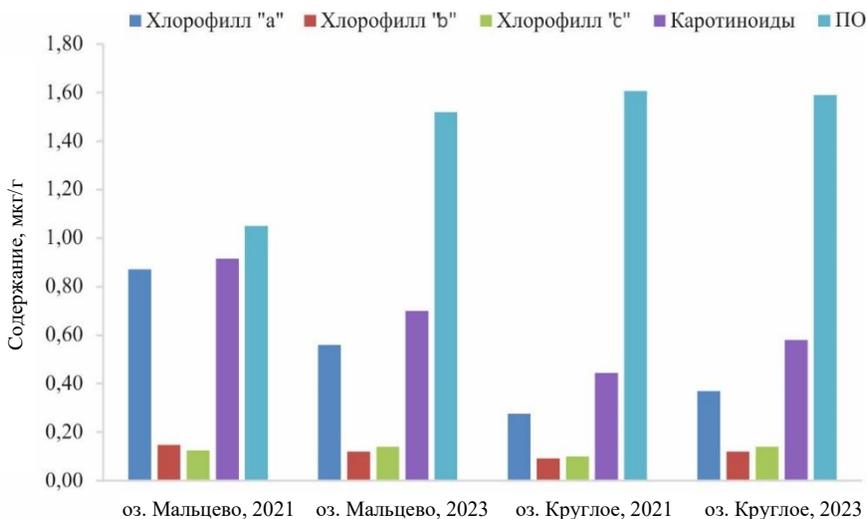


Рис. 3. Содержание фитопигментов в донных отложениях озер Томского района

Суммарное содержание хлорофиллов колебалось от 0,5 до 1,14 мкг/г, содержание каротиноидов не превышало 0,9 мкг/г. Такие низкие концентрации пигментов могут быть связаны с гранулометрическим составом ДО, представленных песчаником с размером фракций 0,5–0,25 мм, а также особенностями гидродинамики в прибрежной зоне. Содержание хлорофиллов в донных осадках неоднородно, трофическое состояние изученных озер может оцениваться как мезотрофное [22].

Содержание хлорофилла «а» может отражать состояние автохтонного органического вещества. Этот пигмент в первую очередь подвергается микробиологической и физико-химической деградации, что приводит к накоплению более устойчивых каротиноидов. Для оценки уровня функциональной активности фитоценоза используют пигментное отношение (ПО), которое представляет собой отношение суммы концентраций общих каротиноидов к концентрации хлорофилла «а» [23]. При оптимальном состоянии водорослевой системы значение ПО обычно не превышает 2–5 [24]. Необходимо учитывать, что сезонность влияет на величину ПО. Для мезотрофных водоемов характерно преобладание каротиноидов над зелеными пигментами. Для изученных нами озер данное условие выполняется: значение не превысило 2, что указывает на нормальное функционирование водорослевых сообществ.

## Выводы

Проведенное исследование показало, что поверхностные воды озер содержат незначительные количества ПАУ, большая часть которых приходится на 2- и 3-членные циклы. Поверхностный слой ДО, состоящий из мелкого песчаника, характеризуется низким суммарным содержанием ПАУ

до 49,05 нг/г в 2021 г. и 51,85 нг/г в 2023 г., представленными 5- и 6-членными структурами, поступление которых связано с антропогенной деятельностью человека и носит пирогенный характер.

Данные по катионно-анионному составу и содержанию ТМ в изучаемых объектах находятся в пределах нормы и не превышают ПДК.

Природные пигменты, определенные в ДО, позволяют охарактеризовать гидробиологическое состояние озер как удовлетворительное и указывают на нормальное функционирование водорослевых сообществ.

По принятым в настоящее время градациям озера относятся к умеренно загрязненным. Проведенные исследования показали, что антропогенная нагрузка не оказала значительного влияния на текущее экологическое состояние озер Мальцево и Круглое, в период с 2021 по 2023 г. процессы саморегуляции данных водоемов были эффективными.

Полученные результаты носят промежуточный характер для оценки экологического состояния малых озер. Для дальнейшей разработки мероприятий по комплексному мониторингу малых водоемов требуется более детальное изучение донных отложений, являющихся информативным источником о загрязнении.

#### Список источников

1. Петин А.Н., Лебедева М.Г., Крымская О.В. Анализ и оценка качества поверхностных вод : учеб. пособие. Белгород : БелГУ, 2006. 252 с.
2. Беляева П.Г., Минева Н.М., Сигарева Л.Е. и др. Содержание растительных пигментов в воде и донных отложениях водохранилищ р. Камы // Труды Института биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина. 2018. Вып. 81 (84). С. 97–104.
3. Семенов М.Ю., Зимник Е.А. Исследование взаимосвязи содержаний органических и минеральных компонентов в водах притоков озера Байкал // География и природные ресурсы. 2011. № 4. С. 61–68.
4. Тахтева В.В., Хадеева Е.Р., Еропова И.О. и др. О химическом составе воды в малых притоках и прибрежной зоне озера Байкал в период экологического кризиса // Водные ресурсы. 2020. № 47 (3). С. 291–301.
5. Белкина Н.А., Субетто Н.А., Ефременко Н.А. и др. Химический состав донных отложений северной части Ладожского озера как показатель многолетней изменчивости экосистемы водоема // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 9. С. 53–61.
6. Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Сапрыкина Я.В., Марусин К.В. Основные гидролого-морфометрические и гидрохимические характеристики оз. Чаны // Сибирский экологический журнал. 2002. № 2. С. 183–192.
7. Сигарева Л.Е. Хлорофилл в донных отложениях волжских водоемов. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2012. 217 с.
8. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Санни С. и др. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов С.-Петербурга // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2015. № 7 (4). С. 98–109.
9. Халиков И.С., Лукьянова Н.Н. Содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях озера Байкал по результатам мониторинга в 2017–2018 гг. // Международный научно-исследовательский журнал. 2020. № 6-2 (96). С. 69–73.
10. Горшков А.Г., Маринайте И.И., Земская Т.И., Ходжер Т.В. Современный уровень нефтепродуктов в воде оз. Байкал и его притоков // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 18. С. 711–718.

11. Qiao M., Wang C., Huang S., Wang D., Wang Z. Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China // *Environ. Int.* 2006. Vol. 32. P. 28–33.
12. Guocheng Hu, Xiaojun Luo, Fengchao Li, Jiayin Dai. Concentrations, sources profiles and potential risk // *Journal of Environmental Sciences*. 2010. Vol. 22 (2). P. 176–183.
13. Сагдеев М.А., Чигринова Н.А., Сальникова В.И. Определение содержания катионов и анионов в питьевой воде методом капиллярного электрофореза // *Современные научные исследования и инновации*. 2017. № 3 (71). С. 36–39.
14. Неверова-Дзиопак Е. Оценка трофического состояния поверхностных вод. СПб. : СПбГАСУ, 2020. 176 с.
15. Агбалян Е.В., Шинкарук Е.В. Химический состав вод малых озер нефтегазодобывающих районов Севера Западной Сибири // *Успехи современного естествознания*. 2019. № 7. С. 45–51.
16. Страховенко В.Д. Геохимия донных отложений малых континентальных озер Сибири : автореф. ... д-ра геол.-минер. наук, 2011. 33 с.
17. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода–взвешенное вещество–донные отложения речных экосистем : анализ. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. Новосибирск, 2001. 58 с. (Сер. Экология; вып. 62).
18. Анищенко О.В., Глущенко Л.А., Дубовская О.П., Зуев И.В., Агеев А.В., Иванова Е.А. Морфологическая характеристика и содержание металлов в воде и донных отложениях горных озер природного парка «Ергаки» (Западный Саян) // *Водные ресурсы*. 2015. Т. 42, № 5. С. 522–535.
19. Akono D.F., Assomo Ph.S., Atangana J.N., Nkongho A.E., Belinga C.B., Ekomane E. Assessment of traces metals in sediment from Ebolowa Municipal Lake basin (central-africa): potential risk and provenance // *Hellyon*. 2022. Vol. 8. P. 543–556.
20. Янчук М.С. Экологическая оценка состояния прибрежных вод и донных отложений озера Байкал и его притоков (западное побережье) // *Известия Иркутского государственного университета. Сер. Науки о Земле*. 2021. № 37. С. 103–114.
21. Коренева Т.Г., Сигарева Л.Е. Пигменты в донных отложениях зал. Анива (Охотское море) // *Геосистемы переходных зон*. 2022. № 6 (1). С. 60–73.
22. Минеева Н.М. Растительные пигменты в воде волжских водохранилищ. М. : Наука, 2004. 156 с.
23. Смольская О.С., Жукова А.А., Люля А.С. Пигментные и физико-химические характеристики донных отложений озер Нарочь и Мястро // *Журнал Белорусского государственного университета. Биология*. 2018. № 2. С. 65–77.
24. Фишер Н.К., Гаретова Л.А., Левшина С.И. Состав и распределение органического вещества в донных отложениях нижнего течения р. Тумнин // *Региональные проблемы*. 2019. № 22 (2). С. 48–54.

## References

1. Petin A.N.; Lebedeva M.G.; Krymskaya O.V. *Analysis and assessment of surface water quality. A study guide*. BelSU: Belgorod, 2006. 252 p.
2. Belyaeva P.G.; Mineeva N.M.; Sigareva L.E. et al. The content of plant pigments in the water and bottom sediments of the reservoirs of the Kama River. *Proceedings of the IBVV RAS*, 2018, issue 81(84), pp. 97-104
3. Semenov M.Yu.; Zimnik E.A. Investigation of the relationship between the contents of organic and mineral components in the waters of tributaries of Lake Baikal. *Geography and natural resources*. 2011, 4, 61-68.
4. Takhteeva V.V.; Khadeeva E.R.; Eropova I.O. et al. On the chemical composition of water in small tributaries and the coastal zone of Lake Baikal during the ecological crisis. *Water resources*. 2020, 47, 3, 291–301.

5. Belkina N.A.; Subetto N.A.; Efremenko N.A. et al. The chemical composition of bottom sediments of the northern part of Lake Ladoga as an indicator of the long-term variability of the ecosystem of the reservoir. *Proceedings of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, 9, 53-61.
6. Savkin V.M.; Dvurechenskaya S.Ya.; Saprykina Ya.V.; Marusin K.V. Basic hydro-morphometric and hydrochemical characteristics of the lake Chany. *Sib. Ecol. Journal*. 2002, 2, 183-192.
7. Sigareva L.E. *Chlorophyll in bottom sediments of Volga reservoirs*. Moscow: Comrade scientific publishing House of the KMC. 2012, 217.
8. Guardians A.Yu.; Mitrofanova E.S.; Sunny S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of rivers and canals of St. Petersburg. *Vestnik SPb. University*. 2015, 7 (4), 98-109.
9. Khalikov I.S.; Lukyanova N.N. The content of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of Lake Baikal according to the results of monitoring in 2017-2018. *International Scientific Research Journal*. 2020, 6-2 (96), 69-73.
10. Gorshkov A.G.; Marinaite I.I.; Zemskaya T.I.; Hodger T.V. The current level of petroleum products in the lake water. Baikal and its tributaries. *Chemistry for Sustainable Development*. 2010, 18, 711-718.
11. Qiao M.; Wang C.; Huang S.; Wang D.; Wang Z. Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Baiyangdian Lake, North China. *Environ. Int.* 2006, 32, 28-33.
12. Guocheng Hu; Xiaojun Luo; Fengchao Li; Jiayin Dai Concentrations, sources profiles and potential risk. *Journal of Environmental Sciences*. 22 (2), 2010, 176-183
13. Sagdeev M.A.; Chigrineva N.A.; Salnikova V.I. Determination of the content of cations and anions in drinking water by capillary electrophoresis. *Modern Scientific Research and Innovation*. 2017, 3 (71), 36-39.
14. Neverova-Dziopak, E. *Assessment of the trophic state of surface waters*. SPbGASU. St. Petersburg, 2020, ss. 176.
15. Agbalyan E.V.; Shinkaruk E.V. Chemical composition of waters of small lakes of oil and gas producing regions of the North of Western Siberia. *The Successes of Modern Natural Science*. 2019, 7, 45-51.
16. Strakhovenko V.D. *Geochemistry of bottom sediments of small continental lakes of Siberia*. The author is a candidate for the degree of Dr. Geol-miner.Sciences, 2011.
17. Papina T.S. *Transport and distribution features of heavy metals in the series: water - suspended matter - bottom sediments of river ecosystems. The analyte. review / GPNTB SB RAS; IVEP SB RAS. Novosibirsk, (Ser. Ecology. Issue 62).*2001, ss. 58.
18. Anishchenko O.V.; Glushchenko L.A.; Dubovskaya O.P.; Zuev I.V.; Ageev A.V.; Ivanova E.A. Morphological characteristics and metal content in water and bottom sediments of mountain lakes of the Yergaki Natural Park (Western Sayan). *Water Resources*, 2015, volume 42, 5, 522-535.
19. Akono D.F.; Assomo Ph.S.; Atangana J.N.; Nkongho A.E.; Belinga C.B.; Ekomane E. Assessment of traces metals in sediment from Ebolowa Municipal Lake basin (central-africa): potential risk and provenance. *Hellyon*, 8, 2022, 543-556.
20. Yanchuk M.S. Ecological assessment of the state of coastal waters and bottom sediments of Lake Baikal and its tributaries (west coast). *Proceedings of Irkutsk State University: Series "Earth Sciences"*, 2021, 37, 103-114.
21. Koreneva T.G.; Sigareva L.E. Pigments in bottom sediments hall. Aniva (Sea of Okhotsk). *Geosystems of transition zones*, 2022, 6(1), 193.
22. Mineeva N.M. *Plant pigments in the water of the Volga reservoirs*. Moscow: Nauka. 2004, pp. 156.
23. Smolskaya O.S.; Zhukova A.A.; Lyulya A.S. Pigment and physico-chemical characteristics of bottom sediments of lakes Naroch and Myastro. *Journal White Russian State University. Biology*. 2018, 2, 65-77.

24. Fisher N.K.; Garetova L.A.; Levshina S.I. Composition and distribution of organic matter in bottom sediments of the lower reaches of the Tumnin River. *Regional Problems*. 2019, 22,2, 48-54.

***Сведения об авторах:***

**Король Ирина Степановна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией физико-химических исследований кернов и пластовых флюидов Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: irinakorol@yandex.ru

**Чуйкина Дарья Ивановна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований кернов и пластовых флюидов Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: dichuikina@mail.ru

**Мухорткина Наталья Андреевна** – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований кернов и пластовых флюидов Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: mukhortinana@ipgg.sbras.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Korol Irina S.** – PhD, Head of Laboratory Physic-Chemical Studies of Cores and Reservoir Fluids of the Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk Department (Tomsk, Russia). E-mail: irinakorol@yandex.ru

**Chuikina Daria I.** – PhD, Researcher Laboratories of Physic-Chemical Studies of Cores and Reservoir Fluids of the Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk Department (Tomsk, Russia). E-mail: dichuikina@mail.ru

**Mukhortina Natalia A.** – Researcher Laboratories of Physic-Chemical Studies of Cores and Reservoir Fluids of the Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk Department (Tomsk, Russia). E-mail: mukhortinana@ipgg.sbras.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 16.04.2024; принята к публикации 16.08.2024  
The article was submitted 16.04.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 667.621:667.636.24

doi: 10.17223/24135542/34/6

## **Изготовление цветных керамических изделий методом шликерного литья и однократным обжигом**

**Галина Николаевна Папулова**

*Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,  
Москва, Россия, papulova\_galina@mail.ru*

**Аннотация.** Разработаны составы цветных керамических шликеров на основе фарфоровой и фаянсовой масс и технология их применения. Использование в составах шликеров таких красящих минеральных добавок, как оксиды цветных металлов, керамические пигменты, водные окрашенные растворы серноокислых и азотнокислых солей металлов, и наполнителей типа глинозем или диатомит в большом количестве не изменяет цвет покрытия, но улучшает блеск и разлив глазури после обжига изделий, что экономически выгодно. Повышение агрегативной устойчивости шликеров обеспечивается предварительным совместным обжигом с глиноземом и каолином таких пигментов, как пинковый, розовый и сиреневый, при высокой температуре и последующим добавлением в керамический шликер.

**Ключевые слова:** глина, керамические массы, шликерное литье, ангобирование, адгезия, текучесть, однократный обжиг

**Для цитирования:** Папулова Г.Н. Изготовление цветных керамических изделий методом шликерного литья и однократным обжигом // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 70–78. doi: 10.17223/24135542/34/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/6

## **Production of colored ceramic products by slip casting and single firing**

**Galina N. Papulova**

*Moscow State Technology University “STANKIN”, Moscow, Russia, papulova\_galina@mail.ru*

**Abstract.** There is tendency to use aluminosilicate materials of various color scheme. There are clay, faience and porcelain masses for preparing of the different goods by forming or slip casting. There is also the method of engobing. The physico-chemical characteristics of ceramic masses are plasticity, sinterability, fire resistance, humidity and fluidity. The slip casting has increased fluidity but it needs in deflocculants. It could be assumed that the application of colored angobes improves adhesion and coating décor.

**Keywords:** clay, ceramic masses, slip casting, engobing, adhesion, fluidity, single firing

**For citation:** Papulova, G.N. Production of colored ceramic products by slip casting and single firing. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 70–78. doi: 10.17223/24135542/34/6

## Введение

Керамика – распространенный вид строительных и декоративных материалов (кирпич, черепица, облицовочные плитки, изразцы, плитки для полов, архитектурные детали). Глазурование – покрытие керамических изделий глазурью для улучшения эстетических свойств и повышения декоративных качеств. Глазурь для керамики придает ей прочность и долговечность. Проведены исследования и получены цветные пигментированные нефритованные бессвинцовые боросодержащие глазурные композиции (шликеры) на основе различных минеральных добавок и некоторых органических веществ [1, 2].

Известно о применении фаянсовой и фарфоровой керамических масс на основе глины, каолина, кварцевого песка для изготовления изделий методами формования или шликерного литья. Шликер – это жидкая масса для литья керамических изделий с добавлением дефлокулянтов, обладающая текучестью. Показаны свойства шликеров, приготовленных из порошковых масс, производимых предприятием «Керамические массы Донбасса» [3]. Применение традиционных разжижителей шликера добавками фирмы Zschimmer & Schwarz позволяет упростить корректировку свойств шликера без увеличения себестоимости продукции; известно также применение в ООО «Изразцовые печи» (Кимры) и фирмах по выпуску изделий художественной керамики (Москва) цветных шликеров с использованием метода литья.

Показано, что реологические свойства и агрегативная устойчивость керамических шликеров с учетом стабилизации суспензии под действием электролитов, таких как  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,8\text{SiO}_2$ , УЩР [4], определяют как их технологические свойства (подвижность, скорость набора отливки, заполняемость гипсовых форм), так и физико-механические свойства готового изделия (пористость, прочность, влагонепроницаемость и др.). В технике декорирования керамических изделий применяют также ангобирование с использованием менее текучих масс. Можно было полагать, что нанесение цветных ангобов на поверхность сырого отлитого изделия благоприятно с точки зрения не только адгезии, но и улучшения декоративных характеристик покрытий. Об электроповерхностных свойствах глиняных суспензий и керамических шликеров известно из работы [5].

Экономическая целесообразность и более высокие эстетические требования привели к настоящим исследованиям. В данной работе рассмотрены технологии приготовления синих и голубых шликеров на основе фаянсовой и фарфоровой масс, технология изготовления изделий на основе шликерного литья с последующим ангобированием, технология приготовления синих, голубых, зеленых и коричневых шликеров на основе фаянсовой массы.

### Объекты и методы исследования

Для разработки состава цветных керамических шликеров были использованы фарфоровые и фаянсовые шликеры с определенной влажностью керамических масс, а также различные красящие минеральные добавки и минеральные наполнители:

1) для фаянсового шликера, состав, мас. %: фаянсовая масса – 93,4 (с влажностью 37,8 мас. %); кварцевая суспензия – 6,0; электролиты: жидкое стекло – 0,4 (уд. вес – 1,0); сода кальцинированная – 0,2;

2) для полуфарфорового шликера – влажность полуфарфоровой массы от 32,7 до 33,0 мас. %;

3) для фарфорового шликера – влажность фарфоровой массы от 42,0 до 48,0 мас. %;

4) синий керамический пигмент (сплав оксидов  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или алюминат кобальта(II)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ );

5) голубой керамический пигмент (сплав оксидов  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 40 мас. % фаянсовой глазури);

6) зеленый керамический пигмент (сплав оксидов  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 25 мас. % фаянсовой глазури);

7) коричневый керамический пигмент (сплав оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 25 мас. % фаянсовой глазури);

8) бледно-голубой пигмент (0,3 мас. % кобальтовый пигмент + 0,8 мас. % глинозема с 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца  $\text{MnSO}_4$ );

9) металлический пигмент (черный) (2,5 мас. %  $\text{CuO}$  + 0,8 мас. % глинозема с 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца  $\text{MnSO}_4$ );

10) телесный красивый (5 мас. % розовый керамический пигмент + 0,8 мас. % глинозема с 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца  $\text{MnSO}_4$ );

11) телесный (7 мас. % сиреневый керамический пигмент + 0,8 мас. % глинозема с 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца  $\text{MnSO}_4$ );

12) бледно-зеленый керамический пигмент (0,6 мас. % зеленый керамический пигмент + 3,0 мас. % глинозема);

13) зеленый пигмент (0,6 мас. % зеленый керамический пигмент + 3,0 мас. % диатомита);

14) светло-коричневый пигмент (1,17 мас. % темно-коричневый пигмент + 7,02 мас. % глинозема);

15) коричневый пигмент (1,17 мас. % темно-коричневый пигмент + 7,02 мас. % диатомита).

Сухое вещество во влажной керамической массе определяется пикнометрическим методом [8, 9]. При определении качества глазурного покрытия обожженных литых изделий был использован органолептический метод.

Качество готовой глазури проверяли по показателям ГОСТ 4.69–81 и ГОСТ 28390–89. Определяли блеск, чистоту поверхности и проводили огневую пробу.

*Цели исследования:*

1. Модификация поверхности необожженного изделия ангобами с добавками в них олигомеров типа смолы КФ-Ж или ПВС для улучшения ее поверхностной структуры и механических свойств.

2. Использование глинозема  $Al_2O_3$  в качестве стабилизатора шликерной суспензии.

3. Приготовление зеленых и коричневых фаянсовых керамических шликеров с присутствием диатомита (кизельгура, высокодисперсного  $SiO_2$ ) и глинозема.

4. Приготовление фаянсовых цветных шликеров на основе смеси различных пигментов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– разработать технологию приготовления различных по составу цветных керамических шликеров с помощью красящих минеральных добавок: оксида кобальта, оксида меди, розового и сиреневого керамических пигментов, кобальтосодержащего пигмента, зеленого и коричневого керамических пигментов, смеси 45%-ного водного раствора сернокислого марганца и глинозема, окрашенных водных растворов минеральных солей.

Для приготовления синих и голубых шликеров вводили порошок оксида кобальта и подглазурные красители-растворы в фаянсовые, полуфарфоровые и фарфоровые керамические массы определенной влажности с добавлением электролитов; отливали в гипсовых формах изделия, обжигали после подсушивания, глазуровали с последующим обжигом.

Влажность керамических масс:

а) *фаянсовая масса* (влажность фаянсовой массы 37,8 мас. %). Состав фаянсового шликера, мас. %: фаянсовая масса – 93,4; кварцевая суспензия – 6,0; электролиты: жидкое стекло – 0,4 (уд. вес – 1,0); сода кальцинированная – 0,2.

б) *полуфарфоровая масса* (влажность полуфарфоровой массы от 32,7 до 33,0 мас. %).

в) *фарфоровая масса* (влажность фарфоровой массы от 42,0 до 48,0 мас. %).

Для приготовления цветных шликеров на основе фарфоровых масс (с последующим однократным обжигом) получали: голубой шликер путем введения голубого керамического пигмента в полуфарфоровую массу влажностью 33,0 мас. % (в количестве от 0,01 до 0,5 мас. % (на сухое вещество)) и синий шликер путем введения 3%-ного водного раствора азотнокислого кобальта  $Co(NO_3)_2$  в фарфоровую массу с влажностью 48 мас. % (в количестве на 500 г влажной массы – 50 мл 3%-ного водного раствора  $Co(NO_3)_2$  без керамического пигмента; готовили синий шликер путем введения синего керамического пигмента в фарфоровую массу.

Для приготовления синего шликера также добавляли синий керамический пигмент в фаянсовую массу в количестве от 0,5 до 1,0 мас. %. (на сухое вещество).

**Технология изготовления изделий на основе шликерного литья с последующим ангобированием**

Из каждого приготовленного цветного шликера изготовили изделие горчичницы методом литья. На поверхность каждой из них кистью наносили влажные фаянсовую массу, фарфоровую массу, фаянсовую массу со смолой КФ-Ж, фарфоровую массу со смолой КФ-Ж. Подсушивали в сушильном шкафу при 100°C. Впоследствии наносили на изделие водный раствор фаянсовой глазури методом окунания. Произвели однократный обжиг при 1 250°C. Качество покрытия хорошее.

**Приготовление розовых шликеров** (с последующим ангобированием) из фаянсовой и фарфоровой масс

*Первый способ.* Розовый пигмент добавили в фаянсовый шликер (влажность 42 мас. %) в количестве 0,5 мас. %. Нанесли на поверхность кистью влажную фарфоровую массу. После подсушивания отлитых изделий в шкафу при 100°C нанесли на поверхность водный раствор фаянсовой глазури и обожгли изделие *однократно* при 1 250°C.

*Второй способ.* Добавили в готовый фарфоровый шликер (влажность 48 мас. %) водный раствор сернистого марганца и изготовили изделие методом литья (коагуляция системы). Результат: однородное глазурное покрытие с хорошим разливом глазури, цвет слабозеленый. В связи с потерей устойчивости системой можно полагать, что при добавлении в литьевой шликер водных растворов подглазурных красителей-растворов необходима корректировка влажности шликера и добавка антикоагулянтов.

**Технология приготовления различных цветных шликеров на основе фаянсовой массы**

Приготовление синих, голубых, зеленых и коричневых шликеров: в фаянсовые массы влажностью 37,8 мас. % добавляли керамические пигменты соответственно их различных химических систем и обжигали отлитые изделия. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Цвета и составы фаянсовых шликеров на основе керамических пигментов различных химических систем**

№ п/п	Цвет фаянсового шликера после обжига	Химический состав керамического пигмента	Количество пигмента в шликере, мас. % (в том числе допустимый интервал)
1	Синий	Сплав оксидов CoO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> или алюминат кобальта (II) CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,0–5,0 (2,5%)
2	Голубой	Сплав оксидов CoO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 40 мас. % фаянсовой глазури	0,01–0,5 (0,3%)
3	Зеленый	Сплав оксидов CoO, ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 25 мас % фаянсовой глазури	0,3–3,0 (1,8%)
4	Коричневый	Сплав оксидов Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с 25 мас % фаянсовой глазури	3,0–10,0 (7,0%)

## 2. Использование глинозема $Al_2O_3$ в качестве стабилизатора водной шликерной суспензии в технологии приготовления цветного фаянсового шликера влажностью 37,8 мас. % с пигментами (розовый, кобальтовый, сиреневый или оксид меди)

Брали пигмент в количестве 5 мас. % (к сухому веществу шликера), 0,8 мас. % измельченного глинозема и 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца  $MnSO_4$  из расчета 7 мас. % к сухому веществу шликера. Шликер не потерял устойчивости в присутствии стабилизатора глинозема (при добавлении одной соли марганца шликер коагулировал). После разбавления водой были отлиты изделия с быстрым набором и произведен обжиг; при совместном спекании пигментов с глиноземом и каолином и последующем добавлении в фаянсовый шликер с водным раствором соли марганца коагуляции не произошло. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Цвета и составы фаянсовых шликеров с керамическими пигментами различных цветов, глиноземом и раствором сернокислого марганца**

№ п/п	Цвет шликера	Состав шликера	Качество покрытия после обжига
1	Бледно-голубой	0,3 мас. % кобальтовый пигмент + 0,8 мас. % глинозема и 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца $MnSO_4$	Хороший блеск и разлив глазури
2	Металлический (черный)	2,5 мас. % $CuO$ + 0,8 мас. % глинозема и 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца $MnSO_4$	—
3	Телесный красивый	5 мас. % <i>розовый пигмент</i> + 0,8 мас. % глинозема и 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца $MnSO_4$	Хороший разлив и блеск глазури, разнотонность
4	Телесный	7 мас. % <i>сиреневый пигмент</i> + 0,8 мас. % глинозема и 20 мл 45%-ного водного раствора сернокислого марганца $MnSO_4$	Недостаточный блеск и разлив глазури, разнотонность

Из табл. 2 видно, что хорошие технологические свойства и цветность присущи составам 1 и 3, что соответствует эстетическим требованиям.

### **Приготовление зеленых и коричневых фаянсовых керамических шликеров с совместным присутствием диатомита (кизельгура) $SiO_2$ , глинозема и двукратным обжигом**

Основываясь на проведенных исследованиях и учитывая высокую дисперсность диатомита, изучали влияние таких минеральных добавок, как глинозем и диатомит, на технологические свойства шликера, а также на получение различных тонов и оттенков после обжига отлитых изделий.

Были взяты зеленый и темно-коричневый пигменты. Согласно поставленной цели уменьшили количество зеленого пигмента с 1,8 до 0,6 мас. %

в керамическом шликере (к сухому остатку) (см. табл. 1) при влажности 37,8 мас. % и добавили глинозем в количестве 3,0 мас. %. Такое же соотношение было в системе при использовании диатомита. Для темно-коричневого пигмента содержание его в керамическом шликере было уменьшено в 6 раз (см. табл. 1) – до 1,17 мас. %, и добавлен диатомит в количестве 7,02 мас. % (или глинозем при таком же соотношении).

Приготовили четыре состава цветных фаянсовых шликеров, которые заливали в формы с последующим хорошим набором, сливали через 2 ч, извлекали изделие, подсушивали на гипсовой доске при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при температуре от 80 до 90°C, обжигали при 1 250°C, наносили методом окунания фаянсовую глазурь без ПВС и с добавлением водного раствора ПВС. Обжигали при 1 140–1 160°C. Анализировали окрашивание фаянсового изделия после первого и второго обжигов. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Цвета и составы фаянсовых шликеров с керамическими пигментами зеленого и коричневого цветов, глиноземом, диатомитом и двукратным обжигом**

№ п/п	Цвет шликера после второго обжига	Состав	Качество покрытия
1	Бледно-зеленый	0,6 мас. % зеленый пигмент + 3,0 мас. % глинозема	Большое рассветление пигмента. Хороший блеск и разлив глазури
2	Зеленый	0,6 мас. % зеленый пигмент + 3,0 мас. % диатомита	Небольшое рассветление пигмента. Хороший блеск и разлив глазури
3	Светло-коричневый	1,17 мас. % темно-коричневый пигмент + 7,02 мас. % глинозема	Хороший разлив и блеск глазури, большое рассветление
4	Коричневый	1,17 мас. % темно-коричневый пигмент + 7,02 мас. % диатомита	Хороший разлив и блеск глазури, небольшое рассветление

Из анализа табл. 3 следует:

– добавление в керамические шликеры наполнителей типа глинозема или диатомита в большом количестве не изменяет цвет покрытия, блеск и разлив глазури (особенно в случае состава с диатомитом), но улучшает эти показатели в случае нанесения на пористое отлитое изделие водной суспензии фаянсовой глазури (с 5 мас. %-ным водным раствором ПВС в количестве 0,03 мас. % к сухому веществу ПВС).

– присутствие глинозема ослабляет цветовой тон.

Использование минеральных добавок является также экономически выгодным.

## **Приготовление фаянсовых цветных шликеров на основе смеси различных пигментов**

Необходимо было приготовить смеси пигментов и на их основе цветные керамические шликеры по описанной выше технологии, изготовить изделия из них, нанести методом окунания водную суспензию фаянсовой глазури (с добавлением в нее 5 мас. %-ного водного раствора ПВС). Обжиг двукратный.

Брали розовый, коричневый, кобальтовый, бирюзовый, зеленый, желтый и сиреневый пигменты. Влажность шликера 32,7 мас. %. Было приготовлено два цветных шликера:

1) в литьевой шликер добавили смесь трех пигментов – кобальтового, бирюзового, зеленого – в соотношении 0,3:5,0:1,0 в количестве 5 мас. % (по сухому остатку).

2) в литьевой шликер добавили смесь двух пигментов – коричневого и желтого – в соотношении 5:1 в количестве 5 мас. % (по сухому остатку).

*Технология приготовления.* Заливали в формы с последующим хорошим набором (сливали через 2 ч), извлекали изделие, подсушивали на гипсовой доске, а затем в сушильном шкафу при температуре от 80 до 90°C, обжигали при 1 250°C, наносили методом окунания фаянсовую глазурь с добавлением туда 5 мас. % водного раствора ПВС и обжигали при температуре от 1 140 до 1 160°C.

### **Выводы**

1. Применение в составах для ангобирования отлитых изделий на основе различных керамических масс аминформальдегидных смол дает хорошее качество покрытия и является экономически выгодным в связи с однократным высокотемпературным обжигом керамических изделий.

2. Согласно проведенным ранее исследованиям и полученным результатам [2] установлено, что добавлять водные растворы солей в фаянсовые керамические шликеры возможно только для получения розовых и сиреневых шликеров в присутствии глинозема (см. табл. 2, составы 1 и 3).

3. Добавление в керамические фаянсовые шликеры наполнителей типа глинозема или диатомита в большом количестве не изменяет цвет покрытия, улучшая блеск и разлив глазури после обжига изделий (особенно в случае состава с диатомитом), что экономически выгодно.

4. Для повышения агрегативной устойчивости шликеров рекомендуется предварительно производить совместный обжиг с глиноземом и каолином таких пигментов, как пинковый, розовый и сиреневый, при высокой температуре, а затем добавлять в керамический шликер.

### **Список источников**

1. Папулова Г.Н., Квасников М.Ю. Разработка цветных пигментированных бессвинцовых глазурей и улучшение дизайна керамической продукции // *Стекло и керамика*. 2021. № 3. С. 50–54.

2. Папулова Г.Н., Квасников М.Ю. Водорастворимые карбамидоформальдегидные олигомеры в красочной композиции для декорирования керамики с последующим однократным обжигом // *Стекло и керамика*. 2020. № 3. С. 43–46.
3. Пищ И.В., Климош Ю.А., Гапанович Е.И. Реологические свойства шликеров для производства санитарных керамических изделий // *Стекло и керамика*. 2006. № 8. С. 14–17.
4. Климош Ю.А., Левицкий И.А. Реологические свойства шликеров на основе полиминеральных глин с добавкой электролитов // *Стекло и керамика*. 2004. № 11. С. 19–22.
5. Николин В.А. Отделочные и санитарные изделия из наполненных керамических масс : дис. ... д-ра техн. наук. Самара, 2000. 261 с.

#### **References**

1. Papulova G.N., Kvasnikov M.Yu. Development of colored pigmented lead-free glazes and improvement of ceramic product design. *Glass and Ceramics*. 2021. No. 3. pp. 50-54.
2. Papulova G.N., Kvasnikov M.Yu. Water-soluble urea-formaldehyde oligomers in the coloring composition for decorating ceramics with subsequent single firing. *Glass and Ceramics*. 2020. No. 3. pp. 43-46.
3. Pishch I.V., Klimosh Yu.A., Hapanovich E.I. Rheological properties of slurry for the production of sanitary ceramic products. *Glass and Ceramics*. 2006. No. 8. pp. 14-17.
4. Klimosh Yu.A., Levitky I.A. Rheological properties of slurries based on polymineral clays with the addition of electrolytes. Belarusian State Technological University. *Glass and Ceramics*. 2004. No. 11. pp. 19-22.
5. Nikolin V.A. *Finishing and sanitary products made from filled ceramic masses*. PhD thesis, Samara, 2000.

#### **Сведения об авторе:**

**Папулова Галина Николаевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры композиционных материалов Московского государственного технологического университета «СТАНКИН» (Москва, Россия). E-mail: papulova\_galina@mail.ru

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.*

#### **Information about the author:**

**Papulova Galina N.** – PhD, Associate Professor, Department of Composite Materials, Moscow State Technological University “STANKIN” (Moscow, Russia). E-mail: papulova\_galina@mail.ru

*The author declares no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 30.04.2024; принята к публикации 16.08.2024*  
*The article was submitted 30.04.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 544.726

doi: 10.17223/24135542/34/7

## **Ионный обмен в системе: сульфокатионит DOWEX 50, водный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и пиридин-2-карбоновой кислоты**

**Генрих Наумович Альтшулер<sup>1</sup>, Владимир Николаевич Некрасов<sup>2</sup>,  
Ольга Генриховна Альтшулер<sup>3</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии  
Сибирского отделения РАН, Кемерово, Россия*

*<sup>3</sup> Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия*

*<sup>1</sup> altshulerh@gmail.com*

*<sup>2</sup> graybadwolf@gmail.com*

*<sup>3</sup> alt\_og@bk.ru*

**Аннотация.** Координационные соединения неорганических катионов с биологически активными веществами вызывают значительный интерес в связи с тем, что они обладают более выраженными фармакологическими свойствами, чем свободные лиганды. Иммуобилизация координационных соединений в ионитах облегчает задачу реализации заданной фармакокинетики, дает значительные перспективы в вопросах консервации и хранения биоактивных субстанций, позволяет осуществить направленную подачу активного компонента к очагу заболевания. Ранее изучена лигандная сорбция пиридин-3-карбоновой кислоты из ее водного раствора на катионит Dowex-50 в  $\text{Cu}(\text{II})$ -форме. Цель данной работы – показать возможность иммобилизации пиридин-2-карбоновой кислоты и меди(II) в сульфокатионите на стиролдивинилбензолной основе типа Dowex-50; исследовать равновесное распределение компонентов между сульфокатионитом Dowex-50 и водным раствором, содержащим пиридин-2-карбоновую кислоту и катионы меди(II); показать возможность предварительного расчета равновесного состава водного раствора смеси пиридин-2-карбоновой кислоты и соли меди для получения противоионного состава сульфокатионита Dowex-50, представляющего интерес для оптимизации технологических процессов получения инкапсулированных препаратов на основе пиридинкарбоновых кислот и неорганических катионов. Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиридин-2-карбоновой кислоты, нитрата меди и сульфокатионитом Dowex-50 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Значения pH равновесных растворов были выбраны в интервале 2,0–2,5, исходя из содержания компонентов в растворе, их способности участвовать в реакции катионного обмена. По итогам исследования сделан вывод, что в многокомпонентных гетерофазных системах, состоящих из сульфокатионита Dowex-50 и водных растворов пиридин-2-карбоновой кислоты и нитрата меди, протекают равновесные реакции комплексообразования и ионного обмена. Показано, что по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ ,  $[\text{CuL}]^+$  можно провести предрасчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита Dowex-50. Вероятно, сульфокатионит Dowex-50 может

быть предложен в качестве контейнера для получения лекарственных препаратов на основе пиридин-2-карбоновой кислоты и катионов меди(II).

**Ключевые слова:** сульфокатионит Dowex-50, пиридин-2-карбоновая кислота, медь(II), ионный обмен

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 121031500194-5).

**Для цитирования:** Альтшулер Г.Н., Некрасов В.Н., Альтшулер О.Г. Ионный обмен в системе: сульфокатионит DOWEX 50, водный раствор  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и пиридин-2-карбоновой кислоты // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 79–88. doi: 10.17223/24135542/34/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/7

## Ion exchange in the system: DOWEX 50 sulfocationite, aqueous solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and pyridine-2-carboxylic acid

Heinrich N. Altshuler<sup>1</sup>, Vladimir N. Nekrasov<sup>2</sup>, Olga H. Altshuler<sup>3</sup>

*<sup>1, 2, 3</sup> Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry  
of the Siberian Branch of RAS, Kemerovo, Russia*

*<sup>3</sup> Kemerovo State University, Kemerovo, Russia*

*<sup>1</sup> altshulerh@gmail.com*

*<sup>2</sup> graybadwolf@gmail.com*

*<sup>3</sup> alt\_og@bk.ru*

**Abstract.** Coordination compounds of inorganic cations with biologically active substances are of considerable interest due to the fact that they have more pronounced pharmacological properties than free ligands. Immobilization of coordination compounds in ion exchangers facilitates the implementation of specified pharmacokinetics, provides significant prospects in matters of conservation and storage of bioactive substances, and allows for targeted delivery of the active component to the site of the disease. Previously, the ligand sorption of pyridine-3-carboxylic acid from its aqueous solution onto the Dowex-50 cation exchanger in  $\text{Cu}(\text{II})$  form was studied. The goal of this work is to show the possibility of immobilizing pyridine-2-carboxylic acid and copper(II) in the Dowex-50 sulfonic cation exchanger on a styrene-divinylbenzene matrix, to study the equilibrium distribution of components between Dowex-50 sulfonic cation exchange resin and an aqueous solution containing pyridine-2-carboxylic acid and copper(II) cations. Show the possibility of preliminary calculation of the equilibrium composition of an aqueous solution of a mixture of pyridine-2-carboxylic acid and salt of copper to obtain the counterionic composition of the Dowex-50 sulfonic cation exchanger, which is of interest for optimizing technological processes of encapsulated preparations based on pyridinecarboxylic acids and inorganic cations production. The equilibrium distribution of components between aqueous solutions of pyridine-2-carboxylic acid, copper nitrate and Dowex-50 sulfonic cation exchanger was studied by the dynamic method at a temperature of 298 K. The working pH range of equilibrium solutions was selected in the range 2.0 – 2.5, based on the content of components in the solution and their ability participate in the cation exchange reaction. Based on the

results of the study, we came to the conclusion that in multicomponent heterophase systems consisting of Dowex-50 sulfonic cation exchanger and aqueous solutions of pyridine-2-carboxylic acid and copper nitrate, equilibrium reactions of complexation and ion exchange occur. It has been shown that using the selectivity coefficients of binary ion exchanges and the formation constants of  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ ,  $[\text{CuL}]^+$  complexes, it is possible to pre-calculate the equilibrium ionic compositions of the solution and the Dowex-50 sulfonic cation exchanger. Probably, Dowex-50 sulfonic cation exchanger can be proposed as a container of the drugs based on pyridine-2-carboxylic acid and copper(II) cations.

**Keywords:** Dowex-50 sulfonic cation exchanger, pyridine-2-carboxylic acid, copper(II), ion exchange

**Acknowledgments:** The work was carried out as part of the state assignment of the Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science of the Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. 121031500194-5).

**For citation:** Altshuler, H.N., Nekrasov, V.N., Altshuler, O.H. Ion exchange in the system: DOWEX 50 sulfocationite, aqueous solution of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and pyridine-2-carboxylic acid. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 79–88. doi: 10.17223/24135542/34/7

## Введение

Координационные соединения неорганических катионов с биологически активными веществами вызывают значительный интерес в связи с тем, что они зачастую обладают более выраженными фармакологическими свойствами, чем свободные лиганды. Особое внимание исследователей обращено на биологически активные соединения, в которых в качестве лигандов выступают пиридинкарбоновые кислоты в комплексах с неорганическими катионами серебра(I), никеля(II), железа(III) и меди(II). Имобилизация координационных соединений в ионитах облегчает задачу реализации заданной фармакокинетики, дает значительные перспективы в вопросах консервации и хранения биоактивных субстанций, позволяет осуществить направленную подачу активного компонента к очагу заболевания [1]. Ранее нами изучена лигандная сорбция пиридин-3-карбоновой кислоты из ее водного раствора на катионит Dowex-50 в  $\text{Cu}(\text{II})$ -форме [2]. Показано, что общее содержание  $\text{Cu}^{2+}$  и  $[\text{CuHL}]^{2+}$  в фазе катионита, приведенного в равновесное состояние с водным раствором пиридин-3-карбоновой кислоты в интервале pH 3,5–3,8, не изменяется [2]. Медь не покидает полимерную фазу при контакте с водным раствором, вероятно, в связи с высокой электроселективностью сульфокатионитов к двухзарядным катионам [3]. Большие коэффициенты распределения позволяют концентрировать пиридин-3-карбоновую кислоту и катионы  $\text{Cu}(\text{II})$  в сульфокатионите Dowex-50.

Цель данной работы – показать возможность имобилизации пиридин-2-карбоновой кислоты и меди(II) в сульфокатионите на стиролдивинилбензольной основе типа Dowex-50; исследовать равновесное распределение

компонентов между сульфокатионитом Dowex-50 и водным раствором, содержащим пиридин-2-карбоновую кислоту и катионы меди(II); показать возможность предварительного расчета равновесного состава водного раствора смеси пиридин-2-карбоновой кислоты и соли меди для получения противоионного состава сульфокатионита Dowex-50, представляющего интерес для оптимизации технологических процессов получения инкапсулированных препаратов на основе пиридинкарбоновых кислот и неорганических катионов.

## Методы

**Материалы.** Сульфокатионит Dowex 50W-X8 (44473 Supelco) – сульфированный сополимер стирола с 8% дивинилбензола – имеет гелевую структуру, содержит в виде ионогенных групп только  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы. Полная динамическая ионообменная емкость ионита составляла 5,0 мэкв на 1 г H-формы сухого полимера, или 2,0 моль однозарядных катионов на 1 л собственного объема фазы набухшего ионита. Пиридин-2-карбоновая кислота (ПАО «Киевский завод РИАП», Украина) содержала не менее 98,0% основного вещества. Растворы электролитов готовили из  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (АО «Уральский завод химических реактивов», Россия),  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  (ООО «Михайловский завод химических реактивов», Россия) квалификации х.ч.

**Методики.** Равновесное распределение компонентов между водными растворами пиридин-2-карбоновой кислоты, нитрата меди и сульфокатионитом Dowex-50 изучали динамическим методом при температуре 298 К. Величины pH равновесных растворов нами были выбраны в интервале 2,0–2,5, исходя из содержания компонентов в растворе, их способности участвовать в реакции катионного обмена. Через ионообменную колонку, заполненную  $\text{Cu}^{2+}$ -формой полимера, пропускали многокомпонентные водные растворы до установления равновесия (до совпадения составов и pH исходного раствора и фильтрата). Концентрации пиридин-2-карбоновой кислоты и нитрата меди в растворах поддерживали вблизи 0,005 моль/л. После достижения состояния равновесия проводили десорбцию пиридин-2-карбоновой кислоты и меди 0,1 М раствором  $\text{NaNO}_3$ . Концентрацию пиридин-2-карбоновой кислоты в растворах измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 при  $\lambda = 262,7$  нм и pH 6,86.

Суммарную концентрацию меди в многокомпонентных растворах ( $\sum C_{\text{Cu}}$ ) определяли методом комплексометрического титрования. Концентрации индивидуальных компонентов в растворах  $C_i$  рассчитывали с помощью программы HySS 2009 (Hyperquad Simulaton and Speciation) [4]. Концентрацию компонентов в полимере ( $\bar{C}_i$ ) рассчитывали в молях на литр собственного объема фазы набухшего ионита.

Погрешность экспериментально измеренных концентраций оценивалась с доверительной вероятностью 0,95.

### Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные о равновесном распределении компонентов между сульфокатионитом Dowex-50 и водным раствором, содержащим пиридин-2-карбоновую кислоту и катионы меди(II), представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Равновесные составы катионита Dowex-50 и водных растворов, содержащих  $Cu(NO_3)_2$  и пиридин-2-карбоновую кислоту, при 298 К**

рН	Раствор		Сульфокатионит	
	$\sum C_{Cu}$	$\sum C_{HL}$	$\sum \bar{C}_{Cu}$	$\sum \bar{C}_{HL}$
	моль/л			
2,00	0,005	0,0053	1,04	0,144
2,13	0,005	0,0052	1,04	0,104
2,20	0,005	0,0053	1,06	0,144
2,28	0,005	0,0053	1,05	0,097
2,39	0,005	0,0054	1,05	0,145

Как видно из табл. 1, концентрация пиридин-2-карбоновой кислоты и  $Cu(II)$  в полимерной фазе во много раз превышает концентрацию этих компонентов в водном растворе, коэффициенты распределения ( $\bar{C}_i / C_i$ ) имеют максимальные значения 27 и 212 для пиридин-2-карбоновой кислоты и  $Cu(II)$  соответственно.

Рассмотрим причины возникновения высоких коэффициентов распределения. В равновесном водном растворе пиридинкарбоновых кислот содержатся протоны  $H^+$ , катионы  $Cu^{2+}$ , молекулы пиридинкарбоновой кислоты  $HL$ , катионы протонированной пиридинкарбоновой кислоты  $[H_2L]^+$ , анионы депротонированной пиридинкарбоновой кислоты  $L^-$ , комплексы  $Cu^{2+}$  с анионом депротонированной пиридинкарбоновой кислоты  $[CuL]^+$ . В табл. 2 представлены константы комплексообразования пиридин-2-карбоновой кислоты с катионами  $Cu(II)$  и протоном, а также пиридин-3-карбоновой кислоты с катионами  $Cu(II)$  и протоном в водном растворе.

Таблица 2

**Константы равновесия реакций комплексообразования в водном растворе**

Ион	Пиридин-2-карбоновая кислота	Пиридин-3-карбоновая кислота
$Cu^{2+}$	$lgK_1 = 7,9$ [5]	$lgK_1 = 3,23$ [5]
$H^+$	$lgK_1 = 6,066$ [5]	$lgK_1 = 1,99$ [5]

Из табл. 2 видно, что значения констант для пиридин-2-карбоновой и пиридин-3-карбоновой кислот отличаются на несколько порядков, это напрямую сказывается на компонентном составе их водных растворов (рис. 1, 2). В частности, образование протонированной формы пиридин-3-карбоновой кислоты начинается при  $pH < 4$  [6], образование протонированных комплексов пиридин-2-карбоновой кислоты сдвинуто в более кислую область ( $pH$  1).

Высока концентрация протонов (см. рис. 2). В целом концентрации комплексных катионов пиридин-2-карбоновой кислоты значительно ниже, чем для пиридин-3-карбоновой кислоты (см. рис. 1, 2).

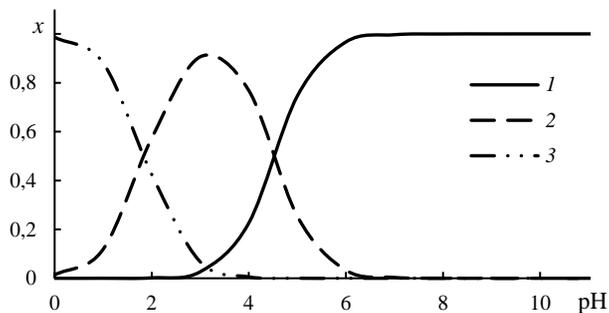


Рис. 1. Зависимости молярной доли ионных форм пиридин-3-карбоновой кислоты  $x_L$  (1),  $x_{HL}$  (2),  $x_{H_2L}$  (3) от pH раствора [6]

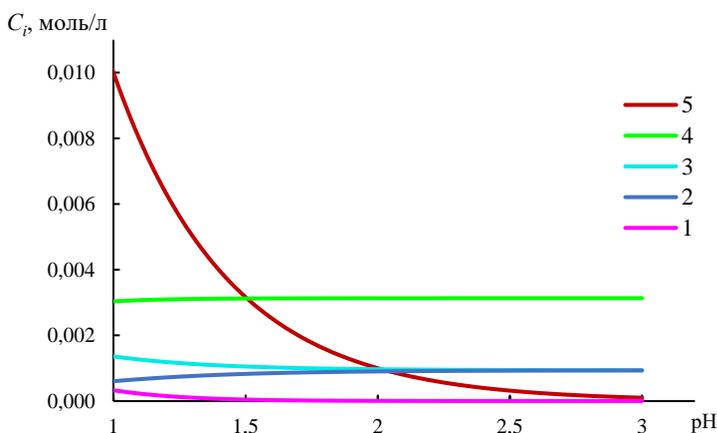


Рис. 2. Зависимости концентрации индивидуальных компонентов ( $C_i$ ) от pH водных растворов, содержащих 0,005 моль/л  $Cu(NO_3)_2$  и 0,005 моль/л пиридин-2-карбоновой кислоты:  $[H_2L]^+$  (1),  $[CuL_2]$  (2),  $Cu^{2+}$  (3),  $[CuL]^+$  (4),  $H^+ \cdot 10^{-2}$  (5)

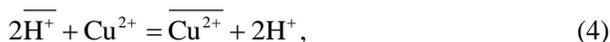
В гетерогенной системе, содержащей сульфокатионит Dowex-50, водный раствор пиридин-2-карбоновой кислоты, нитрат меди и протоны, из-за высоких значений констант комплексообразования в равновесном растворе всегда присутствуют катионы меди (катионы меди десорбируются вне зависимости от pH и исходной формы катионита).

В исследуемом растворе, содержащем пиридин-2-карбоновую кислоту и соль меди(II), протекают следующие реакции образования комплексных катионов:



Равновесное соотношение компонентов в растворе, рассчитанное по программе HySS 2009, приведено на рис. 2. При значениях pH от 0 до 0,5 в растворе концентрация катионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}]^+$  существенно превышает концентрацию других компонентов, при pH больше 1 в растворе значительно увеличивается содержание катионов  $[\text{CuL}]^+$ , нейтральных комплексов  $[\text{CuL}_2]$  и практически исчезают катионы  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ .

В гетерогенной системе, содержащей сульфокатионит Dowex-50, водный раствор пиридин-2-карбоновой кислоты, нитрат меди и протоны, протекают реакции ионного обмена:



Здесь и дальше черта означает принадлежность к полимерной фазе.

Рассмотрим возможность расчета состава фазы ионита. Исходя из содержания компонентов в растворе, их сорбционной способности, предполагаем, что в ионном обмене на сульфокатионите участвует четыре конкурирующих катиона:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $[\text{CuL}]^+$ . Для расчета равновесного состава фазы сульфокатионита мы воспользовались следующей системой уравнений (7):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\overline{C}_{\text{Cu}^{2+}}}{(\overline{C}_{\text{H}^+})^2} = k_{\text{Cu/H}} \cdot \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{(C_{\text{H}^+})^2} \\ \frac{\overline{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{\overline{C}_{\text{H}^+}} = k_{\text{H}_2\text{L/H}} \cdot \frac{C_{[\text{H}_2\text{L}]^+}}{C_{\text{H}^+}} \\ \frac{\overline{C}_{[\text{CuL}]^+}}{\overline{C}_{\text{H}^+}} = k_{\text{CuL/H}} \cdot \frac{C_{[\text{CuL}]^+}}{C_{\text{H}^+}} \\ 2\overline{C}_{\text{Cu}^{2+}} + \overline{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+} + \overline{C}_{[\text{CuL}]^+} + \overline{C}_{\text{H}^+} = E, \end{array} \right. \quad (7)$$

где  $k_{\text{Cu/H}}$ ,  $k_{\text{H}_2\text{L/H}}$ ,  $k_{\text{CuL/H}}$  – константы равновесия (коэффициенты селективности бинарных ионных обменов) процессов (4), (5) и (6) на сульфокатионите Dowex-50 по данным [3, 7]; размерность концентрации компонентов и емкости ( $E$ ) в системе уравнений (7) – моль/л.

Путем решения данной системы уравнений были получены расчетные зависимости концентрации катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $[\text{CuL}]^+$  в полимере от pH равновесного раствора, содержащего 2-пиридинкарбоновую кислоту, при постоянном значении  $k_{\text{H}_2\text{L/H}}$ , равном 3,2.

В изученном интервале значений pH растворов концентрация пиридин-2-карбоновой кислоты в полимере ( $\overline{C}_{\text{pyr}}$ ) равна сумме концентраций комплексных катионов  $[\text{CuL}]^+$  и  $[\text{H}_2\text{L}]^+$ , а концентрация меди(II) в полимере ( $\overline{C}_{\text{Cu}}$ ) равна сумме концентраций катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $[\text{CuL}]^+$ .

На рис. 3 приведены суммарные концентрации пиридин-2-карбоновой кислоты и меди(II) в ионите при различных рН равновесного раствора, определенные экспериментально и полученные суммированием концентраций соответствующих катионов, вычисленных по системе уравнений (7). В катионите в изученном интервале рН 2–2,4 сумма концентраций катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $[\text{CuL}]^+$  равна примерно 1 моль/л, а сумма концентраций комплексных катионов  $[\text{CuL}]^+$  и  $[\text{H}_2\text{L}]^+$  примерно равна 0,1 моль/л. Экспериментальные данные о концентрациях всех катионов в катионите в пределах ошибок измерений попадают в интервалы расчетных составов (см. рис. 3).

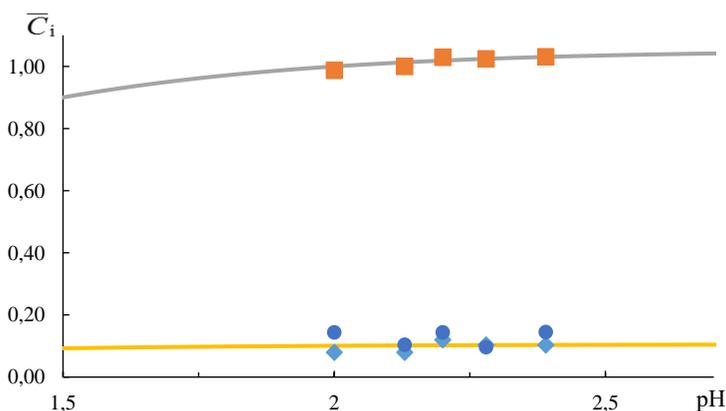


Рис. 3. Зависимости суммарных концентраций катионов от рН равновесного раствора.

Линии – расчет по системе уравнений (7), маркеры – эксперимент:

$$\sum \bar{C}_i = \bar{C}_{\text{Cu}^{2+}} + \bar{C}_{[\text{CuL}]^+} \quad (1); \quad \sum \bar{C}_i = \bar{C}_{[\text{CuL}]^+} + \bar{C}_{[\text{H}_2\text{L}]^+} \quad (2)$$

Экспериментально установленные концентрации пиридин-2-карбоновой кислоты и меди в полимере в пределах ошибок измерений попадают в интервал расчетных составов. Среднее абсолютное отклонение ( $\Delta \bar{C}$ ) по массиву данных рассчитали по формуле

$$\Delta \bar{C} = \sum_{k=1}^s \frac{|\left( \bar{C}_{\text{Cu}_k \text{ экс}} - \bar{C}_{\text{Cu}_k \text{ расч}} \right)|}{s} + \sum_{k=1}^s \frac{|\left( \bar{C}_{\text{pyr}_k \text{ экс}} - \bar{C}_{\text{pyr}_k \text{ расч}} \right)|}{s},$$

где  $s$  – число экспериментальных точек для каждого компонента. Среднее абсолютное отклонение по всему массиву данных для ионного обмена с участием пиридин-2-карбоновой кислоты и меди составляет 0,04 моль/дм<sup>3</sup> и не превышает величину 0,05 и 0,04 моль/дм<sup>3</sup> абсолютной погрешности при экспериментальном определении молярности пиридин-2-карбоновой кислоты и меди в полимере.

### Заключение

Таким образом, в многокомпонентных гетерофазных системах, состоящих из сульфокатионита Dowex-50 и водных растворов пиридин-2-карбоновой

кислоты и нитрата меди, действительно протекают равновесные реакции (1)–(6). Следовательно, по коэффициентам селективности бинарных ионных обменов и константам образования комплексов  $[H_2L]^+$ ,  $[CuL]^+$  можно провести предсчет равновесных ионных составов раствора и сульфокатионита Dowex-50. Вероятно, сульфокатионит Dowex-50 может быть предложен в качестве контейнера для получения лекарственных препаратов на основе пиридин-2-карбоновой кислоты и катионов меди(II).

#### Список источников

1. Тараховский Ю.С. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ. М.: Эдиториал УРСС, 2011. 280 с.
2. Альтшулер Г.Н. и др. Сорбция пиридин-3-карбоновой кислоты сульфокатионитом Dowex-50 в  $Ni^{II}$ - и  $Cu^{II}$ -форме // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2021. № 8. С. 1421–1428.
3. Bonner O.D., Smith L.L. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The Sodium–Hydrogen and Cupric–Hydrogen Exchanges // Journal of Physical Chemistry. 1957. Vol. 61, № 12. P. 1614–1617.
4. HySS 2009. Hyperquad Simulation and Speciation / Protonic Software, Leeds (UK), Università di Firenze, Firenze (Italy). 2009.
5. IUPAC Stability Constants Database. URL: <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm> (accessed: 13.04.2023).
6. Altshuler H. et al. Nicotinic acid in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers // ADMET and DMPK. 2019. Vol. 7, № 1. P. 76–87.
7. Остапова Е.В. и др. Константы равновесия сорбции пиридинкарбоновых кислот из водных растворов сульфокатионитами типа DOWEX 50 // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95, № 8. С. 1059–1067.

#### References

1. Tarakhovsky Yu. S. *Intelligent lipid nanocontainers in targeted delivery of drugs*. Institute of Theoretical and Experimental Biophysics, Russian Academy of Sciences. Moscow: Editorial URSS, 2011. 280 pp.
2. Altshuler G. N. et al. Sorption of pyridine-3-carboxylic acid by Dowex-50 sulfonic cation exchange resin in  $Ni^{II}$ - and  $Cu^{II}$ -form. *Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical Series*. 2021, No. 8, 1421–1428.
3. Bonner O.D., Smith L.L. The effect of temperature on ion-exchange equilibria. I. The Sodium–Hydrogen and Cupric–Hydrogen Exchanges. *Journal of Physical Chemistry*. 1957, V. 61, No. 12, 1614–1617.
4. HySS 2009. *Hyperquad Simulation and Speciation*, Protonic Software, Leeds (UK), Università di Firenze, Florence (Italy), 2009.
5. IUPAC Stability Constants Database. URL: <http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm> (Accessed: 13.04.2023).
6. Altshuler H. et al. Nicotinic acid in nanocontainers. Encapsulation and release from ion exchangers. *ADMET and DMPK*. 2019, V. 7, No. 1, 76–87.
7. Ostapova E. V. et al. Equilibrium constants for the sorption of pyridinecarboxylic acids from aqueous solutions with sulfonic cation exchange resins of the DOWEX 50 type. *Journal of Applied Chemistry*. 2022, Vol. 95, No. 8, 1059–1067.

#### Сведения об авторах:

**Альтшулер Генрих Наумович** – доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН (Кемерово, Россия). E-mail: altshulherh@gmail.com

**Некрасов Владимир Николаевич** – аспирант Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН (Кемерово, Россия). E-mail: graybadwolf@gmail.com

**Альтшулер Ольга Генриховна** – доктор химических наук, профессор, научный сотрудник Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН (Кемерово, Россия); профессор кафедры общей и экспериментальной физики Кемеровского государственного университета (Кемерово, Россия). E-mail: alt\_og@bk.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Altschuler Heinrich N.** – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Kemerovo, Russia). E-mail: altshulerh@gmail.com

**Nekrasov Vladimir N.** – Postgraduate Student, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science (Kemerovo, Russia). E-mail: graybadwolf@gmail.com

**Altshuler Olga G.** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Scientific Researcher Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Professor, Kemerovo State University (Kemerovo, Russia). E-mail: alt\_og@bk.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 25.10.2023; принята к публикации 16.08.2024  
The article was submitted 25.10.2023; accepted for publication 16.08.2024*

Original article

UDC 504.5:678.5-022.53:502.51(282.256.3)

doi: 10.17223/24135542/34/8

## **Comparability of riverine microplastic sampling and processing techniques: intercalibration experiment for the Yenisei River**

**Yulia A. Frank<sup>1</sup>, Alexandra A. Ershova<sup>2</sup>,  
Egor D. Vorobiev<sup>3</sup>, Danil S. Vorobiev<sup>4</sup>**

*<sup>1, 3, 4</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>2</sup> Russian State Hydrometeorological University, Saint-Petersburg, Russia*

*<sup>1</sup> yulia.a.frank@gmail.com*

*<sup>2</sup> plasticlab.2019@gmail.com*

*<sup>3</sup> vorobievegor@gmail.com*

*<sup>4</sup> danilvorobiev@yandex.ru*

**Abstract.** Current methodologies for microplastic detection in the environment, including surface freshwaters, are imperfect; no standardized methods for sampling and sample preparation are available. The paper discusses the issues of comparability of microplastic surveys conducted by different methods. An intercalibration experiment carried out on the Yenisei River by two research labs – Research Center ‘Microplastic Siberia’, Tomsk State University, and PlasticLab, Russian State Hydrometeorological University – is described in detail, including the laboratory protocols and QA/QC issues. Two different sampling techniques – Manta trawl and filtration pump – showed that the total microplastic content in trawl samples was significantly lower ( $p < 0.01$ ) than that in pump samples (on average 30-fold lower): 2.04–4.85 and 93.0–107 items/m<sup>3</sup>, correspondingly. The problem of incomparability of the quantitative estimates obtained by different sampling methods was confirmed, suggesting their complementarity. At the same time, differences in the morphology of the detected particles sampled by different instruments suggest that river surface and subsurface layers transport different microplastics. The study showed that sampling methods but not different laboratory protocols for sample processing are primarily important for the consistency of the results of quantitative analysis of riverine microplastics, which suggests relevance of harmonization of sampling methods.

**Keywords:** intercalibration, Manta trawl, riverine microplastics, water sampling, the Yenisei River

**Acknowledgments:** This research was funded by the Russian Science Foundation under the project No. 22-27-00720 ‘Abundance and accumulation of microplastics in Siberian Rivers’. We are grateful to Andrey Trifonov for help with the construction of the PP-3 Manta trawl in TSU, and Irina Makeeva for the excellent laboratory assistance during sample processing in PlasticLab, RSHU.

**For citation:** Frank, Y.A., Ershova, A.A., Vorobiev, E.D., Vorobiev, D.S. Comparability of riverine microplastic sampling and processing techniques: intercalibration experiment for the Yenisei River. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta.*

Научная статья

doi: 10.17223/24135542/34/8

## **Сопоставимость методов отбора проб и обработки речного микропластика: эксперимент по взаимной калибровке для реки Енисей**

**Юлия Александровна Франк<sup>1</sup>, Александра Александровна Ершова<sup>2</sup>,  
Егор Данилович Воробьев<sup>3</sup>, Данил Сергеевич Воробьев<sup>4</sup>**

<sup>1, 3, 4</sup> *Томский государственный университет, Томск, Россия*

<sup>2</sup> *Российский государственный гидрометеорологический университет,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>1</sup> *yulia.a.frank@gmail.com*

<sup>2</sup> *plasticlab.2019@gmail.com*

<sup>3</sup> *vorobievegor@gmail.com*

<sup>4</sup> *danilvorobiev@yandex.ru*

**Аннотация.** Современные методы обнаружения микропластика в окружающей среде, включая поверхностные пресные воды, несовершенны, отсутствуют стандартизированные методы отбора и подготовки проб. В статье рассматриваются вопросы сопоставимости результатов количественных оценок микропластика, проведенных различными методами. Подробно описан эксперимент по взаимной калибровке, проведенный на реке Енисей двумя исследовательскими лабораториями – Центром исследования микропластика в окружающей среде Томского государственного университета и лабораторией PlasticLab Российского государственного гидрометеорологического университета, включая лабораторные протоколы и вопросы контроля качества. Использование двух различных методов отбора проб – трала системы «Манта» и фильтрационной насосной установки – показали, что общее содержание микропластика в пробах, взятых тралом, было значимо ниже ( $p < 0,01$ ), чем в пробах, взятых фильтрующим насосом (в среднем в 30 раз): 2,04–4,85 и 93,0–107 ед./м<sup>3</sup> соответственно. Была подтверждена проблема несопоставимости количественных оценок, полученных различными методами отбора проб. В то же время различия в морфологии обнаруженных частиц, отобранных разными приборами, позволяют предположить, что поверхностные и подповерхностные слои реки переносят разный микропластик, что свидетельствует о взаимодополняемости двух методов пробоотбора.

**Ключевые слова:** речной микропластик, отбор проб воды, интеркалибровка, трал Манта, фильтрационная установка, река Енисей

**Благодарности:** Исследование поддержано Российским научным фондом в рамках проекта № 22-27-00720. Авторы благодарны Андрею Трифонову за помощь в изготовлении трала Манта ПП-3 в ТГУ и Ирине Макеевой за отличную лабораторную помощь при обработке образцов в PlasticLab, РГГМУ.

**Для цитирования:** Франк Ю.А., Ершова А.А., Воробьев Е.Д., Воробьев Д.С. Сопоставимость методов отбора проб и обработки речного микропластика: эксперимент по взаимной калибровке для реки Енисей // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 89–105. doi: 10.17223/24135542/34/8

## 1. Introduction

Pollution of the world's oceans with microplastics is a complex and cross-cutting global issue with implications for ecosystems and human health we have yet to face [1–4]. A significant portion of marine microplastics is assumed to come from rivers [5–6]. Microplastics enter continental waters from various sources [7–8], including diffuse (for example, plastic waste from catchment area watercourses, microparticles from groundwater) and point sources (agricultural, atmospheric, domestic and industrial wastewaters). Accurate quantification of stream fluxes of terrestrial plastics litter and microplastics is crucial for effective management of aquatic plastic pollution [9]. However, the study of riverine microplastics is still in its infancy, and one of the causes is numerous and unharmonized sampling methods, which hinders accumulation of survey data for more accurate assessment of global riverine microplastic fluxes [10].

Numerous authors report imperfection of the methodology to study microplastics in the environment, including surface freshwaters [11–15]. Currently, no standardized methods for sampling and sample preparation are available. The authors use a variety of methods for microplastic sampling, sample preparation, and qualitative analysis of particles from river water; the variety of methods and units used to express microplastic concentrations affect data interpretation and impede their comparative analysis [13, 16–18].

The choice of the method and instruments to sample surface waters for quantitative assessment of microplastics largely depends on study objectives. Fine mesh nets and pump filtration systems are among the instruments most frequently used for sampling freshwater [18]. Neuston nets and Manta trawls are often used to collect microparticles from the surface and from the upper layers. It is assumed that many polymers are found in the surface layer due to their small size and density lower than that of freshwater ( $<1.00 \text{ g/cm}^3$ ) [14]. However, some types of microplastics such as polyamide (PA), polyethylene terephthalate (PET) and polyvinyl chloride (PVC) particles can sink due to their higher density and, therefore, can be partially ignored [19]. Manta nets are used to collect particles  $>300 \text{ }\mu\text{m}$ , which are typically ingested by birds and larger marine animals; particles  $<300 \text{ }\mu\text{m}$  are underrepresented [20]. Yet, net sampling is the most common type of river water sampling despite its drawbacks. A recent review by Bai et al. [10] showed that neuston nets were used in 50 of 63 surveys conducted on rivers worldwide, which is almost 80%. In surveys of reservoirs and watercourses in Russia, the proportion of neuston net sampling was only 50%; in 44% of cases, pump filtration systems were used [15].

Pump filtration systems capture particles less than  $100 \text{ }\mu\text{m}$  (down to nanoplastics  $<1 \text{ }\mu\text{m}$ ) that are more likely to be transferred through the animal and human cell membranes. Various modifications of such instruments are used by different research groups [21–22], always including the pump (autonomous or built in a vessel flow-through system), the flowmeter, and the filtration unit with a single or cascade stainless steel filters with a mesh size of  $100 \text{ }\mu\text{m}$  and smaller. The main advantage of such systems is the isolation of the sample in the filtration unit

in order to avoid the airborne contamination. However, pump filtration systems are typically submerged up to several meters below the surface and therefore study microplastics in the subsurface compared to surface netting. Pump filtration systems can also be used to collect large volumes of water, which is advantageous in areas where microplastic concentrations are considered to be low [23], in particular, the Arctic [22, 24–26] or Antarctic waters [27].

The aim of the study was to conduct an experiment on intercalibration of river water sampling by two methods (pump filtration system and Manta trawl) and subsequent cross-independent analysis of samples in two research laboratories. The main hypothesis was that the methodology used for sampling and particle extraction during laboratory processing affects microplastic quantification results. The model object was one of the most waterbearing rivers in the world, extremely poorly studied for microplastic pollution – the Yenisei River, Siberia, Russia.

## 2. Material and methods

### 2.1. Sampling

On August 8, 2022, water sampling from the Yenisei River was performed simultaneously by two methods at one point near the city of Minusinsk (53°39'12"N 91°33'26"E). Samples were taken during the summer low water period.



Fig. 1. Instruments used for sampling river water:  
A – PP-3 Manta trawl and B – HydroPuMP filter

The surface water layer (0–15 cm) was sampled by the PP-3 Manta trawl (Fig. 1A). The model was designed and manufactured at Tomsk State University (TSU) to sample river water, and then it was tested on the rivers of Eurasia [28–29]. For sampling, the trawl is placed in downstream direction at a depth of 1 m and is fixed to collect plastic particles from the upper water layer for 15 min. Three water samples are taken in parallel. Particles are captured by the net with a mesh diameter of 333  $\mu\text{m}$ . The volume of the filtered river water is measured with

a flowmeter attached to the sampler (Hydro-Bios, Altenholz, Germany); the area of the intake part of the device immersed in water is also taken into account. The PP-3 Manta trawl was used to take 2 series of samples in 3 replicates (Table 1); the sample volume ranged from 3.42 m<sup>3</sup> (samples of the M\_PL series) to 3.44 m<sup>3</sup> (samples of the M\_TSU series).

Table 1

**Designation and characteristics of water samples**

Sample series	Processing laboratory	Instrument	Sample volume, m <sup>3</sup>	Number of samples
F_RSHU	PlasticLab, RSHU*	Flow filter HydroPuMP	0.10	<i>n</i> = 3
M_RSHU	PlasticLab, RSHU	Manta trawl PP-3	0.10	<i>n</i> = 3
F_TSU	Research centre 'Microplastic Siberia', TSU**	Flow filter HydroPuMP	3.42	<i>n</i> = 3
M_TSU	Research centre 'Microplastic Siberia', TSU	Manta trawl PP-3	3.44	<i>n</i> = 3

Note. \*RSHU lab, \*\*TSU lab

The next sampling was performed at a depth of 30–40 cm using an autonomous filtration system HydroPuMP (HydroPump for MicroPlastics) developed at RSHU lab (PlasticLab). It consists of a battery, flowmeter and an isolated filtration unit with stainless steel replaceable filters with mesh size of 100 µm (Fig. 1B). An operator immerses the filtration unit under the water surface so that it does not touch the bottom (at a depth of at least 1 m). This filtration system can be used for both oceans and rivers; however, due to high turbidity of river water, the filtered sample volume is 0.1 m<sup>3</sup> (while seawater sampling requires at least 1 m<sup>3</sup> of pumped water). This procedure was used to take 2 series of samples in 3 replicates with a volume of 0.1 m<sup>3</sup> each (F\_RSHU and F\_TSU, Table 1).

**2.2. Laboratory Sample Processing**

Laboratory sample processing to extract particles was performed in parallel in two laboratories – TSU lab and Russian State Hydrometeorological University (RSHU) lab (Table 1). The TSU lab procedure for microplastics extraction from water samples was adapted from the method by Masura et al. [2015]. The procedure includes the following steps: (1) sequential wet sieving of a water sample through a 5.0 mm stainless steel sieve and 0.33 mm net; (2) collecting sieved particles and their drying in a glass container at 85 °C; (3) thermochemical treatment with hydrogen peroxide (30%) with the addition of 0.05 M Fe (II) aqueous solution at 60 °C; (4) density separation in a saturated NaCl solution with density of 1.2 g/cm<sup>3</sup> within 24 h; (5) vacuum filtration of the upper phase through a 1.0 µm glass fiber filter (Pall Corporation, Ann Arbor, MI, USA), followed by quantitative and qualitative particle analysis. This procedure was previously tested on water samples taken from the Yenisei tributary, the Lower Tunguska River [30].

The RSHU lab procedure is a modification of the protocol that implies peroxide oxidation of organic matter and particle density separation [31]. It includes the

following steps: (1) wet sieving onto an 82  $\mu\text{m}$  nylon filter; (2) density separation of particles with a  $\text{ZnCl}_2$  solution with density of 1.7–1.8  $\text{g}/\text{cm}^3$  within a day; (3) thermochemical treatment to dissolve organic matter in a water bath with hydrogen peroxide (30%), with a ferrous sulfate catalyst at 60  $^\circ\text{C}$ ; (4) cooling at room temperature with the addition of 10 ml hydrochloric acid (1:1) until complete dissolution of the organic material (up to 12 h); (5) rinsing with distilled water onto the filter, drying at room temperature, and further quantitative and qualitative analysis of the filter with suspension. This procedure was tested for extraction of microplastics from water samples taken from the Russian Arctic seas [26, 32].

In both laboratories, after visual analysis, the particles were examined using the hot needle method, which enables highly accurate identification of synthetic polymer particles based on the plastic–non plastic principle [33]. A heated needle was brought to the detected particle under microscopic control; plastic particles melted, while organic particles darkened or burned. The method is one of the easiest and cheapest for microplastic identification unless it is used to determine the polymer composition [33–34]. Identified polymer particles were photographed, and their size, shape, and color were recorded as described in section 2.3.

### ***2.3. Data Processing and Analysis***

Detection of microplastics from three independent samples of the Yenisei surface water was carried out in parallel. Based on the data obtained, the arithmetic mean and standard deviation were calculated for each sampling site. A non-parametric Mann-Whitney U test [35] was used to compare differences in total microplastic counts and morphology between results from different series (in items/ $\text{m}^3$ ), with results considered statistically significant at  $p \leq 0.01$ .

The microplastic particles were classified into four groups by shape as described by Frias and Nash [36]: (1) fibers, (2) fragments of irregular shape, (3) films, and (4) spheres. During analysis in TSU lab, the particles were classified by the largest size using ToupView 3.7.6273 software (ToupTek, Hang-zhou, China) and categorized by groups: (1) 150–300  $\mu\text{m}$ , (2) 300–1,000  $\mu\text{m}$ , (3) 1,000–2,000  $\mu\text{m}$ , (4) 2,000–3,000  $\mu\text{m}$ , (5) 3,000–4,000  $\mu\text{m}$ , and (6) 4,000–5,000  $\mu\text{m}$ . In RSHU lab, the particles were measured and categorized by similar size groups using a Levenhuk stereo microscope, a built-in camera, and software. Percentage of the different shapes, sizes, and color of the particles was determined. To identify differences between the methods for sampling and laboratory preparation of samples, the particles counted in two different laboratories were grouped as follows: (1) 100–300  $\mu\text{m}$ , (2) 300–1,000  $\mu\text{m}$ , and (3) 1,000–5,000  $\mu\text{m}$ .

### ***2.4. Quality Assurance and Control***

Materials and equipment used for in-situ and laboratory processing were made of stainless steel, glass, and aluminum whenever possible to prevent sample contamination by external microplastics; cotton clothing was used during sampling and laboratory testing. Laboratory processing of samples was performed in a laminar

flow unit to prevent air contamination with prefiltration of the reagent/solution using glass membrane filters with a pore size of 1.0  $\mu\text{m}$ . Filters with collected microplastic particles were stored in closed, clean Petri dishes until microscopic analysis.

External contamination of samples during collection, preparation, and storage was monitored using blank negative controls ( $n = 3$  for each set of three samples) as recommended by Koelmans et al. [37]. Filter examination revealed 0 to 2 microfibrers per empty filter. For laboratory-contaminated samples, the results were adjusted by excluding fibers of similar morphology from further analysis.

### 3. Results

In total, we detected and analyzed 131 microplastic particles (total for all water samples taken from the Yenisei River). Table 2 summarizes the data on quantitative assessment of microplastic particles in different sample series. The table shows the number of particles in samples obtained from each individual water sample, and the amount of microplastics of different shapes and sizes. The data obtained were used to assess differences in the total particle content per cubic meter of water taken from the Yenisei River and differences in the extraction and counting of microplastics of different shapes and sizes performed by different methods of sampling and laboratory processing.

#### 3.1. Microplastic Count Differences

In pump samples, from 5 to 18 particles were detected in RSHU lab, and from 8 to 11 in TSU lab (Table 2). Conversion to cubic meter of river water and averaging in each sample series revealed that both laboratories found approximately equal total number of microplastic particles,  $107 \pm 66.6$  and  $93.0 \pm 15.3$  items/ $\text{m}^3$ , respectively. Statistical analysis did not show significant differences in values (Table 3). Manta trawl sampling performed by RSHU and TSU labs in compliance with different protocols revealed no significant differences in the number of microplastics either  $-4.85 \pm 2.50$  versus  $2.04 \pm 0.88$  items/ $\text{m}^3$  were found, respectively (Table 2).

Table 2

**Data of quantitative assessment of microplastic particles in the series of water samples taken from the Yenisei River obtained by different methods of sampling and laboratory processing**

Sample series	Sample No.	MP number in the sample	Abundance of each particle shape, items/ $\text{m}^3$				Particle size range, $\mu\text{m}$	MPs, items/ $\text{m}^3$	MPs, items/ $\text{m}^3$ (mean $\pm$ SE)
			Fiber	Frag-ment	Sphere	Film			
F_RSHU	1	9	70.0	20.0	0.00	0.00	235–2,150	90.0	$107 \pm 66.6$
	2	5	50.0	0.00	0.00	0.00	1,254–3,336	50.0	
	3	18	80.0	100	0.00	0.00	158–2,112	180	
M_RSHU	1	27	0.87	6.98	0.00	0.00	131–2,337	7.85	$4.85 \pm 2.50$
	2	13	0.00	3.78	0.00	0.00	186–2,813	3.78	
	3	10	0.00	2.91	0.00	0.00	335–2,409	2.91	

The end of table 2

Sample series	Sample No.	MP number in the sample	Abundance of each particle shape, items/m <sup>3</sup>				Particle size range, μm	MPs, items/m <sup>3</sup>	MPs, items/m <sup>3</sup> (mean ± SE)
			Fiber	Frag-ment	Sphere	Film			
F_TSU	1	11	0.00	40.0	0.00	70.0	150–1,000	110	93.0 ± 15.3
	2	8	50.0	20.0	0.00	10.0	150–1,000	80.0	
	3	9	10.0	50.0	0.00	30.0	150–4,000	90.0	
M_TSU	1	4	0.00	0.87	0.00	0.29	150–2,000	1.16	2.04 ± 0.88
	2	7	0.58	1.17	0.29	0.00	150–2,000	2.04	
	3	10	0.88	1.75	0.00	0.29	300–3,000	2.92	

Significant differences were found between the microplastic content in samples taken by two different sampling techniques. Significantly greater number ( $p < 0.01$ ) of microplastics was detected via the filtration pump compared to that obtained by the Manta trawl (Tables 2, 3).

In pump samples, RSHU and TSU labs detected  $107 \pm 66.6$  and  $93.0 \pm 15.3$  items/m<sup>3</sup>, which is several fold higher compared to the data of quantitative assessment of particles in net samples (only  $4.85 \pm 2.50$  and  $2.04 \pm 0.88$  items/m<sup>3</sup> in RSHU lab and TSU lab, respectively).

Table 3

**Differences in the total amount of microplastics found (items/m<sup>3</sup>) in the series of samples**

Sample series	F_RHSU	F_TSU	M_RHSU	M_TSU
F_RSHU				
F_TSU	No			
M_RSHU	0.01	0.01		
M_TSU	0.01	0.01	No	

Note. No – no statistically significant differences, 0.01 – statistically significant differences ( $p < 0.01$ ).

Thus, significant differences ( $p < 0.01$ ) were found for microplastics detected in samples taken using the filtration pump versus the Manta trawl. The laboratory processing protocol used did not affect the analysis results ( $p > 0.01$ ).

**3.2. Microplastic Morphology Differences**

The shape distribution of microplastics found in water samples from the Yenisei River ( $n = 131$ ) was as follows: fragments of irregular shape (56.3%) > fibers (30.5%) > films (12.0%) > spheres (1.2%). The abundance of different shaped MPs (items/m<sup>3</sup>) is shown in Table 2.

Differences were observed in the proportions of fibers and fragments in the F\_RSHU/F\_TSU series compared to the M\_RSHU/M\_TSU series. Significantly more fibers were detected ( $p < 0.01$ ) in the F\_RSHU sample series compared to the two Manta trawl series (Table 4). Moreover, more fragments were detected in trawl samples compared to pump samples ( $p < 0.01$ ). As seen from Table 4, the M\_RSHU series revealed a significantly higher number of fragments compared to the M\_TSU series.

In contrast to samples processed in RSHU lab, water samples processed in TSU lab exhibited a diverse morphology of particles – fibers, fragments, microfilms, and spheres (in one mesh sample) (Fig. 2). The number of the detected films was higher in both series processed in TSU lab ( $p < 0.01$ ) and significantly higher in the F\_TSU series compared to the M\_TSU series (Table 4). The differences between the absolute content of spheres on filters with concentrated microplastics were not significant for different sample preparation protocols.

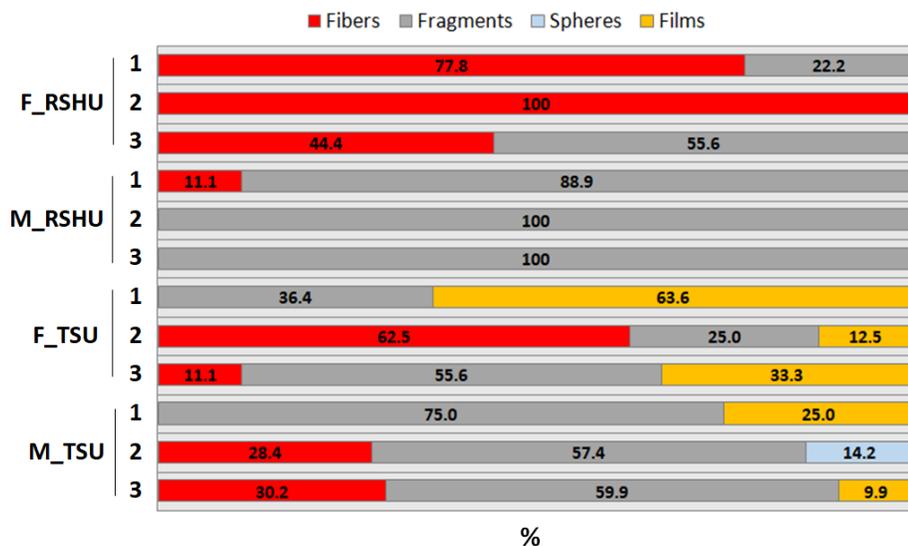


Fig. 2. Shape distribution of microplastics in the series of samples

Table 4

Differences in the amount of particles of different shapes in the series of samples

Sample series	F_RSHU	F_TSU	M_RSHU	M_TSU
	Fibers			
F_RSHU				
F_TSU	No			
M_RSHU	0.01	No		
M_TSU	0.01	No	No	
Fragments				
F_RSHU				
F_TSU	No			
M_RSHU	No	0.01		
M_TSU	No	0.01	0.01	
Spheres				
F_RSHU				
F_TSU	No			
M_RSHU	No	No		
M_TSU	No	No	No	

The end of table 4

Sample series	F_RSHU	F_TSU	M_RSHU	M_TSU
	Fibers			
Films				
F_RSHU				
F_TSU	0.01			
M_RSHU	No	0.01		
M_TSU	No	0.01	No	

Note. No.– no statistically significant differences, 0.01 – statistically significant differences ( $p < 0.01$ ).

Fig. 3 presents the samples that contained microplastics of different size (100–300, 300–1,000 and 1,000–5,000  $\mu\text{m}$ ), except for one sample in the F\_RSHU series (only particles  $> 1,000 \mu\text{m}$ ) and four samples in the TSU series (only particles  $< 1,000 \mu\text{m}$ ). The size distribution of microplastics found in the Yenisei River ( $n = 131$ ) was as follows: 300–1,000  $\mu\text{m}$  (54.0%)  $>$  1,000–5,000 (24.1%)  $>$  100–300  $\mu\text{m}$  (21.9%).

The proportion of particles larger than 1,000  $\mu\text{m}$  was significantly higher in one sample of the F\_RSHU series, compared to the remaining three series (Table 5). More microplastics 300–1,000  $\mu\text{m}$  in size were found in both series processed in TSU lab compared to RSHU lab ( $p < 0.01$ ). Of the two sample series processed in RSHU, the proportion of particles 300–1,000  $\mu\text{m}$  in size was significantly higher in trawl samples (Table 5). No differences in the absolute content of the smallest particles (100–300  $\mu\text{m}$ ) were found either in samples obtained by different sampling methods or different laboratory processing protocols used to extract microplastic particles.

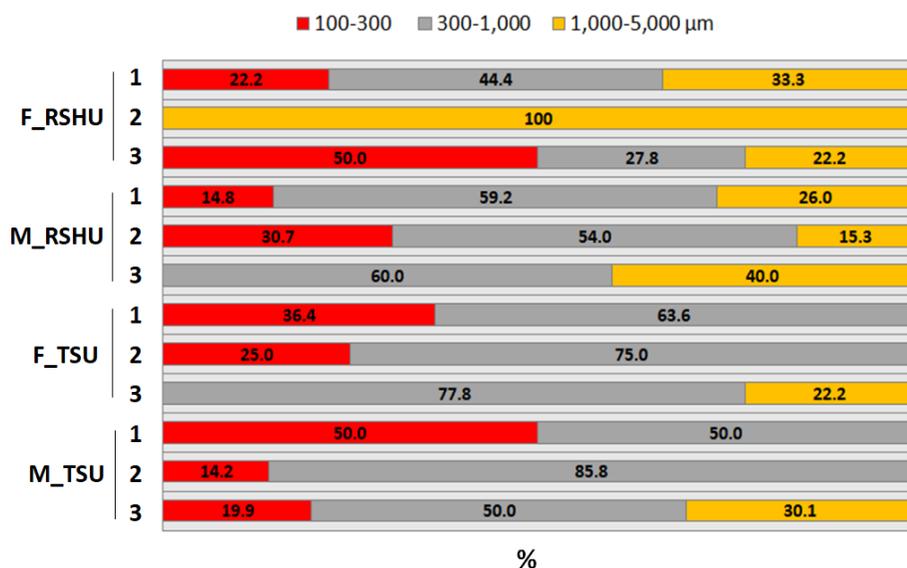


Fig. 3. Size distribution of microplastics in different sample series

Table 5

Differences in the content of particles of different sizes in the series of samples

Sample series	F_RSHU	F_TSU	M_RSHU	M_TSU
100–300 μm				
F_RSHU				
F_TSU	No			
M_RSHU	No	No		
M_TSU	No	No	No	
300–1,000 μm				
F_RSHU				
F_TSU	0.01			
M_RSHU	No	0.01		
M_TSU	No	0.01	No	
1,000–5,000 μm				
F_RSHU				
F_TSU	0.01			
M_RSHU	0.01	No		
M_TSU	0.01	No	No	

Note. No – no statistically significant differences, 0.01 – statistically significant differences ( $p < 0.01$ ).

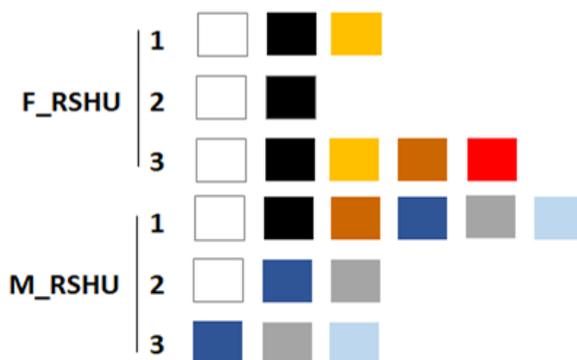


Fig. 4. Color distribution of microplastic particles in the F\_RSHU and M\_RSHU series

The color of microplastic particles was determined in samples analyzed in RSHU lab. The color range of particles detected in pump samples was different from that in trawl samples (Fig. 4). In both series, transparent, black and brown particles were identified. Yellow and red microplastics were found only in the F\_RSHU series, and gray, blue and cyan were detected only in the M\_RSHU series (Fig. 4).

#### 4. Discussion

Adequate quantification of microplastics in natural waters requires large sampling volumes [38–39]. *In-situ* filtration and sieving enable such sampling volumes while reducing the volume in the final sample (sample concentration). These methods are more suitable for natural water samples since they provide a small

sample volume with no need to transport it to the laboratory [18]. The methods also include techniques that employ the HydroPuMP filter and the PP-3 Manta trawl. It should be noted that we collected much ( $p < 0.01$ ) more microplastics during water sampling at a depth of 30–40 cm using the filter with a mesh diameter of 100  $\mu\text{m}$  compared to the Manta trawl equipped with a 333  $\mu\text{m}$  net collecting particles from the upper layer of 0–15 cm. In pump samples, microplastics were detected in both laboratories in the amount of  $93.0 \pm 15.3$  to  $107 \pm 66.6$  items/ $\text{m}^3$ . In trawl samples, the amount of microplastics attained  $4.85 \pm 2.50$  to  $2.04 \pm 0.88$  items/ $\text{m}^3$ , which is on average 30-fold less than that in pump samples.

Numerous publications report that mesh size or pore diameter and the amount of microplastics found in surface waters are interrelated. In the previous study, the amount of microplastics  $\leq 2.00$  mm collected by the Neuston net with a 333  $\mu\text{m}$  mesh size significantly exceeded that collected by the net with a 1,000  $\mu\text{m}$  mesh size [40]. In the Marne and the Seine rivers, the amount of microplastics collected using the net with a 80  $\mu\text{m}$  mesh size 250-fold exceeded that collected by a conventional net with a 330  $\mu\text{m}$  mesh size [41]. Water sampling from the Danube River showed an inverse logarithmic dependence of the number of the recorded microplastics and the pore diameter of the filtration system [42]. Thus, when using nets with 105, 95 and 20  $\mu\text{m}$  meshes, a total of 46, 95 and 2,677 items of microplastics per liter of river water were recorded, respectively. The same conclusions were drawn for marine water net tows when using a 100  $\mu\text{m}$  mesh that resulted in the collection of 2.5-fold and 10-fold greater microplastics compared to that when using 333 and 500  $\mu\text{m}$  meshes [43].

Interestingly, we did not find significant differences in the number of microplastics of the smallest size range (100–300  $\mu\text{m}$ ) in river water samples taken by different sampling methods. A number of studies into marine ecosystems show that finer nets result in the collection of smaller particles (thinner, shorter fibers) [43]. We also expected to collect a greater amount of small microplastics in river water using the filtration system with a finer mesh of 100  $\mu\text{m}$  compared to that collected by the Manta net with a 333- $\mu\text{m}$  mesh, but we failed. Significant differences in the absolute content of the smallest particles (up to 300  $\mu\text{m}$ ) were not found either in the Yenisei River water samples obtained by different sampling methods, or in different laboratory processing protocols used to extract microplastic particles.

Some researchers consider mini-microplastics ( $< 330$   $\mu\text{m}$ ) to be the most common fraction of microplastics in freshwaters which pose the greatest threat to biota [44–46]. Thus, in the water of Lake Baikal, microplastics  $< 330$   $\mu\text{m}$  accounted for 88% of all detected plastic particles in the size range of 20–5,000  $\mu\text{m}$  [46]. The data obtained using the above methods show that particles in the size range of 100–300  $\mu\text{m}$  were not dominant in water samples taken from the Yenisei River. In general, microplastics with sizes of 300–1,000  $\mu\text{m}$  along the largest axis predominated in water samples (54% of the collected and analyzed particles).

The size, density, and shape of microplastics, as well as the river hydrodynamics, determine whether the particle will be transported through the surface layer or in suspension [47–48]. Obviously, the considered instruments enable collection

of microplastics transported in different layers of the river flow. This can be attributed to the fact that the Manta trawl and the filtration pump take samples from different depths; therefore, they collect microplastics of different morphology and their quantitative assessment cannot be interchanged. This is evidenced by differences in the morphology of particles found in different series. Our study identified much more fibers ( $p < 0.01$ ) in the F\_RSHU sample series obtained using the filtration pump compared to the two series obtained via the Manta trawl. In this case, more fragments were captured when using the Manta sampler compared to the filtration system ( $p < 0.01$ ). The observed differences in the color range of particles in samples obtained by two different sampling methods and analyzed in RSHU lab provide additional evidence that different microplastics are captured by these sampling methods. Similar results were previously obtained in the study into the coastal waters of the Norwegian fjords and open ocean waters in the Central Atlantic [49]. The authors of this study concluded that different sampling techniques (neuston nets to collect particles from the upper layer of 0–20 cm and the filtration system to collect microplastics from deeper horizons of 3–5 m) complicate the comparison of the data obtained. In this study, different morphology of microplastic particles found in the Yenisei River, including shape and color, were apparent already at depths of 0–15 cm (M\_RSHU and M\_TSU series) and 30–40 cm (F\_RSHU and F\_TSU series).

Different laboratory protocols for sample processing used independently in two laboratories, which were based on wet peroxide oxidation and particle density separation, but differed in the details and reagents used for particle extraction, did not affect the result of microplastics quantification. However, the analysis of the morphology of particles recorded in different series of samples showed that the protocol used can affect the result quality. It is assumed that despite the availability of NaCl and recommendations for its use [31], it does not allow the detection of all plastic particles and should be replaced in protocols with salts that produce denser solutions [16]. Yet, the results of this study obtained for river water are not in compliance with the above data. Despite the use of NaCl with a lower density ( $1.20 \text{ g/cm}^3$ ) compared to  $\text{ZnCl}_2$  ( $1.7\text{--}1.8 \text{ g/cm}^3$ ), the samples processed in TSU lab exhibited a more diverse particle morphology compared to those processed in RSHU lab. This can be due to the features of microplastics taken from the Yenisei River and due to the fact that other stages of laboratory sample preparation can also significantly affect quantitative assessment of microplastic particle.

## **5. Conclusion**

The study results showed that the consistency of quantitative analysis of riverine microplastics depends primarily on sampling techniques but not on different laboratory protocols for sample processing. It was shown that the use of different methods for sampling and analyzing microplastics lead to incomparability of the obtained quantitative estimates. On average, from 93.0 to 107 items of microplastics per cubic meter were found in the Yenisei River using the filtration pump, while the amount of microplastics detected using the Manta trawl was

significantly lower ( $p < 0.01$ ) and amounted to 2.04–4.85 items/m<sup>3</sup>. Differences in the morphology of the detected particles suggest that different microplastics are transported through the surface and subsurface layers of river water, which enter the samples taken with the appropriate instrument.

Standardization of sampling techniques and laboratory analysis will be relevant for further development of a more reliable riverine microplastics monitoring strategy. This study shows that direct filtration of subsurface particles and net sampling, which captures particles floating on the surface, cannot be considered interchangeable methods for quantitative assessment of riverine microplastics. We argue that these methods are not alternative, and they must be used complementary for microplastic surveys. This will contribute to better acquisition of data on distribution and characteristics of riverine microplastics.

### References

1. Sharma S., Chatterjee S. Microplastic pollution, a threat to marine ecosystem and human health: A short review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017. 24. pp. 21530–21547. doi: 10.1007/s11356-017-9910-8.
2. Du S., Zhu R., Cai Y., Xu N., Yap P.S., Zhang Y., He Y., Zhang Y. Environmental fate and impacts of microplastics in aquatic ecosystems: a review // *RSC Adv.* 2021. 11. pp. 15762–15784. doi: 10.1039/d1ra00880c.
3. Huang W., Song B., Liang J., Niu Q., Zeng G., Shen M., Deng J., Luo Y., Wen X., Zhang Y. Microplastics and associated contaminants in the aquatic environment: A review on their ecotoxicological effects, trophic transfer, and potential impacts to human health // *J. Hazard. Mater.* 2021. 405. 124187. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124187/.
4. Khan F.R., Oliveria M., Walker T.R., Panti C., Hardiman G. Ecotoxicological Impacts of Micro(Nano)plastics in the Environment: Biotic and Abiotic Interactions // *Microplastics.* 2023. 2. pp. 215–218. doi: 10.3390/microplastics2030017.
5. Skalska K., Ockelford A., Ebdon J.E., Cundy A.B. Riverine microplastics: Behaviour, spatio-temporal variability, and recommendations for standardised sampling and monitoring // *J. Water Process. Eng.* 2020. 38. e101600. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101600/.
6. van Emmerik T., Mellink Y., Hauk R., Waldschläger K., Schreyers L. Rivers as plastic reservoirs // *Front. Water.* 2022. 3. 786936 p. doi:10.3389/frwa.2021.786936/.
7. Horton A.A., Dixon S.J. Microplastics: An introduction to environmental transport processes // *WIREs Water.* 2017. 5. e1268. doi: 10.1002/wat2.1268.
8. Xu X., Hou Q., Xue Y., Jian Y., Wang L. Pollution characteristics and fate of microfibers in the wastewater from textile dyeing wastewater treatment plant // *Water Sci Technol.* 2018. 78. pp. 2046–2054. doi: 10.2166/wst.2018.476.
9. Lofty J., Ouro P., Wilson C.A.M.E. Microplastics in the riverine environment: Meta-analysis and quality criteria for developing robust field sampling procedures // *Sci. Total Environ.* 2023. 863. 160893 p. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.160893.
10. Bai M., Lin Y., Hurley R., Zhu L., Li D. Controlling Factors of Microplastic Riverine Flux and Implications for Reliable Monitoring Strategy // *Environ. Sci. Technol.* 2022. 56. pp. 48–61. doi: 10.1021/acs.est.1c04957.
11. Eerkes-Medrano D., Thompson R.C., Aldridge D.C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs // *Water Res.* 2015. 75. pp. 63–82. doi: 10.1016/j.watres.2015.02.012/.
12. Li J., Liu H., Paul Chen J. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for MPs detection // *Water Res.* 2018. 137. pp. 362–374. doi: 10.1016/j.watres.2017.12.056.

13. Stock F., Kochleus C., Bänisch-Baltruschat B., Brennholt N., Reifferscheid G. Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review // *Trends Anal. Chem.* 2019. 113. pp. 84-92. doi: 10.1016/j.trac.2019.01.014.
14. Campanale C., Savino I., Pojar I., Massarelli C., Uricchio V.F. A Practical overview of methodologies for sampling and analysis of microplastics in riverine environments // *Sustainability.* 2020. 12. 6755 p. doi: 10.3390/su12176755.
15. Frank Y., Ershova A., Batasheva S., Vorobiev E., Rakhmatullina S., Vorobiev D., Fakhrullin R. Microplastics in Freshwater: A Focus on the Russian Inland Waters // *Water.* 2022. 14. 3909 p. doi: 10.3390/w14233909.
16. Prata J.C., da Costa J.P., Duarte A.C., Rocha-Santos T. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review // *Trends Anal. Chem.* 2019. 110. pp. 150-159. doi: 10.1016/j.trac.2018.10.029.
17. Bellasi A., Binda G., Pozzi A., Galafassi S., Volta P., Bettinetti R. Microplastic contamination in freshwater environments: A review, focusing on interactions with sediments and benthic organisms // *Environments.* 2020. 7. pp. 30. doi: 10.3390/environments7040030.
18. Razeghi N., Hamidian A.H., Wu C., Zhang Y., Yang M. Microplastic sampling techniques in freshwaters and sediments: a review // *Environ Chem. Lett.* 2021. 19. pp. 4225-4252. doi: 10.1007/s10311-021-01227-6.
19. Andrady A.L. The plastic in microplastics: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 2004. 119, 12–22. doi: 10.1016/j.marpolbul.2017.01.082.
20. Lusher A.L., Primpke S. Finding the Balance between Research and Monitoring: When Are Methods Good Enough to Understand Plastic Pollution? // *Environ. Sci. Technol.* 2023. 57. pp. 6033-6039. doi: 10.1021/acs.est.2c06018.
21. Rist S., Vianello A., Winding M.H.S., Nielsen T.G., Almeda R., Rodríguez Torres R., Voltertsen J. Quantification of plankton-sized microplastics in a productive coastal Arctic marine ecosystem // *Env. Pol.* 2020. 266. 115248 p. doi: 10.1016/j.envpol.2020.115248.
22. Yakushev E., Gebruk A., Osadchiev A., Pakhomova S., Lusher A., Berezina A., van Bavel B., Vorozheikina E., Chernykh D., Kolbasova G., Razgon I., Semiletov I. Microplastics distribution in the Eurasian Arctic is affected by Atlantic waters and Siberian rivers // *Commun. Earth Environ.* 2021. 2. pp. 23. doi: 10.1038/s43247-021-00091-0.
23. Crawford C., Quinn B. Microplastic collection techniques. In: Crawford, B.; Quinn, B. (eds) *Microplastic Pollutants.* 2017. Elsevier Inc, Amsterdam.
24. Lusher A., Tirelli V., O'Connor I., Officer R. Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples // *Sci. Rep.* 2015. 5. 14947 p. doi: 10.1038/srep14947.
25. Ershova A., Makeeva I., Malgina E., Sobolev N., Smolokurov A. Combining citizen and conventional science for microplastics monitoring in the White Sea basin (Russian Arctic) // *Mar. Poll. Bull.* 2021. 173, Part A. 112955 p. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112955.
26. Jones-Williams K., Galloway T.S., Peck V.L., Manno C. Remote, but Not Isolated—Microplastics in the Sub-surface Waters of the Canadian Arctic Archipelago // *Front. Mar. Sci.* 2021. 8. 666482. doi: 10.3389/fmars.2021.666482.
27. Pakhomova S., Berezina A., Lusher A.L., Zhdanov I., Silvestrova K., Zavialov P., Bavel B., Yakushev E. Microplastic variability in subsurface water from the Arctic to Antarctica // *Env. Pol.* 2022. 298. 118808 p. doi: 10.1016/j.envpol.2022.118808.
28. Frank Yu., Vorobiev E., Rakhmatullina S., Trifonov A., Vorobiev D. Screening of Microplastic Content in Surface Waters of Russian Rivers // *Ecol. Ind. Russia.* 2022. 26. pp. 67-71. doi: 10.18412/1816-0395-2022-9-67-71.
29. Frank Y., Khusanov A., Yuldashov M., Vorobiev E., Rakhmatullina S., Rednikin A., Tashbaev S., Mamatkarimova S., Ruchkina K., Namozov S., Turaev L., Sobirov J., Yuldashev A., Vorobiev D. Microplastics in the Syr Darya River tributaries, Uzbekistan // *Water.* 2023. 15. 3698 p. doi: 10.3390/w15203698.

30. Frank Y.A., Vorobiev D.S., Kayler O.A., Vorobiev E.D., Kulinicheva K.S., Trifonov A.A., Soliman Hunter T. Evidence for microplastics contamination of the remote tributary of the Yenisei River, Siberia—The pilot study results // *Water*. 2021. 13. 3248 p. doi: 10.3390/w13223248.
31. Masura J., Baker J., Foster G., Arthur C. *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments*; NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48; NOAA Marine Debris Division: Silver Spring, MD, USA. 2015. 39 p.
32. Ershova A.A., Eremina T.R., Dunayev A.L., Makeeva I.N., Tatarenko Y.A. Study of microplastic pollution in the seas of the Russian Arctic and the Far East // *Arctic: Ecology and Economy*. 2021. 11. pp. 164–177. doi: 10.25283/2223-4594-2021-2-164-177 (in Russian).
33. Lusher A.L., Bråte I.L.N., Munno K., Hurley R.R., Welden N.A. Is it or isn't it: The importance of visual classification in microplastic characterization // *Appl. Spectrosc.* 2020. 74. pp. 1139–1153. doi: 10.1177/0003702820930733.
34. Lusher A.L., Welden N.A., Sobral P., Cole M. Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates // *Anal. Methods*. 2017. 9. pp. 1346–1360. doi: 10.1039/C6AY02415G.
35. Mann H.B., Whitney D.R. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other // *Ann. Math. Stat.* 1947. 18. pp. 50–60. doi: 10.1214/aoms/1177730491.
36. Frias J.P.G.L., Nash R. Microplastics: Finding a consensus on the definition // *Mar. Pollut. Bull.* 2019. 138. pp. 145–147. doi: 10.1016/j.marpolbul.2018.11.022.
37. Koelmans A.A., Mohamed Nor N.H., Hermsen E., Kooi M., Mintenig S.M., De France J. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality // *Water Res.* 2019. 155. pp. 410–422. doi: 10.1016/j.watres.2019.02.054.
38. Huppertsberg S., Knepper T.P. Instrumental analysis of microplastics—benefits and challenges. *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. 410. pp. 6343–6352. doi: 10.1007/s00216-018-1210-8.
39. Karlsson T., Kärman A., Rotander A., Hassellöv M. Comparison between manta trawl and in situ pump filtration methods, and guidance for visual identification of microplastics in surface waters // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. 27. pp. 5559–5571. doi: 10.1007/s11356-019-07274-5.
40. Tokai T., Uchida K., Kuroda M., Isobe A. Mesh selectivity of neuston nets for microplastics // *Mar. Pollut. Bull.* 2021. 165. 112111 p. doi: 10.1016/j.marpolbul.2021.112111.
41. Dris R., Gasperi J., Rocher V., Tassin B. Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: sampling methodological aspects and flux estimations // *Sci. Total Environ.* 2018. 618. pp. 157–164. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.009.
42. Kiefer T., Knoll M., Fath A. Comparing methods for microplastic quantification using the Danube as a model // *Microplastics*. 2023. 2. pp. 322–333. doi: 10.3390/microplastics2040025.
43. Lindeque P.K., Cole M., Coppock R.L., Lewis C.N., Miller R.Z., Watts A.J.R., Wilson-McNeal A., Wright S.L., Galloway T.S. Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size // *Env. Pol., Part A*. 2020. 265. 114721 p. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114721.
44. Brandon J.A., Freibott A., Sala L.M. Patterns of suspended and salp-ingested microplastic debris in the North Pacific investigated with epifluorescence microscopy // *Limnol. Oceanogr. Lett.* 2020. 5. pp. 46–53. doi: 10.1002/lol2.10127.
45. Cable R.N., Beletsky D., Beletsky R., Wigginton K., Locke B.W., Duhaime M.B. Distribution and modeled transport of plastic pollution in the Great Lakes, the world's largest freshwater resource // *Front. Environ. Sci.* 2017. 5. pp. 45. doi: 10.3389/fenvs.2017.00045.
46. Moore M.V., Yamamuro M., Timoshkin O.A., Shirokaya A.A., Kameda Y. Lake-wide assessment of microplastics in the surface waters of Lake Baikal, Siberia // *Limnology*. 2021. 23. pp. 265–274. <https://doi.org/10.1007/s10201-021-00677-9>.
47. Khatmullina L., Isachenko I. Settling velocity of microplastic particles of regular shapes // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. 114. pp. 871–880. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.11.024.

48. Waldschläger K., Schüttrumpf H. Effects of particle properties on the settling and rise velocities of microplastics in freshwater under laboratory conditions // *Environ. Sci. Technol.* 2019. 53. pp. 1958–1966. doi: 10.1021/acs.est.8b06794.
49. Pakhomova S., Zhdanov I., Berezina A., Yakushev E. *Difference in the fate of surface and subsurface microplastics: an example for open and coastal waters*, EGU General Assembly, Vienna, Austria, 24–28 Apr. 2023. EGU23-16273. doi: 10.5194/egusphere-egu23-16273.

**Information about the authors:**

**Frank Yulia A.** – Cand. Sci. (Biol.), Associate Professor, Department of Ichthyology and Hydrobiology, Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: yulia.a.frank@gmail.com

**Ershova A.A.** – Cand. Sci. (Geographical), Associate Professor, Russian State Hydrometeorological University, Plastic Pollution Research Laboratory PlasticLab (Saint-Petersburg, Russia). E-mail: plasticlab.2019@gmail.com

**Vorobiev Egor D.** – Master’s student, Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vorobievegor@gmail.com

**Vorobiev Danil S.** – Doct. Sci. (Biol.), Director of the Institute, Biological Institute, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: danilvorobiev@yandex.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed to this article as follows: Yulia A. Frank (40%), Alexandra A. Ershova (40%), Egor D. Vorobiev (10%), Danil S. Vorobiev (10%). The authors declare no conflicts of interests.**

**Информация об авторах:**

**Франк Юлия Александровна** – кандидат биологических наук, доцент кафедры ихтиологии и гидробиологии Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6347-4009>. E-mail: yulia.a.frank@gmail.com

**Ершова Александра Александровна** – кандидат географических наук, лаборатория ПластикЛаб Российского государственного гидрометеорологического университета (Санкт-Петербург, Россия); кафедра ихтиологии и гидробиологии Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3634-7009>. E-mail: plasticlab.2019@gmail.com

**Воробьев Егор Данилович** – магистрант Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5764-6134>. E-mail: vorobievegor@gmail.com

**Воробьев Данил Сергеевич** – доктор биологических наук, директор Биологического института Томского государственного университета (Томск, Россия). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4397-4406>. E-mail: danilvorobiev@yandex.ru

**Вклад авторов: Ю.А. Франк – 40%, А.А. Ершова – 40%, Е.Д. Воробьев – 10%, Д.С. Воробьев – 10%. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

*The article was submitted 18.07.2024; accepted for publication 16.08.2024  
Статья поступила в редакцию 18.07.2024; принята к публикации 16.08.2024*

Научная статья

УДК 544.558 + 66.017

doi: 10.17223/24135542/34/9

## **Химическое строение покрытий, осажденных при активации гексаметилдисилоксана в тлеющем разряде в потоке газа**

**Даниил Александрович Зуза<sup>1</sup>, Виталий Олегович Нехорошев<sup>2</sup>, Александр Владимирович Батраков<sup>3</sup>, Ирина Александровна Курзина<sup>4</sup>**

*1, 2, 3 Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

*4 Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> zzdnl@yandex.ru*

*<sup>2</sup> nvo@lnp.hcei.tsc.ru*

*<sup>3</sup> batrakov@lve.hcei.tsc.ru*

*<sup>4</sup> kurzina99@mail.ru*

**Аннотация.** Цель настоящей работы – выявление особенностей и закономерностей формирования химического строения полимер-подобного покрытия, осаждаемого при плазмохимической активации гексаметилдисилоксана в катодных слоях и плазме положительного столба тлеющего разряда. Тлеющий разряд поддерживался в потоке смеси аргон / гексаметилдисилоксан. Расход аргона составлял 230 мг/мин. Покрытия осаждались в шести различных режимах работы плазмохимической системы. Режимы работы определялись скоростью расхода гексаметилдисилоксана, которая составляла от 1 до 10 мг/мин, и средним током разряда, устанавливаемым в диапазоне от 5 до 50 мА. Химическое строение полученных покрытий было идентифицировано с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Показано, что при варьировании тока разряда и расхода гексаметилдисилоксана в изучаемой системе образуется широкий спектр различных по химическому строению покрытий. Было идентифицировано четыре различных вида полученных покрытий: полиметилсилоксан-подобная структура, шитая алифатическими углеводородными звеньями с высоким ( $C/Si = 9,4$ ) и низким ( $C/Si = 2,9$ ) содержанием углеводородных звеньев, полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, шитые карбосилановыми, силоксановыми и алифатическими звеньями с высоким ( $C/Si = 5,1$ ) и низким ( $C/Si = 1,5$ ) содержанием углеводородных звеньев. Было обнаружено значительное влияние расхода гексаметилдисилоксана на химическую структуру. Наиболее интересной особенностью некоторых полученных кремнийорганических покрытий является высокое относительное содержание углерода. Установлено, что количество углеводородных звеньев в покрытии повышается с током разряда. Выдвинуто предположение об образовании углеводородных пленкообразующих частиц в катодных слоях разряда вследствие иониндуцированных процессов.

**Ключевые слова:** тлеющий разряд, плазменная полимеризация, кремнийорганические покрытия, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Зуза Д.А., Нехорошев В.О., Батраков А.В., Курзина И.А. Химическое строение покрытий, осажденных при активации гексаметилдисилоксана в тлеющем разряде в потоке газа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 106–119. doi: 10.17223/24135542/34/9

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/9

## **Chemical constitution of coatings deposited under hexamethyldisiloxane activation in a glow discharge in a gas flow**

**Daniil A. Zuza<sup>1</sup>, Vitaly O. Nekhoroshev<sup>2</sup>,  
Alexander V. Batrakov<sup>3</sup>, Irina A. Kurzina<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> *Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia*

<sup>4</sup> *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *zzdnl@yandex.ru*

<sup>2</sup> *nvo@lnp.hcei.tsc.ru*

<sup>3</sup> *batrakov@lve.hcei.tsc.ru*

<sup>4</sup> *kurzina99@mail.ru*

**Abstract.** The aim of the present work is to reveal peculiarities and regularities of formation of chemical constitution of polymer-like coatings deposited under plasma-chemical activation of hexamethyldisiloxane in cathode layers and positive column plasma of glow discharge. The glow discharge was maintained in an argon/hexamethyldisiloxane mixture flow. The argon flow rate was 230 mg/min. The coatings were deposited in six different modes of the plasma-chemical system. The modes were determined by the flow rate of hexamethyldisiloxane, which ranged from 1 to 10 mg/min, and the average discharge current, which was set between 5 and 50 mA. The chemical constitution of the obtained coatings was identified using X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. It is shown that varying the discharge current and hexamethyldisiloxane flow rate in this system produces a wide range of coatings of different chemical constitution. Four different types of coatings obtained were identified: polymethylsiloxane-like structure cross-linked with aliphatic hydrocarbon links with high (C/Si = 9.4) and low (C/Si = 2.9) hydrocarbon linkages, polyhedral oligomeric silsesquioxanes cross-linked with carbosilane, siloxane and aliphatic links with high (C/Si = 5.1) and low (C/Si = 1.5) hydrocarbon linkages. A significant effect of hexamethyldisiloxane flow rate on the chemical structure was found. The most interesting feature of some of the obtained organosilicon coatings is the high relative carbon content. The amount of hydrocarbon links in the coating was found to increase with discharge current. The assumption of formation of hydrocarbon film-forming particles in the cathode layers of the discharge due to ion-induced processes is put forward.

**Keywords:** glow discharge, plasma polymerization, organosilicon coatings, plasma-enhanced chemical vapour deposition, infrared spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy

**Acknowledgments:** The study was carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority 2030).

**For citation:** Zuza, D.A., Nekhoroshev, V.O., Batrakov, A.V., Kurzina, I.A. Chemical constitution of coatings deposited under hexamethyldisiloxane activation in a glow discharge in a gas flow. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 106–119. doi: 10.17223/24135542/34/9

## Введение

Метод плазмохимического осаждения позволяет за минуты синтезировать полимер-подобные покрытия с использованием неравновесной плазмы газовых разрядов в одну стадию без использования растворителей [1–4]. Такие покрытия интересны своими уникальными физико-химическими свойствами [2, 3]. В частности, плазмохимическим методом получают кремнийорганические полимер-подобные покрытия, обладающие специфическими свойствами [3].

Во многом физико-химические свойства покрытия, такие как плотность, смачивание, газопроницаемость и т.д., определяются его химическим строением [4–6]. В свою очередь, химия полимеризованных с использованием плазмы покрытий в значительной степени определяется условиями плазмохимического синтеза. Известно, что варьирование внешнезадаваемых параметров, таких как ток и мощность разряда, расход и состав реакционной смеси, значительно влияет на протекание процессов активации и плазменной полимеризации [7]. Таким образом, одним из путей развития метода является изучение влияния условий поддержания газового разряда на химическое строение и выявление специфических процессов, определяющих состав и структуру покрытия.

Авторами настоящей статьи была разработана и исследована плазмохимическая система дистанционного локального осаждения, основанная на тлеющем разряде постоянного тока, поддерживаемого в потоке газа при низком давлении [8]. Характерной особенностью тлеющего разряда является наличие различных областей, где интенсивность свечения, плотность электронного и ионного токов, а также напряженность продольного поля и объемный заряд различаются. Различия физических параметров разных областей разряда позволяют предположить, что плазмохимические процессы активации исходного соединения также будут существенно различаться, что в конечном итоге повлияет на химическое строение покрытий. В работе [9] нами было подробно изучено химическое строение полимер-подобных кремнийорганических покрытий при активации гексаметилдисилоксана (ГМДСО) в плазме положительного столба тлеющего разряда, поддерживаемого в потоке аргона, и выявлена взаимосвязь между условиями плазмохимической активации и степенью фрагментации исходной молекулы. Цель настоящей работы – выявление особенностей и закономерностей формирования химического строения полимер-подобного покрытия осаждаемого при плазмохи-

мической активации ГМДСО в катодных слоях разряда и плазме положительного столба.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** В качестве плазмообразующего материала в настоящей работе использовался аргон (99,998%, ПТК-Криоген). Выбор аргона обусловлен химической инертностью газа. В качестве исходного вещества для осаждения полимер-подобного покрытия использовался гексаметилдисилоксан (99,5%, ЭКОС-1) –  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , что обусловлено его относительно высоким давлением насыщенных паров и низкой токсичностью. В качестве подложек использовались медные диски и кремниевые пластины площадью 3 см<sup>2</sup>.

**Эксперимент.** Принципиальная схема используемого плазмохимического реактора представлена на рис. 1.

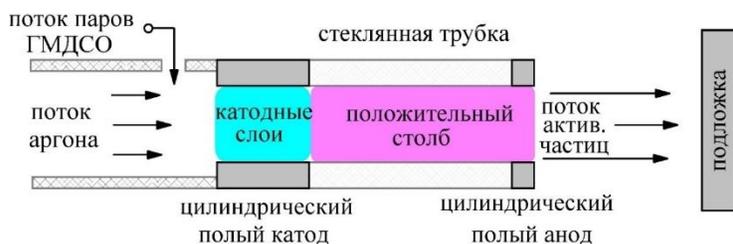


Рис.1. Принципиальная схема плазмохимического реактора

Процессы плазмохимической активации ГМДСО протекали в плазмохимическом реакторе, состоящем из двух коаксиально расположенных полых электродов из нержавеющей стали и соединяющей их стеклянной трубки с внутренним диаметром 3,5 мм. Поток смеси аргон / ГМДСО подавался в газоразрядную систему через цилиндрический полый катод (см. рис.1). В реакторе молекулы ГМДСО активировались как в области катодных слоев, так и в области положительного столба тлеющего разряда в потоке газа. Действие потока плазмообразующего газа способствовало выносу активированных в плазме частиц из области разряда через цилиндрический полый анод (см. рис. 1). Подложки располагались перпендикулярно потоку активированных частиц на расстоянии 15 мм от торца анода. В результате газофазных и гетерогенных реакций рекомбинации активированных частиц (преимущественно свободных радикалов) на поверхности подложки формировалось полимер-подобное покрытие.

Плазмохимический реактор был установлен в вакуумной камере, снабженной датчиком давления Pfeiffer PKR 261 и двухступенчатой системой откачки. С использованием источника питания, подробно описанного в работе [10], зажигался и поддерживался тлеющий разряд в потоке газа. Расход аргона устанавливался на уровне 230 мг/мин (130 см<sup>3</sup>/мин, с.у.). Скорость расхода аргона определяла давление в вакуумной камере, которое при

заданном расходе составляло 1 Па. После установления тлеющего разряда пары ГМДСО подмешивались в поток аргона. Скорость расхода паров составляла от 1 до 10 мг/мин (от 0,13 до 1,3 см<sup>3</sup>/мин, с.у.). Расходы газа и паров регулировались с помощью расходомеров РРГ-10 (Элточприбор). Длительность осаждения составляла 10 мин.

Диагностика разряда осуществлялась с использованием цифрового осциллографа Tektronix TDS2014В. Напряжение горения разряда измерялось при помощи высоковольтного делителя. Ток разряда измерялся с помощью шунтирующего резистора сопротивлением 1 Ом.

В работе рассматривается шесть образцов, полученных при различных условиях горения разряда. Различия в условиях горения разряда обуславливались варьированием среднего тока разряда  $I_D$  в диапазоне от 5 до 50 мА и варьированием расхода ГМДСО  $F$  в диапазоне от 1 до 10 мг/мин.

**Методы анализа.** Химическое строение полученных покрытий идентифицировалось с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКС).

Инфракрасные спектры регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра Agilent Cary 630 с нарушенным полным внутренним отражением на кристалле алмаза в диапазоне волновых чисел от 4 000 до 350 см<sup>-1</sup>. Для регистрации инфракрасных спектров полимеры наносились на кремниевые подложки. Полосы поглощения были идентифицированы с использованием литературных источников [9, 11–18].

Фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью фотоэлектронного спектрометра PHI5000 VersaProbe II (Physical Electronics, США), используя пучок монохроматического Al(Kα)-излучения диаметром 100 мкм (1 486,6 эВ). Энергия прохождения составляла 46,95 эВ. Спектры были записаны в трех разных точках каждого образца. Для анализа спектров использовался программный пакет CasaXPS. Анализ РФЭ-спектров заключался в определении относительных атомных концентраций C, Si и O, а также исследовании химического окружения атомов углерода и кремния путем разложения спектров высокого разрешения на элементарные компоненты. Область C 1s РФЭ-спектра разлагалась на три элементарных компонента, один из которых соответствовал углероду в метильной и метиленовой группе, связанной с атомами кремния или углерода, два остальных соответствовали окисленным состояниям углерода – атомы углерода, имеющие в своем окружении один или два атома кислорода. Область Si 2p РФЭ-спектра разлагалась на пять элементарных компонентов в зависимости от количества атомов кислорода в окружении: (R-)<sub>4</sub>Si – неокисленный кремний, (R-)<sub>3</sub>Si(-O) – монофункциональный, (R-)<sub>2</sub>Si(-O)<sub>2</sub> – дифункциональный, (R-)Si(-O)<sub>3</sub> – трифункциональный, Si(-O)<sub>4</sub> – четырехфункциональный кремний, где R – атом кремния, углерода или водорода. Методика подгонки спектров, включающая выбор формы линии, фона и полуширины элементарных компонентов, а также определение положения их максимумов, описание метода калибровки шкалы энергии, смещенной вследствие подзарядки, подробным образом расписана и обоснована в работе [9].

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены ИК-спектры образцов покрытий.

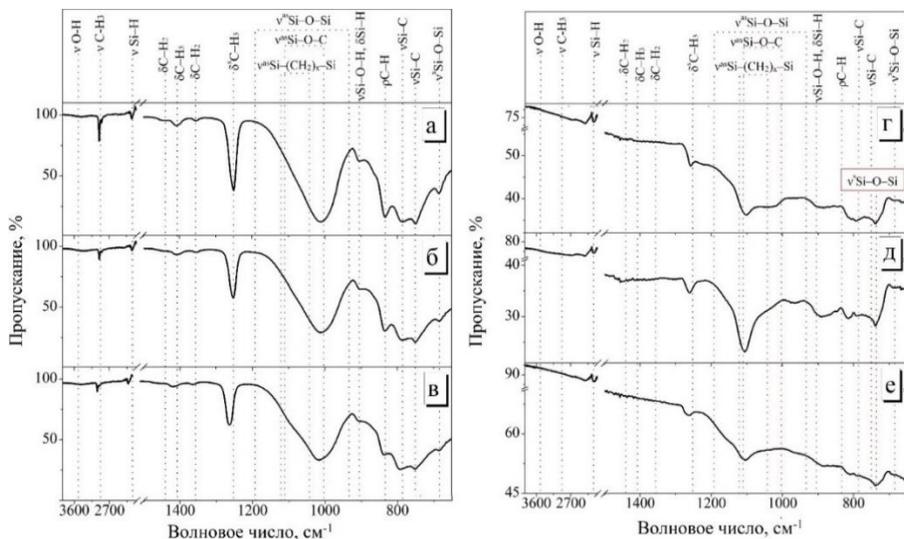


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов покрытий, полученных при  $I_D = 6$  МА,  $F = 10$  мг/мин (а),  $I_D = 20$  МА,  $F = 10$  мг/мин (б),  $I_D = 30$  МА,  $F = 10$  мг/мин (в),  $I_D = 10$  МА,  $F = 1$  мг/мин (г);  $I_D = 34$  МА,  $F = 1$  мг/мин (д);  $I_D = 50$  МА,  $F = 1$  мг/мин (е)

Как видно, спектры значительно различаются в зависимости от расхода ГМДСО. В спектрах, полученных при расходе 10 мг/мин (см. рис. 2, а, б, в), наблюдаются полосы поглощения, соответствующие метильной ( $2958$ ,  $2895$ ,  $1406$  и  $1250$ – $1270$   $\text{см}^{-1}$ ) и метиленовой ( $1140$  и  $1355$   $\text{см}^{-1}$ ) группам, связям Si–H ( $2120$  и  $905$   $\text{см}^{-1}$ ) и, вероятно, силанольным группам Si–O–H ( $905$   $\text{см}^{-1}$ ). В области  $890$ – $650$   $\text{см}^{-1}$  наблюдается четыре максимума поглощения, три из которых были соотнесены со структурами O–Si–(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ( $833$  и  $750$   $\text{см}^{-1}$ ) и O<sub>2</sub>–Si–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $790$   $\text{см}^{-1}$ ), а одна – с симметричными валентными колебаниями Si–O–Si ( $685$   $\text{см}^{-1}$ ). В области  $1200$ – $950$   $\text{см}^{-1}$  наблюдается максимум поглощения при  $1015$ – $1010$   $\text{см}^{-1}$ , что совместно с шириной полосы поглощения указывает на образование нерегулярной разветвленной полисилоксановой структуры, вероятно, включающей циклы  $[\text{Si-O}]_n$  ( $n \geq 4$ ). Кроме того, в области  $1200$ – $900$   $\text{см}^{-1}$  ИК-спектра образца, полученного при высоком токе разряда и высоком расходе ГМДСО (см. рис. 2, в), явно наблюдается плечо с максимумом около  $1080$   $\text{см}^{-1}$ , которое может соответствовать ассиметричным валентным колебаниям Si–C–Si. Поскольку поглощение Si–O–Si имеет более высокую интенсивность и часто маскирует поглощение Si–C–Si, резонно предположить, что содержание алифатических углеводородных структур в этом образце значительно выше, чем в других.

Вследствие сравнительно малой толщины покрытий, полученных при расходе ГМДСО 1 мг/мин, в спектрах этих образцов (см. рис. 2, г, д, е)

наблюдается поглощение инфракрасного излучения кремниевой подложкой, что, однако, не мешает выполнить качественный анализ спектров. Можно заметить, что в области спектра  $1\ 200\text{--}950\ \text{см}^{-1}$  максимальное поглощение наблюдается при  $1\ 102\text{--}1\ 110\ \text{см}^{-1}$ , что значительно отличается от ранее рассмотренных случаев. Поскольку максимум поглощения Si–O–Si значительно зависит от валентного угла связи Si–O–Si [18], следует ожидать значительного изменения химической структуры. Согласно [14], наблюдаемое положение максимума указывает на образование каркасных и лестничных силесквиоксановых структур. На образование силесквиоксан-подобных структур также указывает положение максимума полосы  $\delta^s\ \text{C}\text{--}\text{H}_3$   $1\ 263\text{--}1\ 264\ \text{см}^{-1}$ . В области  $880\text{--}700\ \text{см}^{-1}$  также наблюдаются значительные изменения, здесь возникает полоса поглощения высокой интенсивности с максимумом при  $739\ \text{см}^{-1}$ . Скорее всего, эта полоса соответствует симметричным валентным колебаниям Si–O–Si, и ее сдвиг в сторону больших волновых чисел является результатом изменения валентного угла Si–O–Si.

На рис. 3 и 4 результаты анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров образцов представлены в виде зависимостей от среднего тока разряда. Рассмотрим полученные атомные соотношения (рис 3.).

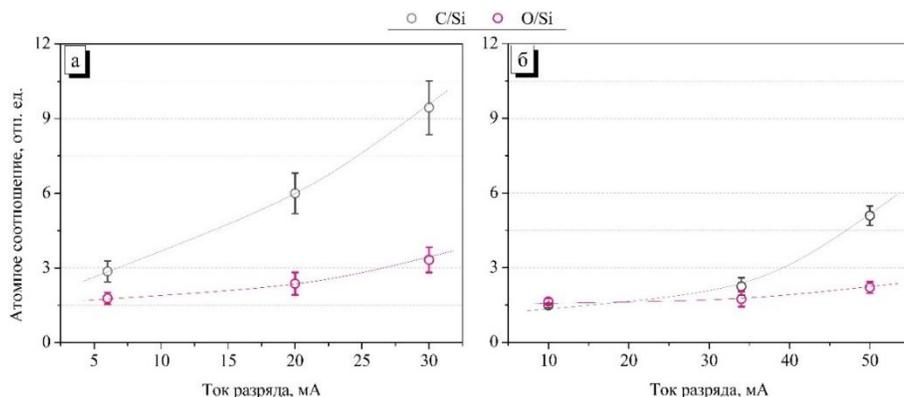


Рис. 3. Атомные соотношения C/Si и Si/O на поверхности покрытий в зависимости от тока разряда при расходе ГМДСО 10 мг/мин (а), 1 мг/мин (б)

Как видно из рис. 3, а, для образцов, полученных при расходе ГМДСО 10 мг/мин, соотношение C/Si с увеличением тока разряда повышается сначала с 2,9 до 6, а затем до 9,4. Соотношение O/Si также увеличивается и составляет от 1,6 до 3,3. Полученные атомные соотношения крайне необычны для покрытия, осажденного при плазмохимической активации ГМДСО в инертной среде. Зачастую, как было показано и в нашей работе [9], где молекулы ГМДСО активировались в плазме положительного столба, и в работе других авторов [5], где процессы активации протекают в высокочастотном разряде, соотношение C/Si не превышает 2. Кроме того, стоит отметить, что для исходной молекулы ГМДСО соотношения C/Si и O/Si составляют 3 и 0,5, соответственно. При расходе ГМДСО 1 мг/мин наблюдается подобное

поведение зависимости и высокие атомные соотношения C/Si (от 1,5 до 5,1) и O/Si (от 1,7 до 2,3). Полученные соотношения элементов явно указывают на существование специфических процессов, протекающих при рассматриваемом подходе к плазмохимической активации исходного соединения.

Анализ атомных соотношений подтверждает выделенную ранее природу плеча, наблюдаемого в области  $1\ 200\text{--}900\ \text{см}^{-1}$  инфракрасного спектра образца (см. рис. 2, в). Таким образом, при рассмотрении химического строения полученных покрытий следует иметь в виду, что карбосилановые связи здесь могут играть важную роль в структуре высокомолекулярного соединения и его конфигурации.

При анализе области C 1s рентгеновских спектров (рис. 4) установлено, что каждый образец содержит относительно высокую долю окисленного углерода – от 25 до 48% от общего количества атомов углерода. При этом процессы окисления углерода протекают всегда, вне зависимости от условий горения разряда, что также является особенностью рассматриваемого подхода к активации. Окисление углерода свидетельствует о высокой вероятности диссоциации связи C–H в разряде. Как было показано в нашей работе [9], такие процессы протекают в довольно «жестких» условиях, когда средняя энергия, рассеиваемая на активацию одной молекулы, превышает 80 эВ на молекулу, тогда как при значительно более низких энергиях, 30 эВ на молекулу и ниже, образования окисленного углерода не наблюдается.

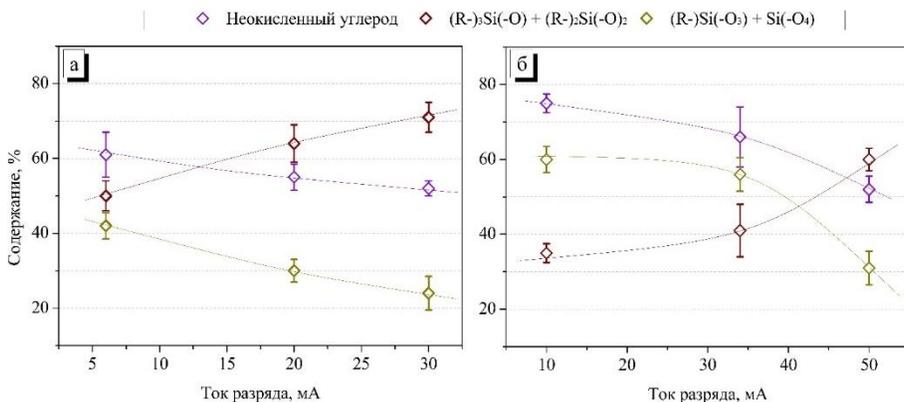


Рис. 4. Содержание неокисленных атомов углерода относительно общего количества атомов углерода; суммарное содержание монофункционального (R-)Si(-O) и дифункционального (R-)2Si(-O)2 кремния относительно общего содержания атомов кремния; суммарное содержание трифункционального (R-)Si(-O3) и тетрафункционального кремния Si(-O4) относительно общего содержания атомов кремния в зависимости от тока разряда при расходе ГМДСО 10 мг/мин (а), 1 мг/мин (б)

Любопытные результаты показал анализ химического окружения атомов кремния. Ожидалось, что с увеличением тока и, соответственно, мощности разряда при фиксированном расходе ГМДСО будет увеличиваться количество трифункциональных (R-)Si(-O3) и тетрафункциональных Si(-O4) атомов кремния в связи с увеличением вероятности диссоциации связи Si–C.

Однако, вопреки ожиданиям, видно, что с увеличением тока разряда, напротив, увеличивается количество монофункционального  $(R-)_3Si(-O)$  и дифункционального  $(R-)_2Si(-O)_2$  кремния.

При анализе РФЭ-спектров была также обнаружена интересная тенденция: вне зависимости от расхода паров исходного вещества с увеличением соотношения C/Si количество Si–O связей в покрытии уменьшается. Эта тенденция графически представлена на рис. 5 в виде зависимости суммарного содержания три- и тетрафункционального кремния и суммарного содержания моно- и дифункционального кремния от соотношения C/Si.

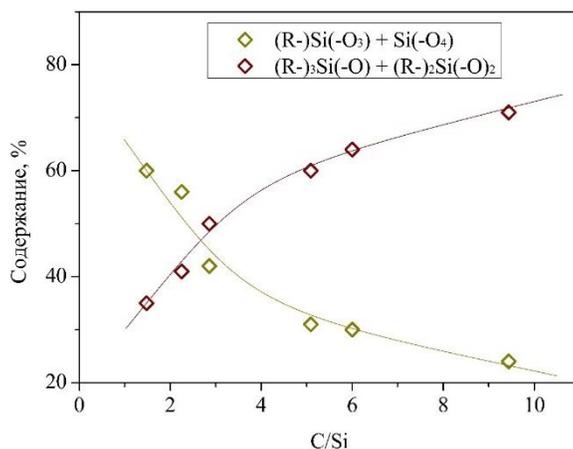


Рис. 5. Суммарное содержание монофункционального и дифункционального кремния, а также суммарное содержание трифункционального и четырехфункционального кремния в зависимости от соотношения C/Si

Наблюдаемые факты – высокое соотношение C/Si, высокое содержание окисленного углерода и наблюдаемая тенденция уменьшения связей Si–O с увеличением C/Si – могут объясняться тем, что в объеме плазмохимического реактора происходит образование углеводородных высокорективных активированных частиц, причем их концентрация увеличивается с увеличением тока разряда. По мере увеличения числа углеводородных активированных частиц возрастает вероятность их рекомбинации с активными центрами на атомах кремния, что предотвращает постплазменное окисление атомов кремния (взаимодействие кислорода воздуха с радикальными центрами после разгерметизации камеры), и, как следствие, при анализе области Si 2p наблюдается меньшее количество связей Si–O.

Любопытным также является происхождение таких частиц. Поскольку при активации ГМДСО только в плазме положительного столба таких явлений не наблюдалось, попробуем рассмотреть отличия в условиях активации в случае активации ГМДСО в плазме положительного столба [9] и в случае активации ГМДСО сначала в катодных слоях, а затем в плазме положительного столба. И один и другой эксперименты проводились на одной и той же плазмохимической системе, при одинаковых расходах ГМДСО и аргона,

отличалось лишь место инъекции паров в плазмохимический реактор. В настоящем эксперименте пары вводили в плазмохимический реактор через полярный катод, из-за чего и длина активного сегмента положительного столба была примерно в два раза больше. Следовательно, энергия, рассеиваемая на активацию, также должна увеличиться примерно в два раза, что связано с увеличением времени пребывания молекул в области положительного столба. Однако увеличение удельной энергии в два раза не объясняет наблюдаемое, поскольку в эксперименте [9] увеличение удельной энергии даже на порядок не приводило ни к чему подобному. Следовательно, причина кроется в катодных слоях.

При инъекции ГМДСО через полярный катод пленка осаждается на внутренней поверхности катода, что влияет и на сам режим горения разряда [8]. Поскольку на катод протекает ионный ток, во время осаждения на катоде должны происходить процессы взаимодействия между ионами, ускоряющимися в области катодного падения, и тонким слоем формирующегося покрытия и адсорбированных частиц. Таким образом, необходимо рассмотреть, какое влияние на растущий слой могут оказывать ионно-индуцированные процессы. Исследователи, изучающие взаимодействие полидиметилдисилоксана с ионами аргона, наблюдали элиминирование метильных групп [19, 20]. Авторы работы [21] сообщили о нанесении  $\text{SiO}_2$ -подобных покрытий с использованием тетраэтоксисилана,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ , и метода химического осаждения из газовой фазы с ионной активацией. Они использовали ионы  $\text{Ar}^+$  со средней энергией 100 эВ и наблюдали элиминирование углеродсодержащих фрагментов. В наших условиях в плазмохимической системе энергии ионов могут быть значительно выше 100 эВ. Таким образом, вероятным процессом образования углеводородных пленкообразующих частиц является разрушение кремнийорганической пленки на катоде под воздействием вторичных ионно-индуцированных процессов и дальнейшее выделение фрагментов в газовую фазу. Поток аргона транспортирует эти частицы к положительному столбу, где они могут подвергнуться вторичной активации, взаимодействовать с другими фрагментами ГМДСО или без каких-либо преобразований достичь поверхности подложки. Более высокий ток разряда увеличивает интенсивность ионной бомбардировки и, следовательно, количество активированных углеводородных частиц в газовой фазе.

Результаты анализа химической структуры полученных материалов свидетельствуют, что при расходе ГМДСО 10 мг/мин в покрытии преобладают моно- и дифункциональные атомы кремния, что в целом соответствует структуре сложного полиметилсилоксан-подобного вещества с большим количеством разветвлений и циклов, обусловленных присутствием три- и тетрафункциональных атомов кремния. Основной особенностью полученных покрытий является высокое содержание углеводородных звеньев, состоящих из алифатических углеводородных составных звеньев. При этом содержание углеводородных звеньев можно регулировать путем изменения тока разряда. При расходе 1 мг/мин ИК-спектры указывают на образование вещества, содержащего силсесквиоксанные структуры, что не совсем соответствует

данным анализа химического окружения кремния, поскольку силсесквиоксаны состоят из тетра- и трифункционального кремния. Вероятно, дело в том, что химическое строение полученных в таком режиме покрытий представляет собой связанные в единую сеть карбосилановыми, силоксановыми и алифатическими звеньями полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны. При этом длина и плотность штифков увеличиваются с увеличением тока разряда.

### **Выводы**

Проведен анализ химического строения покрытий, осажденных при активации гексаметилдисилоксана в тлеющем разряде низкого давления, поддерживаемого в потоке газа. Анализ химического строения подразумевал совместную интерпретацию данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в частности элементного состава и химического окружения атомов углерода и кремния, и инфракрасной спектроскопии для качественной идентификации функциональных групп и химических связей. Показано, что при варьировании тока разряда и расхода ГМДСО в изучаемой системе образуется широкий спектр различных по химическому строению покрытий.

Концентрация паров ГМДСО в газовой смеси оказывает влияние в большей степени на химическую структуру, нежели на элементный состав осаждаемых полимерных покрытий. При расходе гексаметилдисилоксана 10 мг/мин образуется полиметилсилоксан-подобная структура, считающаяся алифатическими углеводородными звеньями. При расходе 1 мг/мин образуются полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, шитые карбосилановыми, силоксановыми и алифатическими звеньями.

В указанном диапазоне расходов ГМДСО изменение тока разряда от 5 до 50 мА существенно влияет на элементный состав. Таким образом, особенностью рассматриваемого реактора является возможность получать покрытия, в которых элементное соотношение C/Si изменяется в широких пределах – от 1,5 до 9,4. Стоит отметить, что верхняя граница этого диапазона существенно выше, чем для известных плазмохимических систем. Высокое относительное содержание углерода обусловлено образованием углеводородных пленкообразующих частиц в разряде. Выдвинуто предположение, что одну из ключевых ролей в их образовании играют ионно-индуцированные процессы в катодных слоях разряда.

### **Список источников**

1. Snyders R., Hegemann D., Thiry D., Zabeida O., Klemberg-Sapieha J., Martinu L. Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings // *Plasma Sources Science and Technology*. 2023. Vol. 32. Art. 074001.
2. Carneiro de Oliveira J., Airoudj A., Kunemann P., Bally-Le Gall F., Roucoules V. Mechanical properties of plasma polymer films: a review // *SN Applied Science*. 2021. Vol. 3. Art. 656.
3. de Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S., Ribeiro R.P., Delgado-Silva A.O., Rangel E.C. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane – a review // *Vacuum*. 2021. Vol. 194. Art. 110556.
4. Dufour T. From Basics to Frontiers: A Comprehensive Review of Plasma-Modified and Plasma-Synthesized Polymer Films // *Polymers*. 2023. Vol. 15 (17). Art. 3607.

5. Hegemann D., Bülbül E., Hanselmann B., Schütz U., Amberg M., Gaiser S. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. Vol. 18. Art. e2000176.
6. Kleines L., Wilski S., Alizadeh P., Rubner J., Wessling M., Hopmann C., Dahlmann R. Structure and gas separation properties of ultra-smooth PE-CVD silicon organic coated composite membranes // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 421. Art. 127338.
7. Hegemann D. Plasma activation mechanisms governed by specific energy input: Potential and perspectives // *Plasma Processes and Polymers*. 2023. Vol. 20. Art. e2300010.
8. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Kurzina I.A. Characterization of hexamethyldisiloxane plasma polymerization in a DC glow discharge in an argon flow // *Vacuum*. 2023. Vol. 207. Art. 111690.
9. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. Chemical constitution of coatings deposited remotely by activation of hexamethyldisiloxane in positive column plasma of glow discharge in argon flow // *Vacuum*. 2024. Vol. 221. Art. 112858.
10. Korolev Y.D., Nekhoroshev V.O., Frants O.B., Bolotov A.V., Landl N.V. Power Supply for Generation of Low-Temperature Plasma Jets // *Russian Physics Journal*. 2020. Vol. 62 (11). P. 2052–2058.
11. Grill A., Neumayer D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization // *Journal of Applied Physics*. 2003. Vol. 94 (10). P. 6697–6707.
12. Nagasawa H., Minamizawa T., Kanezashi M., Yoshioka T., Tsuru T. Microporous organosilica membranes for gas separation prepared via PECVD using different O/Si ratio precursors // *Journal of Membrane Science*. 2015. Vol. 489. P. 11–19.
13. Dakroub G., Duguet T., Esvan J., Lacaze-Dufaure C., Roualdes S., Rouessac V. Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 25. Art. 101256.
14. Sato Y., Hayami R., Gunji T. Characterization of NMR, IR, and Raman spectra for siloxanes and silsesquioxanes: a mini review // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022. Vol. 104. P. 36–52.
15. Gilliam M.A., Farhat S.A., Garner G.E., Stubbs B.P., Peterson B.B. Characterization of the deposition behavior and changes in bonding structures of hexamethyldisiloxane and decamethylcyclopentasiloxane atmospheric plasma-deposited films // *Plasma Processes and Polymers*. 2019. Vol. 16. Art. e1900024.
16. Raynaud P., Despax B., Segui Y., Caqueneau H. FTIR Plasma Phase Analysis of Hexamethyldisiloxane Discharge in Microwave Multipolar Plasma at Different Electrical Powers // *Plasma Processes and Polymers*. 2005. Vol. 2 (1). P. 45–52.
17. Li H., Zhang L., Cheng L., Wang Y., Yu Z., Huang M., Tu H., Xia H. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28 (4). P. 887–891.
18. Voronkov M.G., Yuzhelevskii Y.A., Mileshkevich V.P. The Siloxane Bond and Its Influence on the Structure and Physical Properties of Organosilicon Compounds // *Russian Chemical Reviews*. 1975. Vol. 44 (4). P. 355–372.
19. Vladkova T.G., Keranov I.L., Dineff P.D., Youroukov S.Y., Avramova I.A., Krasteva N., Altankov G.P. Plasma based Ar<sup>+</sup> beam assisted poly(dimethylsiloxane) surface modification // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005. Vol. 236 (1-4). P. 552–562.
20. Bodö P., Sundgren J.-E. Titanium deposition onto ion-bombarded and plasma-treated polydimethylsiloxane: Surface modification, interface and adhesion. *Thin Solid Films*. 1986. Vol. 136 (1). P. 147–159.
21. Yoshimura S., Sugimoto S., Takeuchi T., Kiuchi M. Low-energy Ar<sup>+</sup> ion-beam-induced chemical vapor deposition of silicon dioxide films using tetraethyl orthosilicate // *Heliyon*. 2023. Vol. 9. Art. e14643.

## References

1. Snyders, R., Hegemann, D., Thiry, D., Zabeida, O., Klemberg-Sapieha, J., Martinu, L. Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings. *Plasma Sources Science and Technology*. 2023, 32, 074001.
2. Carneiro de Oliveira, J., Airoudj, A., Kunemann, P., Bally-Le Gall, F., Roucoules, V. Mechanical properties of plasma polymer films: a review. *SN Applied Science*. 2021, 3, 656.
3. de Freitas, A.S.M., Maciel, C.C., Rodrigues, J.S., Ribeiro, R.P., Delgado-Silva, A.O., Rangel, E.C. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review. *Vacuum*. 2021, 194, 110556.
4. Dufour, T. From Basics to Frontiers: A Comprehensive Review of Plasma-Modified and Plasma-Synthesized Polymer Films. *Polymers*. 2023, 15(17), 3607.
5. Hegemann, D., Bülbül, E., Hanselmann, B., Schütz, U., Amberg, M., Gaiser, S. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited. *Plasma Processes and Polymers*. 2021, 18, e2000176
6. Kleines, L., Wilski, S., Alizadeh, P., Rubner, J., Wessling, M., Hopmann, C., Dahlmann, R. Structure and gas separation properties of ultra-smooth PE-CVD silicon organic coated composite membranes. *Surface and Coatings Technology*. 2021, 421, 127338.
7. Hegemann, D. Plasma activation mechanisms governed by specific energy input: Potential and perspectives. *Plasma Processes and Polymers*. 2023, 20, e2300010.
8. Zuza, D.A., Nekhoroshev, V.O., Batrakov, A.V., Markov, A.B., Kurzina, I.A., Characterization of hexamethyldisiloxane plasma polymerization in a DC glow discharge in an argon flow. *Vacuum*. 2023, 207, 111690.
9. Zuza, D.A., Nekhoroshev, V.O., Batrakov, A.V., Markov, A.B., Chernyavskii, A.V., Kurzina, I.A., Chemical constitution of coatings deposited remotely by activation of hexamethyldisiloxane in positive column plasma of glow discharge in argon flow. *Vacuum*. 2024, 221, 112858.
10. Korolev, Y.D., Nekhoroshev, V.O., Frants, O.B., Bolotov, A.V., Landl, N.V. Power Supply for Generation of Low-Temperature Plasma Jets. *Russian Physics Journal*. 2020, 62(11), 2052–2058.
11. Grill, A., Neumayer, D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics*. 2003, 94(10), 6697-6707.
12. Nagasawa, H., Minamizawa, T., Kanezashi, M., Yoshioka, T., Tsuru, T. Microporous organosilica membranes for gas separation prepared via PECVD using different O/Si ratio precursors. *Journal of Membrane Science*. 2015, 489, 11-19.
13. Dakroub, G., Duguet, T., Esvan, J., Lacaze-Dufaure, C., Roualdes, S., Rouessac, V. Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films. *Surfaces and Interfaces*. 2021, 25, 101256.
14. Sato, Y., Hayami, R., Gunji, T. Characterization of NMR, IR, and Raman spectra for siloxanes and silsesquioxanes: a mini review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2022, 104, 36–52.
15. Gilliam, M.A., Farhat, S.A., Garner, G.E., Stubbs, B.P., Peterson, B.B. Characterization of the deposition behavior and changes in bonding structures of hexamethyldisiloxane and decamethylcyclopentasiloxane atmospheric plasma-deposited films. *Plasma Processes and Polymers*. 2019, 16, e1900024.
16. Raynaud, P., Despax, B., Segui, Y., Caquineau, H. FTIR Plasma Phase Analysis of Hexamethyldisiloxane Discharge in Microwave Multipolar Plasma at Different Electrical Powers. *Plasma Processes and Polymers*. 2005, 2(1), 45–52.
17. Li, H., Zhang, L., Cheng, L., Wang, Y., Yu, Z., Huang, M., Tu, H., Xia, H. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, 28(4), 887–891.

18. Voronkov, M.G., Yuzhelevskii, Y.A., Mileshkevich, V.P. The Siloxane Bond and Its Influence on the Structure and Physical Properties of Organosilicon Compounds. *Russian Chemical Reviews*. 1975, 44(4), 355–372.
19. Vladkova, T.G., Keranov, I.L., Dineff, P.D., Youroukov, S.Y., Avramova, I.A., Krasteva, N., Altankov, G.P. Plasma based Ar<sup>+</sup> beam assisted poly(dimethylsiloxane) surface modification. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2005, 236(1–4), 552-562.
20. Bodö, P., Sundgren, J.-E. Titanium deposition onto ion-bombarded and plasma-treated polydimethylsiloxane: Surface modification, interface and adhesion. *Thin Solid Films*. 1986, 136(1), 147-159.
21. Yoshimura, S., Sugimoto, S., Takeuchi, T., Kiuchi, M. Low-energy Ar<sup>+</sup> ion-beam-induced chemical vapor deposition of silicon dioxide films using tetraethyl orthosilicate. *Heliyon*. 2023, 9, e14643.

**Сведения об авторах:**

**Зуза Даниил Александрович** – младший научный сотрудник Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: zzdnl@yandex.ru

**Нехорошев Виталий Олегович** – младший научный сотрудник Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: nvo@lnp.hcei.tsc.ru

**Батраков Александр Владимирович** – кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: batrakov@lve.hcei.tsc.ru

**Курзина Ирина Александровна** – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Zuza Daniil A.** – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russia). E-mail: zzdnl@yandex.ru

**Nekhoroshev Vitaly O.** – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russia). E-mail: nvo@lnp.hcei.tsc.ru

**Batrakov Alexander V.** – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Deputy Director for Research, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russia). E-mail: batrakov@lve.hcei.tsc.ru

**Kurzina Irina A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 06.02.2024; принята к публикации 16.08.2024  
The article was submitted 06.02.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 544.556.1 + 544.558 + 66.017

doi: 10.17223/24135542/34/10

## **Распределение массы кремнийорганического покрытия в плазмохимическом реакторе на основе тлеющего разряда в потоке газа**

**Даниил Александрович Зуза<sup>1</sup>, Виталий Олегович Нехорошев<sup>2</sup>,  
Александр Владимирович Батраков<sup>3</sup>, Ирина Александровна Курзина<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

*<sup>4</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> zzdnl@yandex.ru*

*<sup>2</sup> nvo@lnp.hcei.tsc.ru*

*<sup>3</sup> batrakov@lve.hcei.tsc.ru*

*<sup>4</sup> kurzina99@mail.ru*

**Аннотация.** Метод плазмохимического осаждения из паровой фазы позволяет синтезировать широкий спектр различных материалов, в частности кремнийорганические полимер-подобные покрытия. В настоящей работе для осаждения полимер-подобного покрытия используется плазмохимический реактор с коаксиально расположенными полыми электродами, в котором тлеющий разряд постоянного тока поддерживается в потоке плазмообразующего газа при низком давлении. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, расход которого составлял 230 мг/мин. В качестве исходного соединения для осаждения использовался гексаметилдисилоксан, выступающий молекулярной примесью в потоке инертного газа, его расход составлял 10 мг/мин. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование распределения массы осажденного кремнийорганического полимер-подобного покрытия на различных составляющих частях плазмохимической системы на основе тлеющего разряда – на внутренних поверхностях реактора и на подложке, расположенной на расстоянии 15 мм от сопла реактора. Эксперимент показал, что при мощности разряда 30 Вт суммарная измеренная масса покрытия составила 33 мг. Таким образом, массовое преобразование исходного вещества составило более 33%. Показано, что около 90% всей измеренной массы покрытия осело внутри плазмохимического реактора – на внутренней поверхности полого катода и внутренней поверхности стеклянной трубки, и 10% на подложке. Таким образом, настоящую систему можно использовать не только для удаленного локального осаждения, но и для покрытия внутренних стенок трубок полимер-подобным покрытием. Также было выявлено, что в связи с различием условий протекания процессов в катодных слоях и плазме положительного столба тлеющего разряда возникают некоторые особенности осаждения на различные поверхности в системе. Например, с помощью оптического микроскопа была исследована микроструктура покрытий, полученных на катоде, стеклянной трубке и подложке. Выявлено, что покрытия состоят из округлых микрочастиц и имеют существенное различие: средний размер микрочастиц на стеклянной трубке и подложке составляет 2–5 мкм, что на порядок ниже среднего размера частиц, осажденных на катоде.

**Ключевые слова:** тлеющий разряд, плазменная полимеризация, полимер-подобные покрытия, кремнийорганические покрытия, плазмохимическое осаждение из газовой фазы

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИСЭ СО РАН (тема № FWRM-2021-0007).

**Для цитирования:** Зуза Д.А., Нехорошев В.О., Батраков А.В., Курзина И.А. Распределение массы кремнийорганического покрытия в плазмохимическом реакторе на основе тлеющего разряда в потоке газа // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 120–131. doi: 10.17223/24135542/34/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/10

## **Organosilicon coating mass distribution in plasma-chemical reactor based on glow discharge in gas flow**

**Daniil A. Zuz<sup>1</sup>, Vitaly O. Nekhoroshev<sup>2</sup>,  
Alexander V. Batrakov<sup>3</sup>, Irina A. Kurzina<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> *Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia*

<sup>4</sup> *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *zzdnl@yandex.ru*

<sup>2</sup> *nvo@lnp.hcei.tsc.ru*

<sup>3</sup> *batrakov@lve.hcei.tsc.ru*

<sup>4</sup> *kurzina99@mail.ru*

**Abstract.** Using the Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) method, it is possible to synthesize a wide range of different materials, in particular, organosilicon polymer-like coatings. In the present work, a plasma-chemical reactor with coaxial hollow electrodes based on a DC glow discharge maintained in a plasma-forming gas flow at low pressure is used for deposition of a polymer-like coating. Argon was used as a plasma gas with a flow rate of 230 mg/min. Hexamethyldisiloxane was used as a precursor for deposition. Hexamethyldisiloxane was a molecular impurity in the inert gas flow and its flow rate was 10 mg/min. The purpose of the present work is an experimental study of the mass distribution of deposited organosilicon polymer-like coating on various constituent parts of the plasma chemical system based on glow discharge - on the internal surfaces of the reactor and on the substrate located at a distance of 15 mm from the reactor outlet. The experiment showed that at a discharge power of 30 W the total measured mass of the coating amounted to 33 mg. Thus, the mass conversion of the initial substance was over 33%. It is shown that about 90% of the total measured mass of the coating was deposited inside the plasma chemical reactor - on the inner surface of the hollow cathode and the inner surface of the glass tube, and 10% on the substrate. Thus, the present system can be used not only for remote local deposition but also for coating the inner walls of the tubes with a polymer-like coating. It was also revealed that due to the different conditions of processes in the cathode layers and the plasma of the positive column of the glow discharge, some peculiarities of deposition on different surfaces in the system appear. For example, the microstructure of the coatings obtained on the cathode, on the glass tube and on the substrate was investigated using

an optical microscope. In this way it was revealed that the coatings consist of rounded microparticles and have a significant difference - the average size of microparticles on the glass tube and substrate cathode is 2-5 microns, which is an order of magnitude lower than the average size of particles deposited on the cathode.

**Keywords:** glow discharge, plasma polymerization, organosilicon coatings, plasma-enhanced chemical vapour deposition, polymer-like coatings

**Acknowledgments:** The work was performed within the framework of the state assignment of the IHCE SB RAS (topic no. FWRM-2021-0007).

**For citation:** Zuza, D.A., Nekhoroshev, V.O., Batrakov, A.V., Kurzina, I.A. Organosilicon coating mass distribution in plasma-chemical reactor based on glow discharge in gas flow. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 120–131. doi: 10.17223/24135542/34/10

## Введение

Сегодня среди плазменных технологий получения новых материалов особую нишу занимает метод плазмохимического осаждения из паровой фазы (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition; PECVD). Метод PECVD позволяет с помощью неравновесной плазмы синтезировать очень широкий спектр различных материалов – углеродные, такие как алмазоподобные покрытия или графен, неорганические, например оксиды и нитриды металлов, органические и элементоорганические полимер-подобные покрытия [1]. Особое внимание уделяется синтезу кремнийорганических полимер-подобных материалов, поскольку они имеют потенциальное применение в качестве защитных диэлектрических и коррозионностойких покрытий, эксплуатируемых в агрессивных условиях, частично проницаемых мембран или биосовместимых покрытий [2].

Метод плазмохимического синтеза полимер-подобных покрытий подразумевает необходимость нескольких последовательных процессов, одним из которых является плазмохимическая активация исходного вещества [3]. Активация протекает в плазмохимическом реакторе в результате обмена энергией между плазмой газового разряда и молекулами исходного вещества. Когда молекулы исходного вещества получают достаточно энергии, происходят процессы диссоциации химических связей, ионизации или возбуждения, в результате чего образуются частицы с высокой реакционной способностью – активированные частицы. При взаимодействии активированных частиц в газовой фазе и на границе раздела фаз протекают процессы образования новых веществ. Если в результате взаимодействия образуется высокомолекулярное соединение, такой процесс называют плазменной полимеризацией, а активированные частицы – пленкообразующими [4]. Плазменная полимеризация протекает в любом объеме, где содержатся активированные потенциально пленкообразующие частицы.

Существует множество различных плазмохимических систем, созданных для осаждения полимер-подобных покрытий, которые отличаются как типом используемого разряда, так и диапазонами рабочих условий [1–5].

Однако даже в одной плазмохимической системе получают разные продукты в зависимости от условий синтеза, которые определяются током, мощностью разряда, давлением и т.д. [4–6]. Таким образом, фундаментальные основы и практические аспекты применения метода PECVD изучены недостаточно. Требуется как детальные исследования конкретных плазмохимических систем, так и научные работы по обобщению полученных данных.

В настоящей работе исследуется плазмохимическая система на основе тлеющего разряда постоянного тока в потоке газа при низком давлении. Тлеющий разряд поддерживается в плазмохимическом реакторе, который представляет собой трубку круглого сечения с полыми электродами с торцов. Особенностью системы является то, что благодаря действию потока плазмообразующего газа основным механизмом массопереноса является принудительная конвекция. На выходе из реактора образуется струя, в которой происходит транспорт активированных частиц в объем вакуумной камеры. Таким образом, система позволяет проводить удаленное и локальное осаждение полимер-подобного покрытия на подложку.

Важными аспектами практического применения являются не только химический состав и эксплуатационные свойства получаемых покрытий, но и количественный выход продукта. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование количественного выхода продукта и распределения массы осажденного полимер-подобного покрытия в плазмохимической системе на основе тлеющего разряда в потоке газа при активации молекул гексаметилдисилоксана. Методика исследования подразумевает измерение массы покрытия, осажденного на поверхностях элементов плазмохимического реактора и подложки.

### Экспериментальная часть

**Материалы.** В качестве плазмообразующего газа в настоящей работе использовался аргон (99,998%, ПТК-Криоген). Выбор аргона обусловлен химической инертностью газа. В качестве исходного вещества для осаждения полимер-подобного покрытия использовался гексаметилдисилоксан (ГМДСО, 99,8%, ЭКОС-1), что обусловлено его относительно высоким давлением насыщенных паров и относительно низкой токсичностью.

**Эксперимент.** Схема эксперимента и фотография процесса осаждения представлены на рис. 1.

Процессы плазмохимической активации ГМДСО протекали в плазмохимическом реакторе, представляющем собой газоразрядную систему из двух коаксиально расположенных полых электродов из нержавеющей стали и соединяющей их стеклянной трубки с внутренним диаметром 3.5 мм. В ходе эксперимента поток смеси аргон / ГМДСО подавался в плазмохимический реактор через цилиндрический полый катод (см. рис. 1).

Чтобы определить массу покрытия, оседающего на внутренней поверхности катода, предложено использовать вставку в виде трубки, плотно

прилегающей к полости катода. Медная трубка изготавливалась из фольги толщиной 0,2 мм. Предлагаемая конструкция позволяла извлечь вставку и произвести ее взвешивание до и после эксперимента. Таким образом определялась масса полимер-подобного вещества, образующегося в катодных слоях тлеющего разряда.

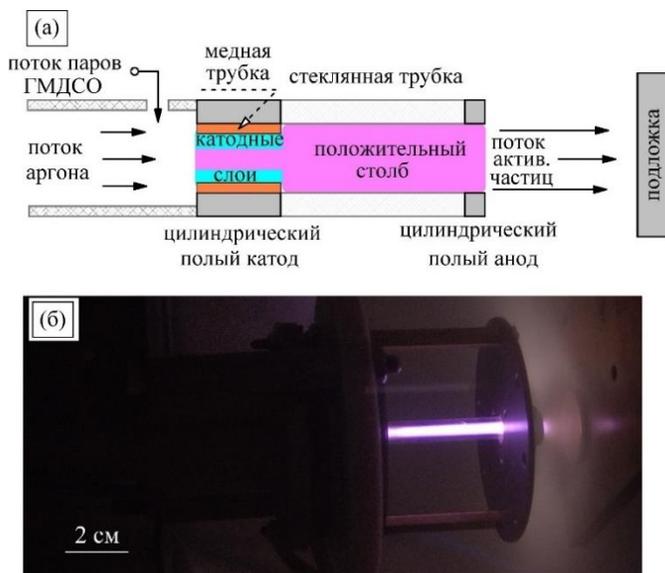


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента (а) и фотография процесса осаждения (б)

В реакторе молекулы ГМДСО активировались как в области катодных слоев, так и в области положительного столба тлеющего разряда в потоке газа. В рассматриваемой системе длина положительного столба составляет приблизительно 5 см и определяется длиной стеклянной трубки. В граничном слое между поверхностью стеклянной трубки и плазмой положительного столба тлеющего разряда условия оказываются подходящими для протекания процессов плазменной полимеризации. В результате на поверхности трубки также оседает покрытие. Масса покрытия, оседающего на трубке, измерялась путем взвешивания стеклянной трубки до и после эксперимента.

Под действием потока плазмообразующего газа активированные в плазме частицы из области разряда выносились из реактора через цилиндрический полый анод (см. рис. 1), образуя поток активированных частиц. В результате гомогенных и гетерогенных реакций рекомбинации активированных частиц (преимущественно свободных радикалов) на поверхности подложки формировалось полимер-подобное покрытие. Количественный выход продукта определялся взвешиванием подложки до и после эксперимента. В качестве подложек использовались медные диски диаметром 2 см, расположенные перпендикулярно потоку активированных частиц на расстоянии 15 мм от торца анода. Взвешивания проводились с использованием весов Госметр ВЛ-120М с разрешением взвешивания 0,01 мг.

Газоразрядная система устанавливалась в вакуумной камере, снабженной датчиком давления и двухэтапной системой откачки. С использованием источника питания, подробно описанного в работе [7], зажигался и поддерживался тлеющий разряд в потоке газа. При горении разряда в смеси аргон / ГМДСО напряжение горения увеличивалось с течением времени от 550 до 800 В, в то время как ток разряда уменьшался с 50 до 40 мА. Таким образом, мощность разряда в ходе осаждения была приблизительно постоянной и составляла около 30 Вт. Диагностика разряда осуществлялась с использованием цифрового осциллографа Tektronix TDS2014В. Напряжение горения разряда измерялось при помощи высоковольтного делителя. Ток разряда измерялся с помощью шунтирующего резистора сопротивлением 1 Ом.

Расход аргона устанавливался на уровне 230 мг/мин (130 см<sup>3</sup>/мин, с.у.) с помощью расходомера РРГ-10 (Элтотприбор). Скорость расхода аргона определяла давление в вакуумной камере, которое при заданном расходе составляло 1 Па. После пробоя газоразрядного промежутка пары ГМДСО подмешивались в поток аргона. Скорость расхода паров составляла 10 мг/мин (1,3 см<sup>3</sup>/мин, с.у.) и регулировалась с помощью расходомера РРГ-10. Скорость потока аргона при этом была достаточной для предотвращения диффузии молекул ГМДСО в обратном направлении (от анода к катоду). Длительность осаждения составляла 10 мин.

Фотографии микроструктуры поверхности покрытий были сделаны с использованием оптического микроскопа Альтами МЕТ-1М со встроенной цифровой камерой.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены гистограммы распределения массы полимер-подобного покрытия, осажденного на поверхностях катодной вставки, стеклянной трубки и подложки.

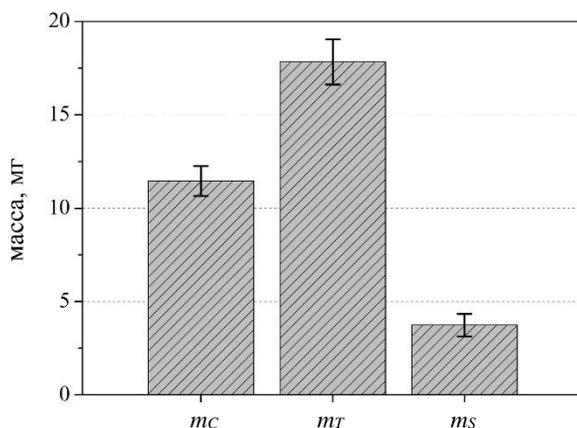


Рис. 2. Измеренная масса полимер-подобного покрытия, осажденного на катодную вставку  $m_C$ , стеклянную трубку  $m_T$  и подложку  $m_S$

Значительное количество продукта было осаждено на поверхность катода, масса покрытия на катоде составила  $11,5 \pm 0,8$  мг, т.е. приблизительно треть всей измеренной массы покрытия. Следовательно, пролетая вдоль катодных слоев тлеющего разряда, часть молекул ГМДСО не успевает подвергнуться плазмохимической активации и попадает в область плазмы положительного столба в основном состоянии. Наибольшее количество продукта было осаждено на поверхность стеклянной трубки –  $17,8 \pm 1,2$  мг. На поверхность подложки было осаждено  $3,8 \pm 0,6$  мг. При осаждении покрытия на внутреннюю поверхность стеклянной трубки и поверхность подложки плазмохимические процессы активации исходного вещества протекают в неравновесной плазме положительного столба тлеющего разряда. Однако, поскольку поток газа направлен от катода к аноду, часть пленкообразующих частиц поступает из катодной области газового разряда. Если нормировать полученные значения масс на единицу площади поверхности, соответственно, подложки,  $S_S$ , и стеклянной трубки,  $S_T$ , получим следующее:  $m_S/S_S = 0,01$  мг/мм<sup>2</sup>,  $m_T/S_T = 0,03$  мг/мм<sup>2</sup>. Полученные величины пропорциональны усредненной плотности потока пленкообразующих частиц на поверхность. Как видно, при активации ГМДСО в плазме положительного столба вероятность осаждения пленкообразующей частицы на внутреннюю поверхность стеклянной трубки в три раза выше при рассматриваемой конфигурации газоразрядной системы.

Суммарно измеренная масса осажденного покрытия составляет 33,1 мг. Полученное значение не включает в себя массу покрытия, осажденного на поверхность анода, и покрытия, осажденного на стенки вакуумной камеры. Из-за схожести физических условий на границе твердого тела и плазмы можно считать, что скорость осаждения покрытия на поверхность анода приблизительно равна скорости осаждения на стеклянную трубку, однако площадь внутренней поверхности анода приблизительно в 25 раз меньше площади внутренней поверхности стеклянной трубки; следовательно, масса покрытия, осажденного на анод, может составлять около 4% от осажденного на трубку. Также существует доля потенциально пленкообразующих частиц, которая выносится струей из области плазмы, но не попадает на поверхность подложки, осажаясь на стенки вакуумной камеры. Поэтому измеренная суммарная масса является оценкой снизу массы всех пленкообразующих частиц, полученных при настоящих условиях горения разряда.

Как указывалось выше, суммарная измеренная масса покрытия составила 33,1 мг. Учитывая, что масса ГМДСО, поданная в реактор за время нанесения, составляет 100 мг, более 33% массы поданного в реактор исходного вещества стало в конечном итоге покрытием. Общая скорость осаждения составила не менее 50 мкг/с.

Стоит отметить, что, например, при гомолитической диссоциации химической связи в молекуле ГМДСО,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , образуются два монорадикала, например  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\cdot$  и  $\cdot\text{CH}_3$ . Поскольку молекула ГМДСО насыщена, реакции роста цепи с раскрытием двойной связи невозможны. Следовательно, при наличии в плазме только монорадикалов

возможно образование только низкомолекулярных легколетучих соединений, например  $C_2H_6$ . Для формирования высокомолекулярного соединения требуется, чтобы пленкообразующие частицы были преимущественно хотя бы бифункциональными, т.е. имели как минимум два активных центра. Таким образом, для осаждения покрытия необходима довольно сильная фрагментация исходной молекулы. В настоящее время наиболее вероятным путем фрагментации молекулы считаются диссоциация связи Si–C с образованием свободного радикала пентаметилдисилоксана  $(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2\cdot$  и дальнейшее раскрытие связи Si–O с формированием свободного радикала триметилсилана,  $(CH_3)_3Si\cdot$ , и высокреактивного бирадикала  $\cdot(CH_3)_2Si$  с массой 74 а.е.м., что подтверждается анализом как газовой фазы, так и химического состава покрытия [8]. При некоторых условиях такой бирадикал является основной пленкообразующей частицей, при этом частица  $(CH_3)_3Si\cdot$  участвует в пленкообразовании в меньшей степени, поскольку легко образует летучий триметилсилан или тетраметилсилан [6]. В предположении, что покрытие формируется исключительно из такого вида бирадикалов, оценка массового преобразования исходного соединения в покрытие составит 46%. Конечно, в действительности в неравновесной плазме одновременно протекает множество плазмохимических реакций. Например, как было показано в нашей работе [9], вне зависимости от условий горения разряда всегда существует вероятность разрыва трех связей Si–C у одного атома кремния в молекуле ГМДСО, что приводит к элиминированию метильных радикалов и, как следствие, уменьшению массового преобразования.

Таким образом, полученные 33% массового преобразования являются подтверждением того, что времени пребывания молекул в плазмохимической системе достаточно, чтобы активировать их значительную долю. Кроме того, результаты измерения массы покрытия на различных поверхностях показали, что значительная доля продукта осела внутри плазмохимического реактора. Около 90% измеренной массы сосредоточено внутри реактора. Следовательно, настоящая конфигурация плазмохимического реактора может использоваться для покрытия трубок изнутри. При этом возможно покрывать трубки, изготовленные как из проводящих материалов, так и из непроводящих. В случае проводящих материалов трубки используются в качестве полого катода, тогда как в случае диэлектриков трубки используются как стенки активного объема газоразрядного промежутка. В связи с этим интересно подробнее рассмотреть особенности осаждения покрытия в различных частях газоразрядной системы.

Одной из обнаруженных особенностей осаждения на катод было то, что при разворачивании медной трубки невооруженным глазом наблюдался градиент толщины покрытия: по направлению к аноду толщина покрытия существенно увеличивалась. Если принять во внимание факт постепенного повышения напряжения, описанный в предыдущем разделе статьи, неравномерному слою покрытия на катоде можно дать следующее объяснение. При горении разряда в потоке плазмообразующего газа ток замыкается на часть поверхности катода, наиболее близкую к аноду. После напуска паров

ГМДСО в разряд в результате столкновений с ионами и ускоряющимися электронами молекулы активируются и образуются пленкообразующие частицы, которые вследствие осаждения на поверхность катода постепенно формируют диэлектрическую пленку. При этом место привязки разряда на катоде перемещается в обратную от анода сторону. В результате увеличивается длина положительного столба, уменьшается площадь проводящей поверхности катода и, как следствие, увеличивается напряжение горения.

Другой обнаруженной особенностью является отличие микроструктур покрытий. На рис. 3 представлены фотографии поверхности покрытий, полученные с помощью оптического микроскопа.

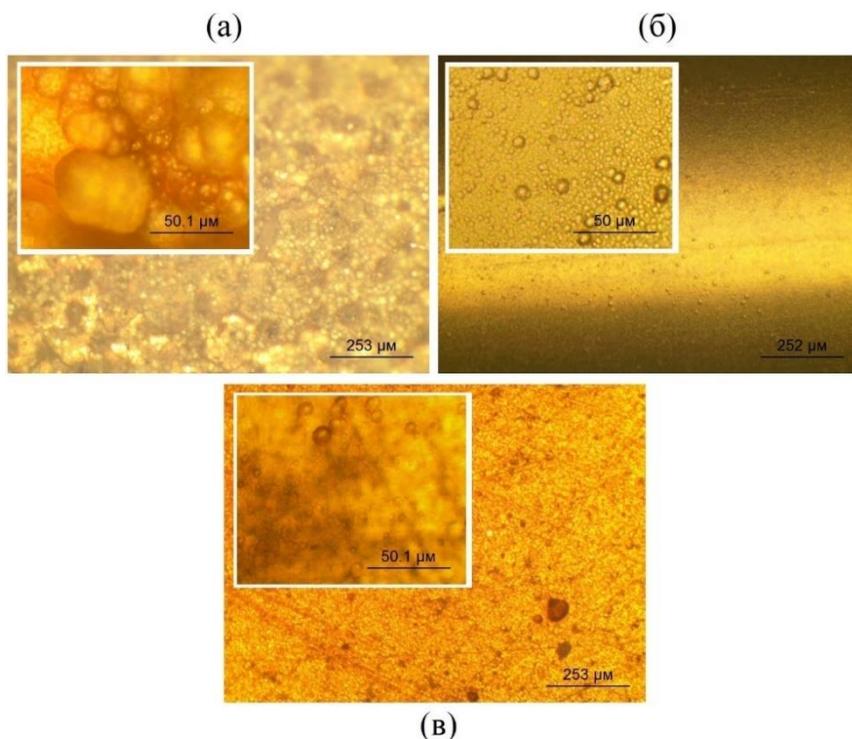


Рис. 3. Фотографии поверхности покрытий, осажденных на расположенную в катодной полости медную трубку (а), на стеклянную трубку плазмохимического реактора (б) и на поверхность подложки (в)

Прежде всего, необходимо отметить, что полученные покрытия состоят из мелких частиц округлой формы, которые, слипаясь, образуют единую пленку. На подложке и стеклянной трубке микроструктуры покрытий очень схожи (см. рис. 3, б, в). Здесь в среднем размеры частиц составляют около 2–5 мкм, при этом максимальный размер частиц редко превышает 10 мкм. Микроструктура поверхности покрытия, осажденного на катод, значительно отличается (см. рис. 3, а). На поверхности медной трубки средний размер частиц практически на порядок выше и составляет приблизительно

20–40 мкм. При этом некоторые частицы достигают размера 60 мкм. Различия микроструктур объясняются, прежде всего, различиями условий, при которых протекают процессы активации и плазменной полимеризации. В неравновесной плазме положительного столба тлеющего разряда активация протекает за счет электрон-молекулярных взаимодействий. В случае осаждения на катод значительное влияние на процессы могут также оказывать взаимодействия ускоренных в катодном падении потенциала ионов с молекулами.

### **Выводы**

Предложена методика экспериментального определения количественного выхода массы покрытия в плазмохимической системе на основе тлеющего разряда постоянного тока, поддерживаемого в потоке смеси аргон / гексаметилдисилоксан при низком давлении. При расходе паров гексаметилдисилоксана 10 мг/мин, аргона 230 мг/мин и мощности разряда 30 Вт суммарная измеренная масса покрытия составила 33 мг, что соответствует 33% преобразования массы исходного вещества в покрытие. При этом общая скорость нанесения достигает не менее 50 мкг/с. Из анализа данных, полученных в ходе эксперимента, определено распределение количества продукта внутри системы. Показано, что около 90% всей измеренной массы покрытия осело внутри плазмохимического реактора – на внутренней поверхности полого катода и внутренней поверхности стеклянной трубки, и 10% на подложку, находящуюся на расстоянии 15 мм от выходного отверстия реактора. Таким образом, рассматриваемый режим работы плазмохимической системы может использоваться не только для удаленного осаждения на подложку, но и для покрытия трубок изнутри. В результате анализа микроструктуры выявлено, что осажденное кремнийорганическое покрытие состоит из округлых микрочастиц. Средний размер микрочастиц на катоде составляет 20–40 мкм, что на порядок выше среднего размера частиц на стеклянной трубке плазмохимического реактора и подложке. Обнаруженная особенность осаждения на катод связана с различием физических условий в катодных слоях и плазме положительного столба тлеющего разряда.

### **Список источников**

1. Snyders R., Hegemann D., Thiry D., Zabeida O., Klemberg-Sapieha J., Martinu L. Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings // *Plasma Sources Science and Technology*. 2023. Vol. 32. Art. 074001.
2. de Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S., Ribeiro R.P., Delgado-Silva A.O., Rangel E.C. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane – a review // *Vacuum*. 2021. Vol. 194. Art. 110556.
3. Hegemann D., Nisol B., Watson S., Wertheimer M.R. Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017. Vol. 37. P. 257–271.
4. Hegemann D. Plasma activation mechanisms governed by specific energy input: Potential and perspectives // *Plasma Processes and Polymers*. 2023. Vol. 20. Art. e2300010.

5. Dufour T. From Basics to Frontiers: A Comprehensive Review of Plasma-Modified and Plasma-Synthesized Polymer Films // *Polymers*. 2023. Vol. 15 (17). Art. 3607.
6. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Kurzina I.A. Characterization of hexamethyldisiloxane plasma polymerization in a DC glow discharge in an argon flow // *Vacuum*. 2023. Vol. 207. Art. 111690.
7. Korolev Y.D., Nekhoroshev V.O., Frants O.B., Bolotov A.V., Landl N.V. Power Supply for Generation of Low-Temperature Plasma Jets // *Russian Physics Journal*. 2020. Vol. 62 (11). P. 2052–2058.
8. Hegemann D., Bülbül E., Hanselmann B., Schütz U., Amberg M., Gaiser S. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited // *Plasma Processes and Polymers*. 2021. Vol. 18. Art. e2000176.
9. Zuza D.A., Nekhoroshev V.O., Batrakov A.V., Markov A.B., Chernyavskii A.V., Kurzina I.A. Chemical constitution of coatings deposited remotely by activation of hexamethyldisiloxane in positive column plasma of glow discharge in argon flow // *Vacuum*. 2024. Vol. 221. Art. 112858.

### References

1. Snyders, R., Hegemann, D., Thiry, D., Zabeida, O., Klemberg-Sapieha, J., Martinu L. Foundations of plasma enhanced chemical vapor deposition of functional coatings. *Plasma Sources Science and Technology*. 2023, 32, 074001.
2. de Freitas, A.S.M., Maciel, C.C., Rodrigues, J.S., Ribeiro, R.P., Delgado-Silva, A.O., Rangel, E.C. Organosilicon films deposited in low-pressure plasma from hexamethyldisiloxane — A review. *Vacuum*. 2021, 194, 110556.
3. Hegemann, D., Nisol, B., Watson, S., Wertheimer, M.R. Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2017, 37, 257–271.
4. Hegemann, D. Plasma activation mechanisms governed by specific energy input: Potential and perspectives. *Plasma Processes and Polymers*. 2023, 20, e2300010.
5. Dufour, T. From Basics to Frontiers: A Comprehensive Review of Plasma-Modified and Plasma-Synthesized Polymer Films. *Polymers*. 2023, 15(17), 3607.
6. Zuza, D.A., Nekhoroshev, V.O., Batrakov, A.V., Markov, A.B., Kurzina, I.A., Characterization of hexamethyldisiloxane plasma polymerization in a DC glow discharge in an argon flow. *Vacuum*. 2023, 207, 111690.
7. Korolev, Y.D., Nekhoroshev, V.O., Frants, O.B., Bolotov, A.V., Landl, N.V. Power Supply for Generation of Low-Temperature Plasma Jets. *Russian Physics Journal*. 2020, 62(11), 2052–2058.
8. Hegemann, D., Bülbül, E., Hanselmann, B., Schütz, U., Amberg, M., Gaiser, S. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited. *Plasma Processes and Polymers*. 2021, 18, e2000176.
9. Zuza, D.A., Nekhoroshev, V.O., Batrakov, A.V., Markov, A.B., Chernyavskii, A.V., Kurzina, I.A., Chemical constitution of coatings deposited remotely by activation of hexamethyldisiloxane in positive column plasma of glow discharge in argon flow. *Vacuum*. 2024, 221, 112858.

### Сведения об авторах:

**Зуза Даниил Александрович** – младший научный сотрудник Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: zzdnl@yandex.ru

**Нехорошев Виталий Олегович** – младший научный сотрудник Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: nvo@lnp.hcei.tsc.ru

**Батраков Александр Владимирович** – кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Института сильноточной электроники Сибирского отделения РАН (Томск, Россия). E-mail: batrakov@lve.hcei.tsc.ru

**Курзина Ирина Александровна** – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*Information about the authors:*

**Zuza Daniil A.** – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russia). E-mail: zzdnl@yandex.ru

**Nekhoroshev Vitaly O.** – Junior Researcher, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russia). E-mail: nvo@lnp.hcei.tsc.ru

**Batnikov Alexander V.** – Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Deputy Director for Research, Institute of High Current Electronics of the Siberian Branch of RAS (Tomsk, Russia). E-mail: batnikov@lve.hcei.tsc.ru

**Kurzina Irina A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 12.02.2024; принята к публикации 16.08.2024*

*The article was submitted 12.02.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 543.423

doi: 10.17223/24135542/34/11

## **Взаимосвязь арифметических, геометрических и топологических представлений распределения концентраций химических элементов в живом веществе**

**Владимир Ильич Отмахов<sup>1</sup>, Юрий Сергеевич Саркисов<sup>2</sup>,  
Алёна Евгеньевна Янюк<sup>3</sup>**

<sup>1,3</sup> *Томский государственный университет, Томск, Россия*

<sup>2</sup> *Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия*

<sup>1</sup> *otmahov2004@mail.ru*

<sup>2</sup> *sarkisov@tsuab.ru*

<sup>3</sup> *bloom201328@mail.ru*

**Аннотация.** В этом году исполнилось 155 лет со дня открытия Периодического закона и 190 лет со дня рождения Д.И. Менделеева. Открытые им закономерности распределения элементов до сих пор привлекают внимание не только химиков и физиков, но и геологов, биологов и других специалистов различных областей знания. Особый интерес представляют последние достижения метаматематической химии и физики в связи с развитием учения так называемых фигурных чисел и их взаимосвязи с числами Фибоначчи, золотым сечением и числами гармонии. В этой связи теория Н.С. Курнакова, дополненная академиком И.В. Тананаевым, сформировавшаяся в известную методологию: состав–структура–свойства, нашла применение в самых разных областях химии, физики, биологии, в том числе в строительном материаловедении. Из нее вытекает, что, определив состав и структуру вещества, можно предсказать свойства материала. Однако до настоящего времени практически никто в мире не обращал внимание на возможность применения обратной методологии: зная свойства или совокупность свойств данного объекта, можно прогнозировать его вероятную структуру организации, а затем и состав вещества, из которого состоит данный объект. Именно этим качеством обладают фигурные числа: они по комплексу свойств объекта могут характеризовать сам объект. Безусловно, теория Курнакова–Тананаева и теория фигурных чисел применимы и к систематизации живых объектов.

Настоящая работа посвящена представлению концентраций химических элементов объектов живого вещества в виде фигурных чисел.

**Ключевые слова:** состав, структура, свойства, элемент, фигурное число, топологическое множество, геометрическая форма, арифметическое число, гармония, золотое сечение, числа Фибоначчи

**Для цитирования:** Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е. Взаимосвязь арифметических, геометрических и топологических представлений распределения концентраций химических элементов в живом веществе // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 132–141. doi: 10.17223/24135542/34/11

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/11

## Relationship between arithmetic, geometric and topological representations of the distribution of chemical element concentrations in living matter

Vladimir I. Otmakhov<sup>1</sup>, Yury S. Sarkisov<sup>2</sup>, Alena E. Yanyuk<sup>3</sup>

<sup>1,3</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>2</sup> Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> otmahov2004@mail.ru

<sup>2</sup> sarkisov@tsuab.ru

<sup>3</sup> bloom201328@mail.ru

**Abstract.** This year marks 155 years since the discovery of the periodic law and 190 years since the birth of Dmitri Mendeleev. The regularities of element distribution discovered by him still attract the attention not only of chemists and physicists but also of geologists, biologists, and other specialists in various fields of knowledge. Of special interest are the latest achievements in metamathematical chemistry and physics, because the theory of the so-called figurate number and their relationship with Fibonacci numbers, the golden section, and harmonic numbers develop. In this regard, the theory of Nikolay Kurnakov supplemented by academician Ivan Tananaev, formed into a well-known methodology called «composition-structure-properties», has found application in various fields of chemistry, physics, and biology, including building materials science. It follows that by determining the composition and structure of matter, one can predict the properties of a material. However, to date, almost no one in the world has paid attention to the possibility of applying the reverse methodology: knowing the properties or set of properties of a given object, one can predict its probable structure of organization, and then the composition of the substance of which this object is composed. It is this trait that figurate numbers possess. These numbers can characterize the object itself according to the set of properties of the object. The Kurnakov–Tananaev theory and the theory of figurate numbers can also be applied to the systematization of living objects.

This work is devoted to the representation of chemical element concentrations of living matter objects in the form of figurate numbers.

**Keywords:** composition, structure, properties, element, figurate number, topological set, geometric form, arithmetic number, harmony, golden section, Fibonacci numbers

**For citation:** Otmakhov, V.I., Sarkisov, Y.S., Yanyuk, A.E. Relationship between arithmetic, geometric and topological representations of the distribution of chemical element concentrations in living matter. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 132–141. doi: 10.17223/24135542/34/11

### Введение

Представление о фигурных числах с древних времен вызывает огромный интерес у специалистов в самых разных областях науки и техники [1–5]. Арифметическое число – это не просто констатация счета, порядкового номера элемента, точки или любого другого объекта, а одновременно представление

о его геометрическом образе и ранге топологического множества. В этом суть фигурных чисел. Каждое фигурное число отражает в комплексе свойства (физические, химические, биологические и др.) того или иного объекта или их совокупности. В результате открываются новые возможности в понимании устройства того или иного объекта в свете взаимодействия его отдельных частей при сохранении целого. Отсюда возникает прямая взаимосвязь фигурных чисел с числами Фибоначчи, золотым сечением и числами гармонии. Разные аспекты представления фигурных чисел связаны с тем или иным свойством материального тела и его взаимосвязи со структурой и составом.

В геометрической алгебре обычно применяют скаляры, т.е. арифметические числа, которые имеют величину, но не связаны с ориентацией в пространстве, и векторы – направленные отрезки как с конкретной величиной, так и с ориентацией (направлением) [6]. Внешние произведения между двумя векторами  $a$  и  $b$  записываются как  $a \wedge b$  и представляют собой новую величину, называемую бивектором [7]. Бивектор  $a \wedge b$  – это направленная область, охватываемая двумя векторами  $a$  и  $b$ , которая является новой математической сущностью, кодирующей понятие ориентированной плоскости, справедливой для двумерного пространства.

В  $n$ -мерном пространстве  $n$ -векторы являются просто ориентированными  $n$ -объемами и также могут характеризоваться бивектором. Таким образом, любая точка на плоскости может быть охарактеризована различными линейными комбинациями двух векторов с различными направлениями, поэтому их геометрическое произведение является чистым бивектором.

В геометрической алгебре широко используется формула для вращения [8], из свойств бивектора очень легко показать, что поворот вектора  $a$  на угол  $\theta$  к вектору  $a'$  достигается уравнением  $a' = RaP$ , где  $R$  – ротор вращения, который переводит ось вращения из одного положения в другое. Эквивалентность многоуровневому взаимодействию частиц любого сложного объекта полностью отражает связь арифметических чисел, ранга топологического множества и геометрического образа.

Нам представляется, что будет справедливым считать, что любая геометрическая фигура на плоскости либо в объеме может быть сведена как к арифметическому, так и к топологическому множеству. Особый интерес среди  $n$ -мерных геометрических фигур в этой связи принадлежит пятиугольникам, которые, в свою очередь, отражают не только взаимодействие внешних признаков, но и внутренние связи (ориентированные треугольники), совокупность которых свидетельствует о степени способности любых частиц сохранять взаимодействие ради сохранения целого. Это фундаментальные свойства природы. Распределение концентрации элементов в живых объектах должно также, на наш взгляд, подчиняться этим закономерностям.

### **Методы исследования**

Элементный анализ проводился с помощью спектрометра «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) в комплексе

с полихроматором «Роуленд» и генератором «Везувий-3» [9–15]. Рабочий спектральный диапазон от 160 до 1 100 нм с пределами спектрального разрешения от 0,005 до 0,3 нм, с 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 [16].

### Результаты исследования

Для доказательной базы и представления геометрического образа элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева были выбраны объекты живого вещества. Живое вещество – это особая форма материи, осуществляющая непрерывный массообмен химических элементов с окружающей средой.

В биогеохимии очень важную роль играют количественные оценки содержания химических элементов в живом веществе, это связано с его исключительной ролью в формировании условий миграции химических элементов и поддержании гомеостаза биосферы [17–25]. При рассмотрении главных химических элементов, входящих в состав объектов живого вещества, нами были установлены следующие закономерности. Если рассматривать графические зависимости концентрации химических элементов от положения их в периодической системе Д.И. Менделеева, то они формируют некоторый каркас, непременно повторяющийся для всех исследуемых объектов. Если представить распределение химических элементов в виде лепестковых диаграмм, то из многочисленных вариантов фигур, отражающих плоские графические зависимости, можно выделить пятиугольники, повторяющиеся для различных популяций, разница между которыми выражается ориентацией острого угла. Остальные геометрические фигуры большего или меньшего содержания химических элементов в многоугольниках не отвечают критерию подобия геометрического строения. По-видимому, пятиугольники могут содержать некую зашифрованную информацию о природе популяции объектов живого вещества.

На рис. 1 представлены лепестковые диаграммы для различного рода популяций. Концентрация представлена в виде ряда логарифмических чисел, химические элементы при построении диаграмм выстроены в порядке увеличения заряда ядра таблицы Д.И. Менделеева и не менялись при построении диаграмм. Обобщенная картина представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, ротор  $R$  будет вращаться на угол в плоскости, обусловленный бивектором и равный  $72^\circ$ . Каждый поворот на этот угол строго соответствует своему пятиугольнику, который характеризует тот или иной

сложный объект живой природы или его отдельные части. При этом вектор, перпендикулярный основанию пятиугольника, является выделенным вектором и характеризует фундаментальную особенность конкретного объекта в целом. Можно предположить, что концентрация элемента в данном живом объекте – это его своеобразный паспорт.

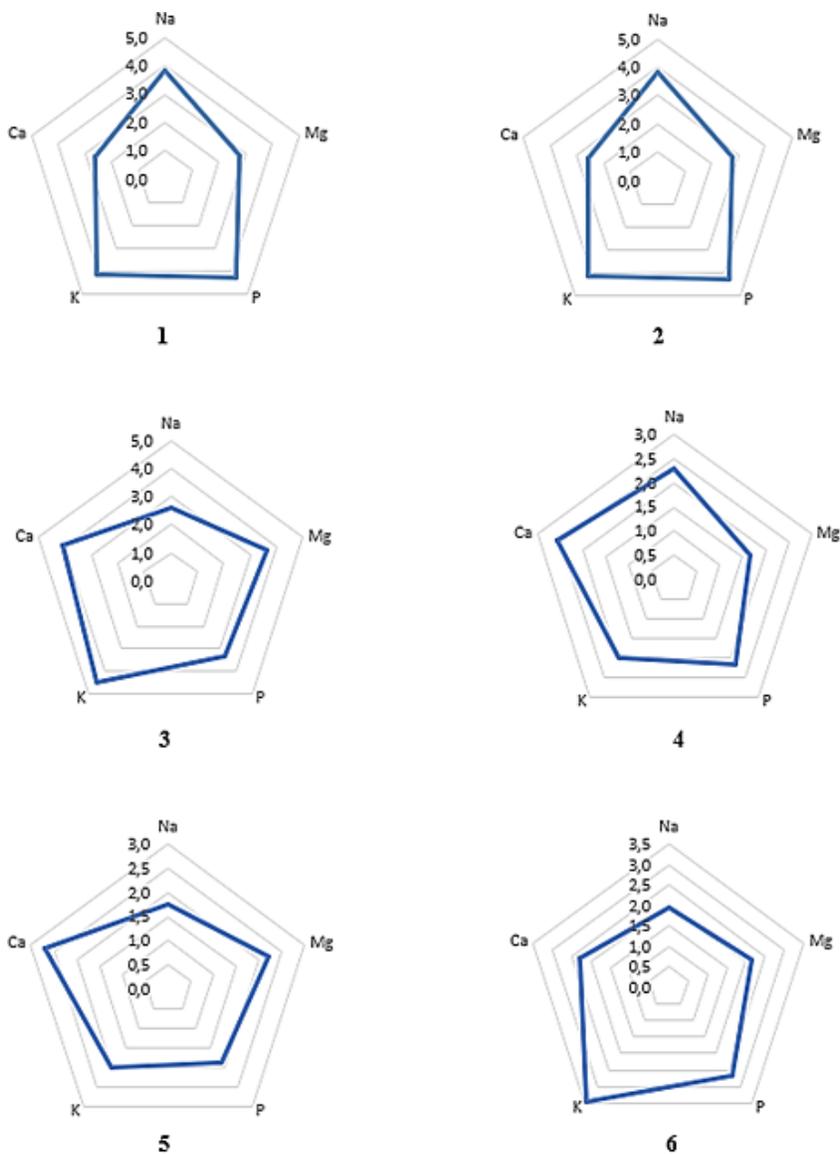


Рис. 1. Логарифм концентраций (мкг/г) главных химических элементов, входящих в состав исследуемых объектов: 1 – мышечная ткань животных, 2 – мозговая ткань подопытных крыс, 3 – травянистые растения, 4 – волосы мужские, 5 – шерсть диких животных, 6 – овощи, фрукты

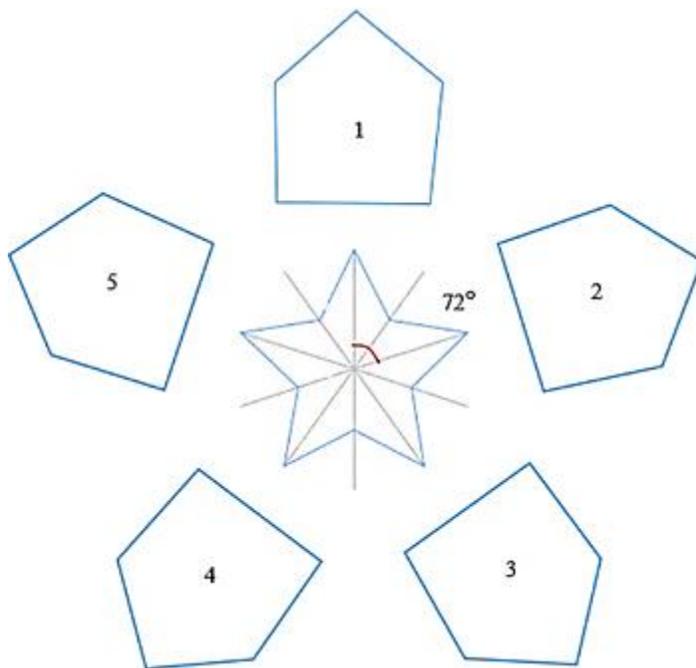


Рис. 2. Диаграмма состояния исследуемых популяций объектов живого вещества:  
1 – мышечная и мозговая ткань животных, 2 – травянистые растения, 3 – волосы мужские, 4 – шерсть диких животных, 5 – овощи, фрукты

Разбив пятиугольники на элементарные треугольники, можно установить взаимосвязь отдельных элементов (концентрации) и их влияние на эволюцию объекта в целом.

### **Заключение**

Конечно, проведенный анализ носит предварительный поверхностный характер и требует для решения поднятых проблем установления новых закономерностей развития живой материи, привлечения специалистов смежных профессий, в первую очередь математиков и биологов.

### **Список источников**

1. Тананаев И.В. Основные этапы развития неорганического материаловедения в СССР // Неорганическое материаловедение в СССР : история, современное состояние, перспективы развития / отв. ред. И. Н. Францевич. - Киев : Наукоа думка. 1983. С. 8–28.
2. Чернышев С.Л. Фигурные числа : моделирование и классификация сложных объектов. Москва : Красандр, 2020. 410 с.
3. Виленкин Н.Я., Шибасов Л.П., Шибасова З.Ф. За страницами учебника математики : арифметика, алгебра, геометрия. М. : Просвещение, 1996. 320 с.
4. Деца Е., Деца М. Фигурные числа. М. : МЦНМО, 2016. 49 с.
5. Матвиевская Г.П. Заметки о многоугольных числах в записных книжках Эйлера // Историко-математические исследования. 1983. № 27. С. 27–49.

6. Кострикин А.П., Манин Ю.И. Линейная алгебра и геометрия. М. : Наука, 1980. 350 с.
7. Шафаревич И.Р., Ремизов А.О. Линейная алгебра и геометрия. М. : Физматлит, 2009. 554 с.
8. Катанаев М.О. Геометрические методы в математической физике. М. : Мат. ин-т им. В.А. Стеклова, 2015. 176 с.
9. 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.
10. 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.
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. Т. 85, № 1, ч. II. С. 77–81.
13. Отмахов В.И. Методологические особенности создания методик атомно-эмиссионного анализа различных объектов // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 3. С. 245–249.
14. 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.
15. 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.
16. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ–37. Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2003. 12 с.
17. Отмахов В.И., Рабцевич Е.С., Петрова Е.В., Шилова И.В., Гиндулина Т.М., Шелег Е.С., Бабенков Д.Е. Методика обнаружения и количественного определения макро- и микроэлементов в растительном сырье методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров // Химико-фармацевтический журнал. 2022. № 56 (2). С. 50–54.
18. Рабцевич Е.С. Аналитические подходы к определению элементного состава биологических объектов спектральными методами : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2021. 26 с.
19. Otmakhov V.I., Rabchevich E.S., Petrova E.V., Shilova I.V., Gindullina T.M., Sheleg E.S., Babenkov D.E. New Method for Detection and Quantitative Determination of Macroelements and Trace Elements in Plant Raw Material by Arc Atomic Emission Spectroscopy with a Multichannel Analyzer // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2022. Vol. 56 (2). P. 277–282. doi: 10.1007/s11094-022-02631-0
20. Krasnov E.A., Otmakhov V.I., Zamoshchina T.A., Reshetov Y.E., Kuskova I.S., Petrova E.V. Rhythm-Modulating Activity of Fractions of Aqueous Extract of *Agrimonia Pilosa* // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2021. Vol. 54 (11). P. 1145–1149. doi: 10.1007/s11094-021-02333-z
21. Otmakhov V.I., Shilova I.V., Petrova E.V., Loginova A.A., Rabtsevich E.S., Babenkov D.E. The elemental composition study of plants in the Siberian Flora (*Alfredia Cernua* and *Filipendula Ulmaria*), extracts and fractions to create drugs based on them // *Khimiya Ras-titel'nogo Syr'ya*. 2019. № 3. P. 205–216. doi: 10.14258/jcprm.2019035355

22. Otmakhov V.I., Kuskova I.S., Obukhova A.V., Petrova E.V., Sarkisov Y.S. Chemical codes identification based on periodic dependences of chemical element distribution in biological objects // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1611 (1). Art. 012038. doi: 10.1088/1742-6596/1611/1/012038
23. Отмахов В.И., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Кускова И.С., Обухова А.В., Петрова Е.В. О некоторых закономерностях распределения химических элементов в живых организмах // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2020. № 17. С. 34–50. doi: 10.17223/24135542/17/3
24. Отмахов В.И., Петрова Е.В., Кускова И.С., Черепанова И.С. Исследование содержания токсичных элементов в составе клещей методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с целью оценки их влияния на зараженность возбудителями природно-очаговых инфекций // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2020. № 18. С. 47–62. doi: 10.17223/24135542/18/5
25. Обухова А.В., Отмахов В.И., Шилова И.В., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е., Петрова Е.В. Особенности накопления элементов в плодово-ягодных растениях, культивируемых в окрестностях г. Зеленогорска Красноярского края // *Химия растительного сырья*. 2023. № 4. С. 289–298.

### References

1. Tananaev I.V. The main stages of the development of inorganic materials science in the USSR. *Inorganic materials science in the USSR*. 1983, 8–28.
2. Chernychev S.L. *Figurate numbers: Modeling and classification of complex objects*; KASNAД: Moscow, 2020; p. 410. 3. Viljenkin N.Ya.; Shibasov L.P.; Shibasova
3. Vilenkin N.Ya.; Shibasov L.P.; Shibasova Z.F. *Behind the pages of a mathematics textbook: Arithmetic. Algebra. Geometry*; Enlightenment: Moscow, 1996; p. 320.
4. Deza E.; Deza M. *Figurate numbers*; MCNMO: Moscow, 2016; p. 49.
5. Matvievskaia G.P. Notes on polygonal numbers in Euler's notebooks. *Historical and Mathematical Studies*. 1983, 27, 27–49.
6. Kostrikin A.P.; Manin Yu.I. *Linear algebra and geometry*; Science: Moscow, 1980; p. 350.
7. Shafarevich I.R.; Remizov A.O. *Linear algebra and geometry*; Fizmatlit: Moscow, 2009; p. 554.
8. Katanaev M.O. *Geometric methods in mathematical physics*; Mat. Institute named after V.A. Steklov RAS: Moscow, 2015; p. 176.
9. Otmakhov V.I.; Rabtsevich E.S.; Horst D.A.; Petrova E.V.; Babenko D.E. Creation of a methodology for determining the elemental composition of ticks to assess their susceptibility to tick-borne pathogens. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2018, 11, 23–31.
10. Otmakhov V.I.; Rabtsevich E.S.; Petrova E.V.; Shilova I.V.; Sheleg E.S.; Babenko D.E. Elemental analysis of medicinal plants of Siberia by arc atomic emission spectrometry with a multichannel analyzer of emission spectra. *Factory Laboratory. Material Diagnostics*. 2019, 85, 1, part II, 60–66.
11. Otmakhov V.I.; Sarkisov Yu.S.; Pavlova A.N.; Obukhova A.V. Periodic dependences of the distribution of chemical elements in the ash residue of human hair. *Factory Laboratory. Material Diagnostics*. 2019, 85, 1, part II, 73–77.
12. Babenkov D.E.; Otmakhov V.I.; Petrova E.V.; Povesma Yu.A.; Salosina Yu.E. Methodology for selecting algorithms for optimizing the conditions for conducting arc atomic emission spectral analysis. *Factory Laboratory. Material Diagnostics*. 2019, 85, 1, part II, 77–81.
13. Otmakhov V.I. Methodological peculiarities of the creation of atomic emission analysis techniques for various objects. *Analytics and Control*. 2005, 9, 3, 245–249.
14. Otmakhov V.I.; Obukhova A.V.; Ondar S.A.; Omelchenko M.V.; Rabchevich E.S.; Petrova E.V. Assessment of the reliability of the chemical analysis of hair by the method of arc atomic emission spectroscopy. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2018, 12, 25–36.

15. Otmakhov V.I.; Petrova E.V. Atomic emission analysis of biological objects for the purpose of ecomonitoring the districts of the Tomsk region and the Altai Mountains. *News of Tomsk Polytechnic University*. 2004, 307, 1, 73–77.
16. GSO 8487–2003. *Standard samples of structure of a graphite collector of microimpurity. Set COГ-37*, UGTU–UPI. Yekaterinburg, 2003. 12 p.
17. Otmakhov V.I.; Rabchevich E.S.; Petrova E.V.; Shilova I.V.; Gindullina T.M.; Sheleg E.S.; Babenkov D.E. The method of detection and quantitative determination of macro- and microelements in plant raw materials by the method of arc atomic emission spectroscopy with a multichannel analyzer of emission spectra. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2022, 56 (2), 50–54.
18. Rabchevich E.S. *Analytical approaches to determining the elemental composition of biological objects by spectral methods*: author's abstract of the thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences. Tomsk, 2021. 26 p.
19. Otmakhov, V.I.; Rabchevich, E.S.; Petrova, E.V.; Shilova, I.V.; Gindullina, T.M.; Sheleg, E.S.; Babenkov, D.E. New Method for Detection and Quantitative Determination of Macroelements and Trace Elements in Plant Raw Material by Arc Atomic Emission Spectroscopy with a Multichannel Analyzer. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2022, 56 (2), pp. 277–282. DOI: 10.1007/s11094-022-02631-0
20. Krasnov, E.A.; Otmakhov, V.I.; Zamoshchina, T.A.; Reshetov, Y.E.; Kuskova, I.S.; Petrova, E.V. Rhythm-Modulating Activity of Fractions of Aqueous Extract of *Agrimonia pilosa*. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 2021, 54 (11), pp. 1145–1149. DOI: 10.1007/s11094-021-02333-z
21. Otmakhov, V.I.; Shilova, I.V.; Petrova, E.V.; Loginova, A.A.; Rabtsevich, E.S.; Babenkov, D.E. The elemental composition study of plants in the Siberian Flora (*Alfredia Cernua* and *Filipendula Ulmaria*), extracts and fractions to create drugs based on them. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2019, (3), pp. 205–216. DOI: 10.14258/jcprm.2019035355
22. Otmakhov, V.I.; Kuskova, I.S.; Obukhova, A.V.; Petrova, E.V.; Sarkisov, Y.S. Chemical codes identification based on periodic dependences of chemical element distribution in biological objects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2020, 1611 (1), article № 012038. DOI: 10.1088/1742-6596/1611/1/012038
23. Otmakhov V.I.; Sarkisov Yu.S.; Gorlenko N.P.; Kuskova I.S.; Obukhova A.V.; Petrova E.V. On some regularities of the distribution of chemical elements in living organisms. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2020, 17, 34–50. DOI: 10.17223/24135542/17/3
24. Otmakhov V.I.; Petrova E.V.; Kuskova I.S.; Cherepanova I.S. Research of the toxic elements content in the composition of ticks by the method of arc atomic emission spectrometry in order to assess their effect on infection with pathogens of natural focal infections. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2020, 18, 47–62. DOI: 10.17223/24135542/18/5
25. Obukhova A.V.; Otmakhov V.I.; Shilova I.V.; Sarkisov Yu.S.; Yanyuk A.E.; Petrova E.V. Peculiarities of the elements accumulation in fruit and berry plants cultivated in the vicinity of Zelenogorsk, Krasnoyarsk Territory. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2023, 4, 289–298.

**Сведения об авторах:**

**Отмахов Владимир Ильич** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: otmahov2004@mail.ru.

**Саркисов Юрий Сергеевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии общеобразовательного факультета Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: sarkisov@tsuab.ru.

**Янюк Алёна Евгеньевна** – бакалавр кафедры аналитической химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: bloom201328@mail.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

***Information about the authors:***

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

**Sarkisov Yury S.** – PhD, Professor, Department of Chemistry, Faculty of General Education, Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia. E-mail: sarkisov@tsuab.ru

**Yanyuk Alena E.** – Bachelor of the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: bloom201328@mail.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 16.05.2024; принята к публикации 16.08.2024*

*The article was submitted 16.05.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Научная статья

УДК 543.226:661.183.124

doi: 10.17223/24135542/34/12

## **О влиянии сорбента-наполнителя на температуру термической деструкции композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена**

**Людмила Леонидовна Ферапонтова<sup>1</sup>,  
Юрий Анатольевич Ферапонтов<sup>2</sup>, Александр Сергеевич Сергунин<sup>3</sup>,  
Николай Владимирович Постернак<sup>4</sup>,  
Иннокентий Викторович Захаров<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4</sup> АО «Росхимзащита», Тамбов, Россия*

*<sup>5</sup> АО «Технодинамика», Москва, Россия*

*<sup>1</sup> ferapontova2005@yandex.ru*

*<sup>2</sup> mail@roshimzaschita.ru*

*<sup>3</sup> aserg24@mail.ru*

*<sup>4</sup> Posternaknick@mail.ru*

*<sup>5</sup> inokentyz@yandex.ru*

**Аннотация.** Работа является продолжением исследований по изучению физико-химических свойств композиционных сорбционно активных материалов (КСАМ) на основе полимеров фторпроизводных этилена (фторопластов) и различных адсорбентов-наполнителей и направлена на выявление закономерностей влияния количества адсорбента-наполнителя в КСАМ на температуру их термической деструкции с целью нахождения оптимальных параметров термической регенерации. На основании исследований методами термогравиметрического и дифференциального термического анализа установлена взаимосвязь между температурой термической деструкции композиционных сорбционно активных материалов на основе полимеров фторпроизводных этилена и содержанием в них цеолита NaX. В ходе проведения экспериментов установлено, что при температуре  $112,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$  начинается процесс десорбции водяного пара из КСАМ, проходящий через максимум при  $172,8 \pm 1,2^\circ\text{C}$  и заканчивающийся при  $305,8 \pm 1,9^\circ\text{C}$ . Уменьшение массы изучаемых образцов КСАМ составило  $26,0 \pm 0,2\%$ , что подтверждает практически полную десорбцию воды из исследуемых образцов в условиях эксперимента. Для подтверждения данного вывода методом газовой хроматографии был проведен анализ выделяющихся в температурном интервале  $90 \div 310^\circ\text{C}$  веществ. В пробе зафиксированы только молекулы воды и в незначительном количестве диметилкетон, использовавшийся как растворитель на стадии синтеза. Наличие лишь одного эндотермического эффекта на кривых ДТА в температурном интервале от  $105$  до  $320^\circ\text{C}$  свидетельствует, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию – отрыв молекул сорбата от поверхности сорбента. Справедливость данной гипотезы подтверждается тем, что кривые ДТГ десорбции воды из КСАМ и кристаллита NaX, выступающего в качестве адсорбента-наполнителя, практически тождественны. Это подтверждает отсутствие влияния матрицы и диффузии сорбата во вторичной пористой структуре КСАМ на вели-

чину энергии активации процесса десорбции. Экспериментально показано, что термическая деструкция полимерной матрицы начинается в температурном интервале  $390 \div 450^\circ\text{C}$  в зависимости от состава образца. Установлен факт повышения термостойкости полимерной матрицы из фторопласта марки Ф-42В на  $45 \div 90^\circ$  при введении в нее больше 6 вес. % цеолита NaX. Показано, что проведение термической десорбции при температурах до  $390^\circ\text{C}$  происходит без разрушения материала. Для подтверждения этого вывода были проведены 25 циклов сорбция–десорбция водяного пара изучаемыми материалами и сравнение данных параметров с аналогичными показателями серийно выпускаемого гранулированного цеолита NaX-B-1Г, зарегистрированными в тождественных условиях. Образцы сорбентов имели одинаковую геометрическую конфигурацию. Сорбцию осуществляли в статических условиях при относительной влажности  $\omega = 44$  и температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 120 мин. Десорбцию образцов осуществляли при температуре  $340,8 \pm 1,5^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. После каждой стадии сорбция–десорбция регистрировалось изменение массы образца. Изучение процессов массопереноса водяного пара в 25 последовательно проведенных циклах сорбция–десорбция подтвердило возможность полной термической регенерации полученных КСАМ. Результаты исследования позволили рекомендовать оптимальные технологические параметры регенерации КСАМ при минимальных затратах ресурсов.

**Ключевые слова:** композиционные сорбционно-активные материалы, адсорбент-наполнитель, цеолиты, полимерная матрица, фторопласты, термогравиметрический анализ, термическая устойчивость, деструкция, циклы сорбция–десорбция, температура термической регенерации

**Для цитирования:** Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Сергунин А.С., Постернак Н.В., Захаров И.В. О влиянии сорбента-наполнителя на температуру термической деструкции композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 142–154. doi: 10.17223/24135542/34/12

Original article

doi: 10.17223/24135542/34/12

## **On the influence of sorbent-filler on the temperature of thermal destruction of composite sorbent-active materials based on zeolite and fluorine derivatives of ethylene**

**Lyudmila L. Ferapontova<sup>1</sup>, Yury A. Ferapontov<sup>2</sup>,  
Alexander S. Sergunin<sup>3</sup>, Nikolai V. Posternak<sup>4</sup>, Innokentiy V. Zakharov<sup>5</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup> *Roskhimzashchita, Tambov, Russia*

<sup>5</sup> *Tekhnodinamika, Moscow, Russia*

<sup>1</sup> *ferapontova2005@yandex.ru*

<sup>2</sup> *mail@roshimzaschita.ru*

<sup>3</sup> *aserg24@mail.ru*

<sup>4</sup> *Posternaknick@mail.ru*

<sup>5</sup> *inokentyz@yandex.ru*

**Abstract.** The work is a continuation of research on the study of the physico-chemical properties of composite sorption–active materials (CSAM) based on polymers of fluorinated ethylene derivatives (fluoroplastics) and various adsorbent fillers and is aimed at

identifying patterns of influence of the amount of adsorbent filler in CSAM on the temperature of their thermal destruction in order to find optimal parameters of thermal regeneration. Based on studies using thermogravimetric and differential thermal analysis, the relationship has been established between the temperature of thermal degradation of composite sorption-active materials based on ethylene fluorinated polymers and the content of zeolite NaX in them. During the experiments, it was found that at a temperature of  $112,7 \pm 1,5$  0C, the process of desorption of water vapor from the CSAM begins, passing through a maximum at  $172,8 \pm 1.2$  0C and ending at  $305,8 \pm 1,9$  0C. The decrease in the mass of the studied CSAM samples was  $26,0 \pm 0.2\%$ , which confirms the almost complete desorption of water from the studied samples under experimental conditions. To confirm this conclusion, the analysis of substances released in the temperature range of  $90 \div 310$  0C was carried out by gas chromatography. Only water molecules and a small amount of dimethyl ketone, which was used as a solvent at the synthesis stage, were recorded in the sample. The presence of only one endothermic effect on the DTA curves in the temperature range from 105 0C to 320 0C indicates that in the desorption process, energy is spent on only one stage - the separation of sorbate molecules from the sorbent surface. The validity of this hypothesis is confirmed by the fact that the curves of DTG desorption of water from CSAM and NaX crystallite (acting as an adsorbent filler) are practically identical. This confirms the absence of the influence of the matrix and the diffusion of sorbate in the secondary porous structure of the CSAM on the value of the activation energy of the desorption process. It has been experimentally shown that the thermal degradation of the polymer matrix begins in the temperature range  $390 \div 450$  0C, depending on the composition of the sample. The fact of increasing the heat resistance of the polymer matrix made of fluoroplast of the F - 42B brand by  $45 \div 90$  0C with the introduction of more than 6% by weight of NaX zeolite into it has been established. It is shown that thermal desorption at temperatures up to 390 0C occurs without destruction of the material. To confirm this conclusion, 25 cycles of water vapor sorption – desorption of the studied materials were carried out and these parameters were compared with similar indicators of commercially available granular zeolite NaX-B-1G registered under identical conditions. The sorbent samples had the same geometric configuration. Sorption was carried out under static conditions at relative humidity  $\omega = 44$  and temperature  $(20 \pm 2)$ °C for 120 minutes. Desorption of the samples was carried out at a temperature of  $340,8 \pm 1,5$  0C for 4 hours. After each sorption–desorption stage, a change in the mass of the sample was recorded. The study of the processes of mass transfer of water vapor in 25 consecutive sorption – desorption cycles confirmed the possibility of complete thermal regeneration of the obtained CSAM. The results obtained made it possible to recommend optimal technological parameters of CSAM regeneration with minimal resource consumption.

**Keywords:** composite sorption- active materials, adsorbent filler, zeolites, polymer matrix, fluoroplastics, thermogravimetric analysis, thermal stability, destruction, sorption-desorption cycles, thermal regeneration temperature

**For citation:** Ferapontova L.L., Ferapontov Y.A., Sergunin A.S., Posternak N.V., Zakharov I.V. On the influence of sorbent-filler on the temperature of thermal destruction of composite sorbent-active materials based on zeolite and fluorine derivatives of ethylene. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 142–154. doi: 10.17223/24135542/34/12

## Введение

Для глубокой очистки и осушки технологических потоков во многих отраслях современной промышленности широко применяются адсорбционные

методы с использованием адсорбентов, имеющих развитую внутреннюю поверхность, – силикагелей, цеолитов, алюмогелей и др., позволяющих практически полностью извлекать примеси из газовой либо жидкой среды [1–4]. Использование адсорбентов требует их предварительного формования в агломераты различной формы с использованием как неорганических, так и органических связующих. При этом получаемый формованный адсорбент должен удовлетворять следующим требованиям: высокая сорбционная емкость на единицу массы, высокая кинетика массопереноса в циклах сорбции и десорбции, достаточная вибро- и ударопрочность, устойчивость к воздействию перепада температур и агрессивных сред и др. Адсорбент должен быть достаточно термостоек для проведения его полной регенерации с целью многократного использования в производственном цикле.

На протяжении последних 50 лет в технологии сорбентов в качестве связующего активно использовались неорганические материалы – различные глины, соединения алюминия, коллоидный диоксид кремния и др. [2–4]. Однако формованные на основе неорганических соединений адсорбенты имеют общий основной недостаток: при длительной эксплуатации под воздействием гидравлических нагрузок, перепада температур, воздействия сорбируемых и десорбируемых в циклах веществ и других явлений происходят разрушение гранул адсорбента и образование мелкодисперсной фракции (пыли). Это не только приводит к блокировке транспортных пор адсорбента и, как следствие, уменьшению его сорбционной емкости и значительному снижению кинетических параметров массопереноса в процессах сорбции–десорбции, но и отрицательно влияет на очищаемые газы, трубопроводы, клапаны и другие узлы адсорбционных установок.

Существенно уменьшить пылеобразование в ходе эксплуатации материала возможно при использовании в качестве связующего органических полимеров, способных нивелировать деформационные напряжения, вызванные перечисленными выше факторами. В мировой технологии сорбентов эта тенденция отчетливо наблюдается на протяжении последних 15 лет [5–10], когда в качестве адсорбента используют цеолиты различных марок, силикагели, оксид алюминия и др., в качестве связующего – полиолефины, полисульфоны, полиамиды, полиэтилентерефталат и др. Однако температура термической деструкции перечисленных выше полимеров ниже 280°C. Это делает весьма затруднительным проведение их полной термической регенерации (особенно если в качестве исходного адсорбента используются различные цеолиты, достаточно полная десорбция молекул воды из которых происходит при регенерации в температурном интервале 280 ÷ 450°C в зависимости от природы цеолита [1]). Это, в свою очередь, приводит к снижению сорбционной емкости сорбента, кинетики процесса поглощения сорбата и степени его удаления из газовой фазы в многократных циклах сорбция–десорбция за счет постепенного накопления сорбата в сорбенте.

Представленная работа является продолжением исследований по синтезу и изучению физико-химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ) [11–18] на основе полимеров фторпроизводных

этилена (фторопластов) и различных адсорбентов-наполнителей и направлена на выявление закономерностей влияния количества адсорбента-наполнителя в КСАМ на температуру их термической деструкции с целью нахождения оптимальных параметров термической регенерации.

### **Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследований использовались синтезированные различными методами образцы КСАМ [11, 12, 16, 17]. В качестве полимерной матрицы использовался фторопласт марки Ф-42В [19], а в качестве адсорбента-наполнителя – кристаллит NaX, дисперсность которого варьировала от 4 до 6 мкм. При синтезе КСАМ готовилась суспензия адсорбента-наполнителя в растворе полимера, далее происходили формование полученной суспензии (диспергирование, литье, электроформование и др.) и удаление растворителя, в качестве которого использовался диметилкетон. Выбор фторопластов в качестве полимерной матрицы обусловлен тем, что они имеют температуру термической деструкции в интервале от 330 до 360°C в зависимости от строения и размера макромолекул полимера [20], что позволяет не только осуществлять эксплуатацию полученных КСАМ в достаточно широком температурном интервале, но и проводить их глубокую регенерацию после стадии сорбции.

Содержание адсорбента-наполнителя при синтезе образцов КСАМ варьировало в пределах 3 ÷ 50 вес. %. Для нивелирования влияния различных факторов (природа растворителя и скорость его удаления на стадии сушки и др. [21]) все остальные технологические параметры получения КСАМ оставались неизменными.

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ образцов проводился в неизотермических условиях на исследовательском комплексе TAG-24 фирмы Setaram. Для определения термической устойчивости полученных КСАМ после стадии сорбции водяного пара проводилось пять последовательных экспериментов на образцах массой 20 ÷ 80 мг. Это обеспечивает равномерность прогрева образца в ходе эксперимента и исключает наличие на термограммах эффектов, отвечающих переходу из неравновесного состояния в равновесное и способных повлиять на корректность полученных результатов [22]. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 20 до 500°C. Выбор условий проведения термического анализа обусловлен тем, что именно при данных условиях происходит полная термическая регенерация адсорбентов на основе цеолита, сопровождающаяся максимальным воздействием на адсорбирующий материал [1, 9]. Температуру регистрировали с точностью до 0,01°C, изменения массы образцов фиксировались с точностью до 0,01 мг. Изучаемые образцы помещались в корундовый тигель. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, помещенной в объем изучаемого образца и проградуированной по общепринятым реперным точкам. Скорость нагрева образца в условиях эксперимента составляла 6 ÷ 11 град/мин,

что обеспечивает тождество температур по всему объему изучаемых объектов при проведении эксперимента. При скорости нагрева образцов выше 12 град/мин и меньше 5 град/мин наблюдается существенное отклонение кривой изменения температуры  $T$  от прямой линии, способное повлиять на достоверность полученных результатов [22, 23]. Данный экспериментальный факт объясняется нарушением равенства температур внешних и внутренних слоев навески изучаемых образцов, вызванным недостаточной теплопроводностью материалов.

При анализе результатов проведенных экспериментов установлено, что характер кривых ДТА и ТГА аналогичен для всех образцов КСАМ независимо от способа получения. На основании этого на рис. 1 в качестве примера представлены результаты исследований методом термогравиметрического анализа образца КСАМ (соотношение адсорбент-наполнитель / полимерная матрица равно 86/14), полученного диспергированием суспензии адсорбента-наполнителя в растворе фторопласта в поток воздуха, нагретого до температуры  $75 \div 120^\circ\text{C}$  [16].

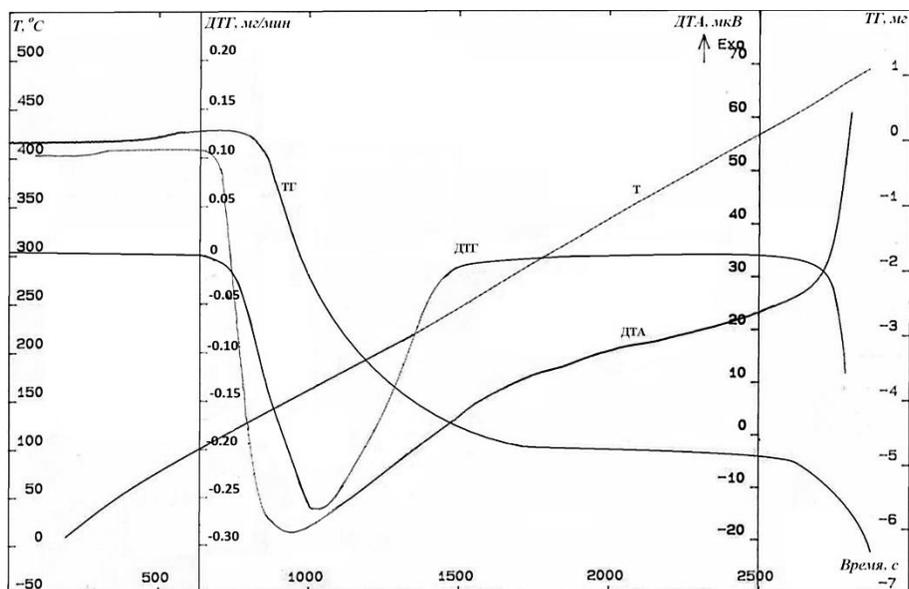


Рис. 1. Термогравиметрический анализ КСАМ

В ходе экспериментов установлено, что при температуре  $112,7 \pm 1,5^\circ\text{C}$  начинается процесс десорбции водяного пара из КСАМ, проходящий через максимум при  $172,8 \pm 1,2^\circ\text{C}$  и заканчивающийся при  $305,8 \pm 1,9^\circ\text{C}$  (на кривых ДТА и ДТГ первый эндотермический эффект). Уменьшение массы изучаемых образцов КСАМ составило  $26,0 \pm 0,2\%$ , (сорбционная емкость изучаемых образцов составляет  $\sim 26,1$  вес. %), что подтверждает практически полную десорбцию воды из исследуемых образцов в условиях эксперимента. Для подтверждения данного вывода методом газовой хроматографии был

проведен анализ выделяющихся в температурном интервале  $90 \div 310^\circ\text{C}$  веществ. В пробе были зафиксированы только молекулы воды и в незначительном количестве диметилкетон, использовавшийся как растворитель на стадии синтеза.

Наличие только одного эндотермического эффекта на кривых ДТА в температурном интервале от  $105$  до  $320^\circ\text{C}$  свидетельствует, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию – отрыв молекул сорбата от поверхности сорбента. Справедливость данной гипотезы подтверждается тем, что кривые ДТГ десорбции воды из КСАМ и кристаллита NaX, выступающего в качестве адсорбента-наполнителя, практически тождественны (рис. 2 [11]). Это подтверждает отсутствие влияния матрицы и диффузии сорбата во вторичной пористой структуре КСАМ на величину энергии активации процесса десорбции.

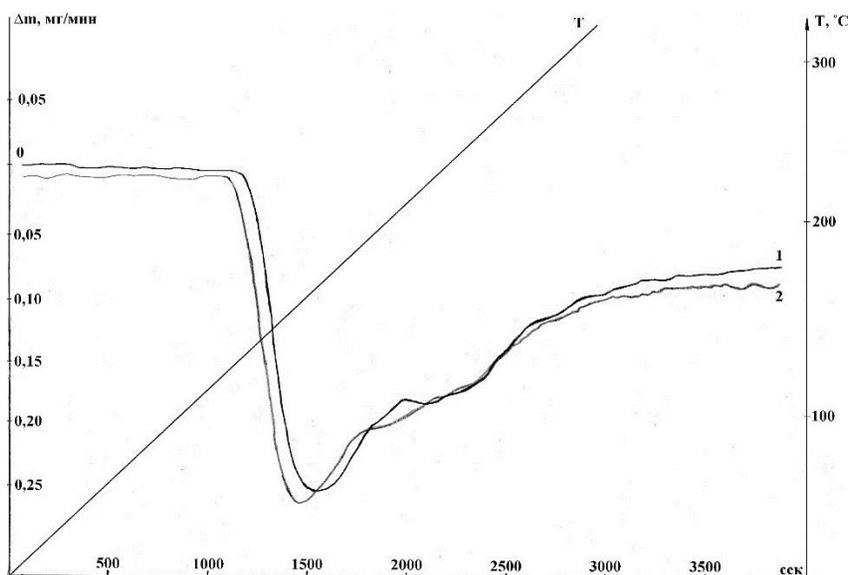


Рис. 2. Термический анализ изучаемых адсорбирующих материалов:  
1 – кривая ДТГ образца КСАМ; 2 – кривая ДТГ исходного адсорбента-наполнителя NaX

Данный вывод подтверждает и отсутствие влияния на основные кинетические параметры процесса десорбции дисперсности кристаллита NaX [11, 13].

Как следует из результатов термического анализа, процесс термической деструкции КСАМ, сопровождающийся убылью массы (до вес. 10 %) и значительным экзотермическим эффектом на кривой ДТА, начинается в температурном диапазоне  $410 \div 430^\circ\text{C}$  (в зависимости от состава образца) и имеет характерный максимум в диапазоне  $450 \div 475^\circ\text{C}$ . Этот эффект наблюдается у всех исследованных образцов независимо от способа получения КСАМ.

Следует отметить, что, по литературным данным, термическая деструкция фторопласта марки Ф-42В происходит при температурах, сопоставимых с  $360^\circ\text{C}$  [19, 20]. Однако при проведении термогравиметрического анализа

образцов КСАМ не было зафиксировано никаких эффектов в области данной температуры. Следовательно, допустимо сделать предположение о повышении термической устойчивости КСАМ (фторопласта) за счет адсорбента-наполнителя NaX (в литературе описаны факты увеличения температуры термической деструкции полимерной матрицы при введении в ее состав неорганических компонентов [24]).

С целью подтверждения данной гипотезы был проведен термогравиметрический анализ образцов КСАМ, в которых содержание адсорбента-наполнителя варьировало от 3 до 50 вес. %. Рисунок 3 иллюстрирует выявленную зависимость смещения температуры начала термической деструкции КСАМ от содержания в них адсорбента-наполнителя.

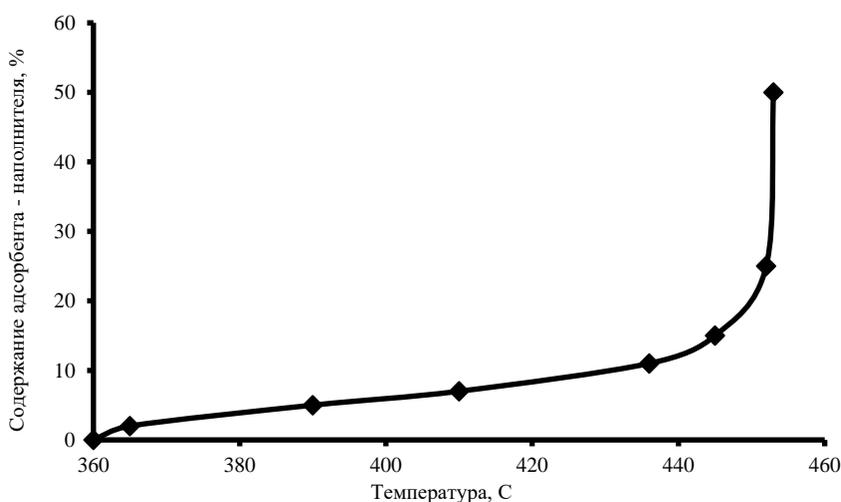


Рис. 3. Зависимость температуры термической деструкции КСАМ от содержания адсорбента-наполнителя

Интерпретация приведенных графических данных позволяет констатировать факт резкого роста температуры (с 390 до 449°C) начала деструкции полимерной матрицы из фторопласта Ф-42В при увеличении в составе КСАМ содержания адсорбента-наполнителя (в данном случае кристаллита NaX) с 6 до 26 вес. %. Дальнейшее увеличение содержания адсорбента-наполнителя в КСАМ на температуру начала деструкционных процессов полимерной матрицы оказывает незначительное влияние.

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что термическую регенерацию изучаемых КСАМ возможно проводить при температурах до 440°C без разрушения материала.

Для подтверждения этого вывода были проведены 25 циклов сорбция–десорбция водяного пара изучаемыми материалами и сравнение данных параметров с аналогичными показателями серийно выпускаемого гранулированного цеолита NaX-B-1Г (ТУ 6-16-20–90), зарегистрированных в тождественных условиях.

Образцы цеолита NaX-B-1Г и КСАМ (соотношение адсорбент-наполнитель / полимерная матрица варьировало в интервалах от 90/10 до 75/25 вес. %) одинаковой геометрической конфигурации помещались в эксикатор при относительной влажности  $\omega = 44$  и температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ , и через определенные интервалы времени (120 мин) регистрировалось изменение массы образца. Десорбцию образцов осуществляли при температуре  $340,8 \pm 1,5^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Таблица иллюстрирует полученные результаты.

**Результаты исследования кинетики сорбции водяного пара адсорбирующими материалами в статических условиях**

Соотношение адсорбент-наполнитель / матрица, % весовых	Количество поглощенной воды после 1-го цикла сорбции за 120 мин при влажности $\omega = 44$ , мг/г	Количество десорбированной воды после 1-го цикла регенерации, мг/г	Количество поглощенной воды после 25-го цикла сорбции за 120 мин при влажности $\omega = 44$ , мг/г	Количество десорбированной воды после 25-го цикла регенерации, мг/г
90/10	220,5	219,8	209,2	208,4
87/13	236,1	235,7	236,4	235,9
85/15	227,4	227,0	226,9	226,6
83/17	219,5	218,8	219,7	219,2
80/20	215,6	215,2	215,5	215,0
75/25	210,8	210,4	211,1	210,5
NaX-B-1Г	197,4	196,6	199,3	198,7

Уменьшение сорбционной емкости образца КСАМ состава 90/10 после 25 циклов сорбция–десорбция объясняется частичным разрушением материала под воздействием гидравлических нагрузок и перепада температур, приводящего к образованию мелкодисперсной фракции (пыли) и блокировки за счет этого пористой структуры материала

Полученные результаты позволяют утверждать, что полная термическая регенерация от молекул воды КСАМ, полученных на основе полимерной матрицы из фторопласта марки Ф-42В и кристаллита NaX, возможна без разрушения материала при температурах до  $430^\circ\text{C}$ . При этом не отмечено влияния матрицы на температурный интервал регенерации КСАМ.

**Выводы**

1. Анализ проведенных исследований термической устойчивости КСАМ на основе матрицы из фторопласта марки Ф-42В и цеолита NaX позволяет утверждать, что термическая деструкция матрицы начинается в температурном интервале  $390 \div 450^\circ\text{C}$  в зависимости от состава образца.
2. Установлен факт повышения термостойкости полимерной матрицы из фторопласта марки Ф-42В на  $45 \div 90^\circ\text{C}$  при введении в нее больше 6 вес. % цеолита NaX.
3. Экспериментально подтверждена возможность полной термической регенерации полученных КСАМ от водяного пара при температурах до  $390^\circ\text{C}$  без разрушения материала.

**Список источников**

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1976. 511 с.
2. Corma A. Adsorption in technology hydrocarbon // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 2373–2420.
3. Yang R.T. Adsorbents: fundamentals and applications. New York : Wiley Interscience, 2003. 410 p.
4. Aristov Yu.I. Novel materials for adsorptive heat pumping and storage: screening and nano-tailoring of sorption properties // J. Chem. Eng. Jpn. 2007. Vol. 40 (13). P. 1241–1251.
5. Пат. 1323468 EPB. МПК B01J 20/18. Adsorbing material comprised of porous functional solid incorporated in a polymer matrix / Fritz H., Hoefer H., Hammer J. 2001.
6. Пат. 2939330 Fr. МПК B01J 20/18. Adsorbant zeolitique a liant organique / N. Serge, M. Alice, A. Patrick. 2008.
7. Пат. 2390378 РФ. МПК B01J 20/32. Поглощающие системы, содержащие активную фазу, внедренную в пористый материал, распределенный в средстве с низкой проницаемостью. / Джаннаеонио Р., Вескови К., Каттанео Л., Лонгони Д. 2010.
8. Пат. 7655300 US. МПК B32B5/16. Transparent zeolite – polymer hybrid material with tunable properties / Metz H., Devaux A., Suarez S., Kunzmann A. 2010.
9. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Никонова В.Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб. : Наука, 2009. 272 с.
10. Самонин В.В., Подвизников М.Л., Спиридонова Е.А. Сорбционные технологии защиты человека, техники и окружающей среды. СПб. : Наука, 2021. 531 с.
11. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. Адсорбент на основе цеолита с использованием в качестве связующего полимеров фторпроизводных этилена. // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 4. С. 215–222.
12. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. Выбор оптимальных условий получения композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2012. Т. 13, № 1. С. 11–17.
13. Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б., Родаев В.В., Головин Ю.И. Изучение физико-химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и полимеров фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 3. С. 470–476.
14. Пат. РФ № 2446876. МПК B01J 20/30. 2012. Способ получения формованного сорбента / Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Булаев Н.А., Козадаев Л.Э., Путин Б.В., Путин С.Б.
15. Пат. РФ № 2475301 МПК B01J 20/30. 2013. Способ получения гибких адсорбирующих изделий / Ферапонтова Л.Л., Путин Б.В., Ферапонтов Ю.А., Булаев Н.А.
16. Пат. РФ № 2694339 МПК B01J 20/30. 2019. Способ получения гибких адсорбирующих изделий / Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Булаев Н.А.
17. Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Родаев В.В., Умрихина М.А. О термической устойчивости композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, вып. 5. С. 844–846.
18. Ферапонтова Л.Л., Грунский В.Н., Харитонов Н.И., Семенов Г.М. Исследование теплопроводности композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 8. С. 9–12.
19. ГОСТ 25428–82. Фторопласт-42. Технические условия. М. : Изд-во стандартов, 1982. 23 с.
20. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л. : Госхимиздат, 1960. 192 с.
21. Ферапонтова Л.Л., Грунский В.Н., Харитонов Н.И., Семенов Г.М. Влияние температуры удаления растворителя на свойства композиционных сорбционно-активных

- материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 8. С. 13–19.
22. Берг Л.Г. Введение в термографию. М. : Наука, 1969. 395 с.
23. Ферাপонтов Ю.А., Ферাপонтова Л.Л., Путин С.Б. Вычисление кинетических параметров дегидратации моногидрата пероксида лития в неизотермическом режиме дериватографическим методом // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, вып. 4. С. 539–543.
24. Матусевич Ю.И., Круль Л.П., Прокопчук Н.Р. Влияние стабилизирующих добавок на физические переходы в полиэтилентерефталате // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1984. № 5. С. 360–363.

### References

1. Keltsev N.V. *Fundamentals of Adsorption Techniques*. Moscow: Khimiya, 1976. 511 p.
2. Corma A. Adsorption in Hydrocarbon Technology. *Chem. Rev.* 1997. Vol. 97. P. 2373 - 2420.
3. Yang R.T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. New York: 2003, Wiley-Interscience, 410 p.
4. Aristov Yu.I. Novel Materials for Adsorptive Heat Pumping and Storage: Screening and Nanotailoring of Sorption Properties. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2007. Vol. 40. No. 13. P. 1241–1251.
5. Patent 1323468 EPO. IPC B01J 20/18. *Adsorbing Material Comprised of Porous Functional Solid Incorporated in a Polymer Matrix* / Fritz H., Hoefler H., Hammer J. 2001.
6. Patent 2939330 Fr. IPC B01J 20/18. *Adsorbant Zeolitique à Liant Organique.* / Serge N., Alice M., Patrick A. 2008.
7. Patent 2390378 RF. IPC B01J 20/32. *Absorbing Systems Containing an Active Phase Embedded in a Porous Material Distributed in a Low Permeability Medium* / Djannaneonio R., Vescovi K., Cattaneo L., Longoni D. 2010.
8. Patent 7655300 US. IPC B32B5/16. *Transparent Zeolite-Polymer Hybrid Material with Tunable Properties* / Metz H., Devaux A., Suarez S., Kunzmann A. 2010.
9. Samonin V.V., Podvyaznikov M.L., Nikonova V.Yu. et al. *Adsorbing Materials, Products, Devices, and Processes of Controlled Adsorption*. St. Petersburg: Nauka, 2009. 272 p.
10. Samonin V.V., Podvyaznikov M.L., Spiridonova E.A. *Sorption Technologies for the Protection of Humans, Equipment, and the Environment*. St. Petersburg: Nauka, 2021. 531 p.
11. Ferapontova L.L., Gladyshev N.F., Putin S.B. Adsorbent Based on Zeolite Using Fluorinated Ethylene Polymers as a Binder. *Chemical Technology*. 2011. Vol. 12. No. 4. Pp. 215–222.
12. Ferapontova L.L., Gladyshev N.F., Putin S.B. Selection of Optimal Conditions for Producing Composite Adsorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene. *Chemical Technology*. 2012. Vol. 13. No. 1. Pp. 11 - 17.
13. Ferapontova L.L., Ferapontov Y.A., Putin S.B., Rodaev V.V., Golovin Y.I. Study of the Physico-Chemical Properties of Composite Adsorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene Polymers. *JPH*. 2012. Vol. 85. No. 3, Pp. 470 - 476.
14. Patent RF No. 2446876. IPC B01J 20/30. 2012. *Method for Producing Molded Sorbent* / Ferapontov Y.A., Ferapontova L.L., Bulayev N.A., Kozadaev L.E., Putin B.V., Putin S.B.
15. Patent RF No. 2475301 IPC B01J 20/30. 2013. *Method for Producing Flexible Adsorbing Products* / Ferapontova L.L., Putin B.V., Ferapontov Y.A., Bulayev N.A.
16. Patent RF No. 2694339 IPC B01J 20/30. 2019. *Method for Producing Flexible Adsorbing Products* / Ferapontova L.L., Ferapontov Y.A., Bulayev N.A.
17. Ferapontova L.L., Ferapontov Y.A., Rodaev V.V., Umrikhina M.A. On the Thermal Stability of Composite Adsorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene. *JPH*. 2013. Vol. 86. No. 5. Pp. 844 - 846.

18. Ferapontova L.L., Grunskiy V.N., Kharitonov N.I., Semyonov G.M. Investigation of Thermal Conductivity of Composite Adsorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene. *Chemical Industry Today*, 2016, No. 8. Pp. 9-12.
19. GOST 25428–82. *Fluoroplastic-42. Technical Specifications*. Moscow: Standards Publishing House. 1982. 23 p.
20. Chyegodaev D.D., Naumova Z.K., Dunaevskaya T.S. *Fluoroplasts*. Leningrad: Goskhimuzdat. 1960. 192 p.
21. Ferapontova L.L., Grunskiy V.N., Kharitonov N.I., Semyonov G.M. The Influence of Solvent Removal Temperature on the Properties of Composite Adsorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene. *Chemical Industry Today*. 2016. No. 8. Pp. 13-19.
22. Berg L.G. *Introduction to Thermography*. Moscow: Nauka. 1969. 395 p.
23. Ferapontov Y.A., Ferapontova L.L., Putin S.B. Calculation of Kinetic Parameters for Dehydration of Lithium Peroxide Monohydrate in Non-Isothermal Conditions by Derivatographic Method. *JOKh*. 2010. Vol. 80. No. 4. Pp. 539 - 543.
24. Matushevich Yu.I., Krul' L.P., Prokopychuk N.R. The Influence of Stabilizing Additives on Physical Transitions in polyethylene terephthalate. *Izv. VUZov. Chemistry and Chemical Technology*. 1984. No. 5. pp. 360-363.

**Сведения об авторах:**

**Ферапонтова Людмила Леонидовна** – кандидат технических наук, начальник сектора лаборатории новых химических продуктов и технологий химической регенерации воздуха (Лаборатория № 1) отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: ferapontova2005@yandex.ru

**Ферапонтов Юрий Анатольевич** – кандидат технических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: mail@roshimzaschita.ru

**Сергунин Александр Сергеевич** – старший научный сотрудник лаборатории новых химических продуктов и технологий химической регенерации воздуха (Лаборатория № 1) отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: aserg24@mail.ru

**Постернак Николай Владимирович** – начальник лаборатории новых химических продуктов и технологий химической регенерации воздуха (Лаборатория № 1) отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: Posternaknick@mail.ru

**Захаров Иннокентий Викторович** – начальник отдела систем жизнеобеспечения АО «Технодинамика» (Москва, Россия). E-mail: inokentyz@yandex.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Ferapontova Lyudmila L.** – Candidate of Technical Sciences, Head of the Sector of the Laboratory of New Chemical Products and Technologies for Chemical Air Regeneration (Laboratory No. 1) of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: ferapontova2005@yandex.ru

**Ferapontov Yury A.** – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: mail@roshimzaschita.ru

**Sergunin Alexander S.** – Senior Researcher at the Laboratory of New Chemical Products and Technologies for Chemical Air Regeneration (Laboratory No. 1) of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: aserg24@mail.ru

**Posternak Nikolai V.** – Head of the Laboratory of New Chemical Products and Technologies for Chemical Air Regeneration (Laboratory No. 1) of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: Posternak-nick@mail.ru

**Zakharov Innokentiy V.** – Head of the Life Support Systems Department at JSC “Tekhnodynamika” (Moscow, Russia). E-mail: inokentyz@yandex.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.  
The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 15.07.2024; принята к публикации 16.08.2024  
The article was submitted 15.07.2024; accepted for publication 16.08.2024*

Original article

UDC 612.357.15-047.44:616.995.122

doi: 10.17223/24135542/34/13

## **Pilot Study on LC-MS Analysis of Bile Acids and Fatty Acids in Duodenal Content of Patients with Chronic Opisthorchiasis**

**Ksenia I. Kazantseva<sup>1</sup>, Vladimir S. Sidelnikov<sup>2</sup>, Daria A. Kokova<sup>3</sup>,  
Vladimir E. Frankevich<sup>4</sup>, Vitaliy V. Chagovets<sup>5</sup>, Lubov V. Domracheva<sup>6</sup>,  
Oleg A. Mayboroda<sup>7</sup>, Elena E. Ivanyuk<sup>8</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 6, 7, 8</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>4, 5</sup> National Medical Research Center for Obstetrics Gynecology and Perinatology  
named after Academician V.I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of Russian Federation,  
Moscow, Russia*

*<sup>4</sup> Siberian State Medical University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> xenia.caz@yandex.ru*

*<sup>2</sup> vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com*

*<sup>3</sup> daria\_kokova@mail.ru*

*<sup>4</sup> vfrankevich@gmail.com*

*<sup>5</sup> vvchagovets@gmail.com*

*<sup>6</sup> lvdomracheva42@gmail.com*

*<sup>7</sup> oleg00m2work@gmail.com*

*<sup>8</sup> elenakremer@yandex.ru*

**Abstract.** We present a pilot study utilizing Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS) to analyze bile acids (BA) and fatty acids (FA) in the duodenal content of patients diagnosed with chronic Opisthorchiasis. By using LC-MS analysis, our study aims to shed light on the alterations in bile acids and fatty acids in the duodenal content, providing insights into the metabolic disruptions caused by chronic opisthorchiasis. Our correlation analysis demonstrated a clear re-wiring of the BA-FA balance. Notably, the key “hubs” in the fatty acid data, such as nervonic, arachidic, stearic, and linoleic acids, are present in both groups. Our findings highlight the importance of exploring the correlation relationships between metabolic compounds to understand the underlying disruptions in metabolic homeostasis in chronic opisthorchiasis.

**Keywords:** metabolic homeostasis, metabolic compounds, bile acids, fatty acids, duodenal juice, chronic Opisthorchiasis

**Acknowledgments:** The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research grant No. 21-54-14006 ANF\_a (Project director – O.A. Mayboroda).

**For citation:** Kazantseva K.I., Sidelnikov V.S., Kokova D.A., Frankevich V.E., Chagovets V.V., Domracheva L.V., Mayboroda O.A., Ivanyuk E.E. Pilot Study on LC-MS Analysis of Bile Acids and Fatty Acids in Duodenal Content of Patients with Chronic Opisthorchiasis. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 34, 155–164. doi: 10.17223/24135542/34/13

Научная статья

doi: 10.17223/24135542/34/13

## **Анализ желчных и жирных кислот методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии: пилотное исследование дуоденального содержимого у больных хроническим описторхозом**

**Ксения Игоревна Казанцева<sup>1</sup>, Владимир Сергеевич Сидельников<sup>2</sup>, Дарья Алексеевна Кокова<sup>3</sup>, Владимир Евгеньевич Франкевич<sup>4</sup>, Виталий Викторович Чаговец<sup>5</sup>, Любовь Васильевна Домрачева<sup>6</sup>, Олег Анатольевич Майборода<sup>7</sup>, Елена Эдуардовна Иванюк<sup>8</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 6, 7, 8</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>4, 5</sup> НМИЦ АГП им. В.И. Кулакова Министерства здравоохранения Российской Федерации, Москва, Россия*

*<sup>4</sup> Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> xenia.caz@yandex.ru*

*<sup>2</sup> vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com*

*<sup>3</sup> daria\_kokova@mail.ru*

*<sup>4</sup> vfrankevich@gmail.com*

*<sup>5</sup> vvchagovets@gmail.com*

*<sup>6</sup> lvdomracheva42@gmail.com*

*<sup>7</sup> oleg00m2work@gmail.com*

*<sup>8</sup> elenakremer@yandex.ru*

**Аннотация.** Представлено пилотное исследование анализа желчных и жирных кислот в дуоденальном содержимом с использованием жидкостной хромато-масс-спектрометрии у пациентов с хроническим описторхозом. Цель работы – выявление изменений баланса желчных и жирных кислот в содержимом двенадцатиперстной кишки, ассоциированных с метаболическими нарушениями, вызванными хроническим описторхозом. Проведенный корреляционный анализ продемонстрировал четкую корреляционную перестройку баланса жирных и желчных кислот в дуоденальном содержимом при хроническом описторхозе. При этом такие жирные кислоты, как нервоновая, арахидовая, стеариновая и линолевая, присутствовали в обеих группах. Полученные данные являются результатом пилотного исследования и служат основой для последующего изучения метаболических соединений и понимания основных нарушений метаболического гомеостаза при хроническом описторхозе.

**Ключевые слова:** метаболический гомеостаз, метаболические соединения, желчные кислоты, жирные кислоты, дуоденальное содержимое, хронический описторхоз

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 21-54-14006 ANF\_a (руководитель проекта О.А. Майборода).

**Для цитирования:** Казанцева К.И., Сидельников В.С., Кокова Д.А., Франкевич В.Е., Чаговец В.В., Домрачева Л.В., Майборода О.А., Иванюк Е.Э. Анализ желчных и жирных кислот методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии: пилотное исследование дуоденального содержимого у больных хроническим

## Introduction

The chemical and metabolic homeostasis of duodenal juice is crucial for the health of an organism, a fact recognized since the early days of human physiology [1]. This subtle balance plays an important role in the digestive process, influencing the overall functioning of the gastrointestinal system. Maintaining this homeostasis ensures the efficient breakdown and absorption of nutrients, vital for sustaining metabolic functions and systemic energy balance.

Bile acids and fatty acids are fundamental components of duodenal juice. Bile acids, synthesized in the liver from cholesterol and secreted into the duodenum, are essential for the emulsification of dietary fats [2]. This emulsification process increases the surface area of fat droplets, facilitating the action of pancreatic lipases. In turn, these enzymes are breaking down triglycerides into free fatty acids and monoglycerides. The formation of micelles by bile acids is another crucial step in the digestive process. Micelles are microscopic aggregates that encapsulate fatty acids and monoglycerides, making them soluble in the aqueous environment of the intestinal lumen. This solubilization is vital for the transport of fatty acids to the intestinal mucosa, where they can be absorbed by enterocytes. The formation of micelles ensures that the hydrophobic fatty acids are efficiently delivered to the absorptive surfaces of the intestine, a process essential for the assimilation of dietary fats [3].

Therefore, the interplay between bile acids and fatty acids is fundamental for three key processes: emulsification, micelle formation, and the subsequent absorption of fatty acids. This relationship underscores the importance of maintaining a delicate balance between these components to ensure optimal digestive function [4]. Disruption of this homeostasis can lead to serious health issues. For instance, a shift in the balance between bile acids and fatty acids can result in fat malabsorption, leading to deficiencies in essential fatty acids and fat-soluble vitamins. Furthermore, an imbalance can contribute to the formation of gallstones, which can obstruct bile flow and further complicate fat digestion and absorption. Despite the clear physiological and clinical implications, the interplay between bile acids and fatty acids remains an understudied area in human physiology. Although the basic mechanisms are known, more detailed research is needed to clarify the nuances of this relationship in context of the specific diseases.

To this end, we present a pilot study utilizing Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS) to analyze bile acids (BA) and fatty acids (FA) in the duodenal content of patients diagnosed with chronic Opisthorchiasis. Opisthorchiasis is a parasitic disease caused by the trematode species *Opisthorchis felineus* [5]. Chronic opisthorchiasis is known to trigger the formation of periportal fibrosis and ulcerative erosions in the gastroduodenal area. Additionally, this condition frequently results in recurrent pancreatitis, obstructive cholangitis, cholecystitis, cholelithiasis, and cholangiocarcinoma. By using LC-

MS analysis, our study aims to shed light on the alterations in bile acids and fatty acids in the duodenal content, providing insights into the metabolic disruptions caused by chronic opisthorchiasis.

## **Material and Methods**

### ***Study design and sample collection***

The study was approved by the Ethical Committee of the Siberian State Medical University (SSMU, № 4815, 27.06.2016). All patients gave written informed consent, which included sample storage and use for future studies. Twenty patients with a clinically confirmed opisthorchiasis infection and twenty uninfected patients were included in the study. Duodenal content and stool samples were obtained from each patient; all samples were weighed and encrypted before being stored at -80 °C.

### ***Reagents, instruments and software for HPLC analysis***

The solvents of the HPLC grade and chemicals of the ultra-pure grade were used for LC-MS analysis. Two internal standards were added to samples for bile acids analysis:  $\beta$ -muricholic acid ( $\geq 98\%$ ) and oleoyl(d7)-sn-glycero-3-phosphocholine (18:1-d7,  $\geq 99\%$ ); both were purchased from Sigma-Aldrich (US). A bile acids model solution consisted of the following compounds: glycochenodeoxycholic acid – GCDCA; glycocholic acid – GCA; tauro lithocholic acid – TLCA; taurocholic acid – TCA; deoxycholic acid – DCA; glycodeoxycholic acid – GDCA; taurodeoxycholic acid – TDCA; chenodeoxycholic acid – CDCA; ursodeoxycholic acid – UDCA; cholic acid – CA) all purchased from Sigma-Aldrich (US). A model solution for fatty acids analysis consists of the following structures: myristic acid – FA 14:0; palmitic acid – FA 16:0; margaric acid – FA 17:0; stearic acid – FA 18:0; oleic acid – FA 18:1; linoleic acid – FA 18:2; linolenic acid – FA 18:3; arachidic acid – FA 20:0, all from Sigma-Aldrich.

### ***Sample preparation of Duodenal Content Samples***

***Bile acids.*** 50  $\mu$ l of internal standard, and 100  $\mu$ L of the homogenized duodenal content, 200  $\mu$ l of formate-acetate buffer (pH 5), and 25  $\mu$ L of methanol were added to a 1.5 mL eppendorf tube. Next, the mixture was vortexed and centrifuged for 5 min at 15000 rpm. Afterwards, we performed solid phase extraction of the samples in order to remove the more hydrophobic components from the sample. SPE C18 cartridge was activated with 3 mL of methanol and conditioned with 3 mL of water. The sample was transferred to the cartridge and eluted with 100% methanol. To concentrate and bring the extract to a constant volume, the sample was dried in a nitrogen stream and redissolved in 500  $\mu$ l of 100% methanol.

***Fatty Acids.*** Fatty acids were extracted with tert-butyl methyl ether. 1000  $\mu$ L of sample and 20  $\mu$ L of the internal standard were placed in a 2 mL eppendorf tube №1, then 1000  $\mu$ L of tert-butyl methyl ether was added, and the mix was vortexed. 900  $\mu$ l of the extract was transferred into a 5 ml Eppendorf tube №2. Extraction was repeated three times. The combined extract was dried in a flow of nitrogen at 50 °C and redissolved in 100  $\mu$ L of methanol. The sample was transferred to a glass vial insert.

### **HPLC-MS Analysis**

**Bile acids.** Bile acids were analyzed by HPLC-HRMS (high-resolution mass spectrometry) using Luna® Phenyl-Hexyl column (100 Å 4.6 × 150 mm (3 µm), Phenomenex). We used pH 4.5 buffer (10 mM ammonium acetate, formic acid) as mobile phase A, and methanol with 0.024% formic acid as mobile phase B. We used gradient chromatography mode. The gradient started with 70% mobile phase B, the phase ratio was maintained for 4 minutes, after which the B content increased to 100% in 5 minutes, the column was washed for 3 minutes, after which the B content decreased to 70% for reequilibration.

The analysis was performed on Agilent 6550 Q-TOF mass spectrometer in the MS mode of negative electrospray ionization with a scanning range of 300-900 m/z. Capillary and nozzle voltages were 3000 and 1000 V, respectively; drying gas and sheath gas temperature was 250 °C; drying gas flow was 15 L/min and sheath gas flow was 12 L/min. The conditions were optimized using a model solution of bile acid standards. The injection volume was 100 µL for fecal samples and 20 µL for duodenal samples.

**Fatty acids.** Fatty acids were analyzed by HPLC-MS mode with Zorbax using SB-C18 column (2.1 × 50 mm (3.5 µm), Agilent). We used water: acetonitrile (55/45, v/v), 0.02% acetic acid as mobile phase A, and methanol/isopropyl alcohol (50/50, v/v) as mobile phase B. The column temperature was set to 30 °C with a flow rate of 0.8 mL/min. Gradient chromatography mode was also used.

The gradient was started with 10% mobile phase B, after which the B content increased to 98% in 3 min, the column was washed with 100% mobile phase B for 2 min, after which the B content decreased to 10% and remained unchanged for 2.5 min. Analysis was performed on an Agilent Triple Quad 6460 mass spectrometer in MS2 negative electrospray ionization mode with a scan range of 100-1000 m/z at a fragmenter voltage of 135 V.

### **Data analysis and visualization**

All data analysis was conducted in the R (4.4.1) environment. For comparison between groups, the Mann-Whitney (MW) test was utilized due to its non-parametric nature. To quantify the effect sizes, Cliff's delta was employed, providing a measure of the difference between groups that is independent of sample size. Additionally, the R package "circlize" was used for visualizing the correlations between the datasets, allowing for an intuitive representation of the correlational relationships [6].

## **Results**

### **Descriptive Analysis of Bile Acids and Fatty Acids in Duodenal Content**

After data pre-processing, filtering and annotation, we obtained two datasets for the same patient selection: one dataset with the 17 most abundant fatty acids and another with 27 bile acid structures, each with varying degrees of confidence in structural assignment. For some bile acid structures, e.g. taurocholic acid (TCA) or deoxycholic acid (DCA), the annotations were confirmed using analytical standards. Other structures were matched to database entries based

on  $m/z$  values and retention times. However, a few structures exhibited clear, compound-like chromatographic behavior but could not be unequivocally matched to known database entries with the current data. Considering the exploratory nature of this report, we decided to report these structures as  $m/z$  values. To explore the differences between patients with chronic opisthorchiasis and controls within each dataset, we used a nonparametric test. Figure 1 shows the forest plots for bile acids (A) and fatty acids (B); the x-axis represents the effect sizes and confidence intervals, while the color bar indicates the  $-\log_{10}$  of the p-values. The data do not show striking or strong differences. For fatty acids, only adrenic acid, a long-chain fatty acid, is significantly higher in the controls. In the case of bile acids, two structures are more abundant in the opisthorchiasis (OPI) group, and a single structure is more abundant in the control group.

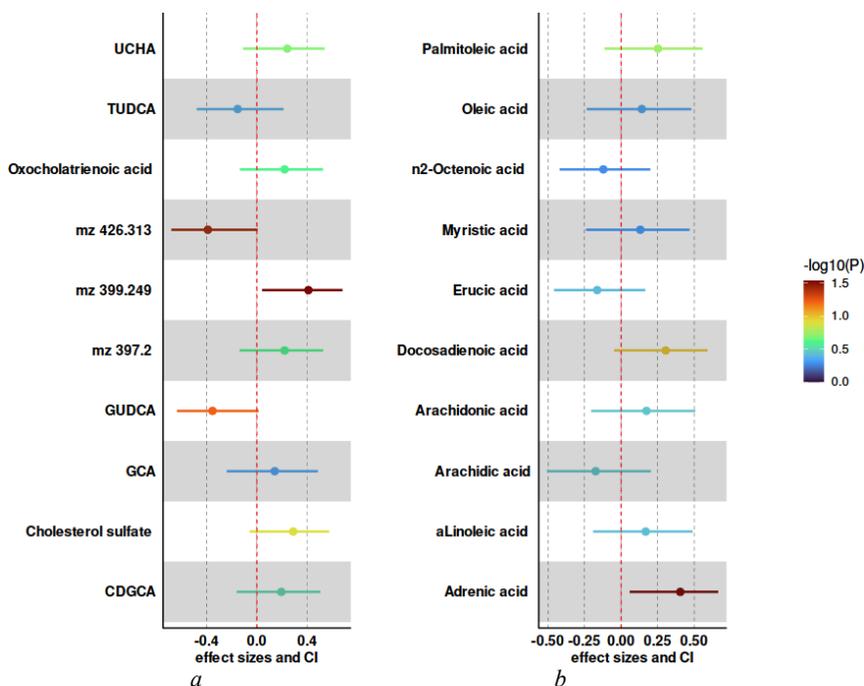


Fig. 1. The forest plots for bile acids (a) and fatty acids (b). The x-axis represents the effect sizes and confidence intervals, while the color bar indicates the  $-\log_{10}$  of the p-values. We used Cliff's delta, a non-parametric effect size measure, to quantify the amount of overlap between two distributions. It ranges from -1 to 1, where values close to -1 or 1 indicate less overlap and a stronger effect, while values near 0 suggest greater overlap and a weaker effect. The abbreviations used in the figure are: UCHA – ursocholic acid, TUDCA – tauroursodeoxycholic acid, GUDCA – glyoursodeoxycholic acid, GCA – glycocholic acid, CDGCA – chenodeoxyglycocholic acid, and aLinoleic\_acid – alpha linoleic acid

### *Exploring Correlations Between the Datasets Within Patient Subgroups*

Thus, with the exception of adrenic acid, a standard statistical inference approach reveals no strong changes between patients with chronic opisthorchiasis and controls.

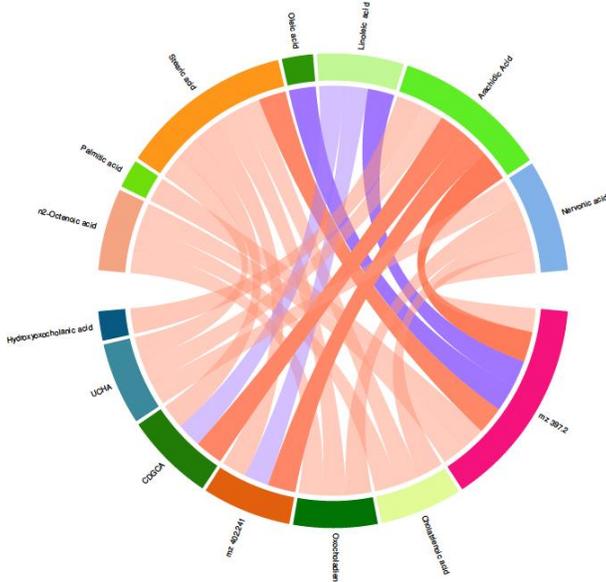


Fig. 2

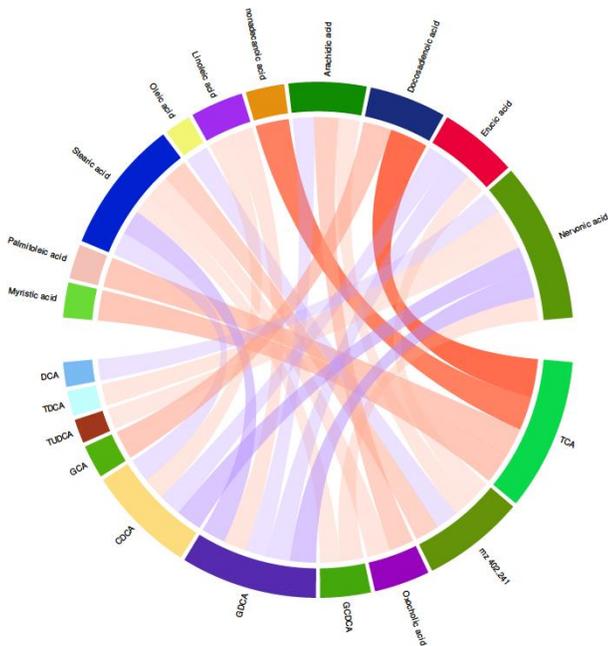


Fig. 3

Fig. 2, 3. The circular correlation plots for the control group (Fig. 2) and the group of patients with chronic opisthorchiasis (Fig. 3). The thickness of the lines indicates the strength of the correlations, the color shows the direction of the correlations (blue for negative and red for positive), and the opacity emphasizes the statistical significance of the correlations (more transparent connections correspond to less significant p-values)

In the fatty acid's dataset, adrenic acid was the only structure above the significance threshold, while in the bile acid dataset, three structures in total were just barely above the significance cut-off. Given these findings, we decided to apply a different strategy. Instead of using statistical inference based on the comparison of central tendencies, we explored the correlation relationships between the individual elements of the datasets within patients and controls. While this approach lacks an easily interpreted statistical measure like a p-value, it is compensated by the clear visual presentation of the data, which complements the exploratory nature of this report. Figures 2 and 3 display the circular correlation plots for the control group (Figure 2) and the group of patients with chronic opisthorchiasis (Figure 3). In these plots, the thickness of the lines indicates the strength of the correlations, color shows a direction of the correlations (blue – negative, red -positive), while the opacity emphasizes the statistical significance of the correlations (with more transparent connections corresponding to less significant p-values). Even a superficial comparison of the figures shows that the main difference between the conditions is the degree of significance of the visualized correlations. In the control group, the majority of the correlations are statistically significant, whereas this is less so in the group of patients with chronic opisthorchiasis. Thus, this method of visualization highlights the complex interplay between bile acids and fatty acids in the duodenal content and underscores the potential differences in metabolic homeostasis between the two groups.

## **Conclusions**

In this pilot study, we explored the metabolic homeostasis of bile acids and fatty acids in the duodenal content of patients with chronic opisthorchiasis. While standard methods of analysis based on statistical inference did not reveal striking or strong differences, our correlation analysis demonstrated a clear re-wiring of the BA-FA balance. Specifically, we observed a shift from a situation with strong, statistically significant correlational interdependencies in the normal samples to much weaker and less significant ones in the samples from patients with chronic opisthorchiasis. Notably, the key “hubs” in the fatty acid data, such as nervonic, arachidic, stearic, and linoleic acids, are present in both groups. However, their bile acid counterparts exhibit notably different strengths and directions of correlations. We fully acknowledge the potential weaknesses of this study, including the limited sample size and technical constraints of the analytical workflow, particularly in the structural annotation of bile acids. Consequently, we refrain from making mechanistic interpretations or far-reaching biological statements. Yet, despite these limitations, we believe that our study clearly demonstrates an effect of the homeostatic shift. The current data, with all its limitations, offer a fresh perspective on the problem and provide a solid basis for follow-up experiments.

To summarize, our findings highlight the importance of exploring the correlation relationships between metabolic compounds to understand the underlying disruptions in metabolic homeostasis in chronic opisthorchiasis. Further research with larger sample sizes and improved analytical techniques is warranted to build

on these initial observations and deepen our understanding of this complex interplay.

### References

1. Lawson H.H. Effect of duodenal contents on gastric mucosa under experimental conditions. *Lancet*. 1964, V.1, Is. 733, 469 p.
2. Russell D.W. The enzymes, regulation, and genetics of bile acid synthesis. *Annual Review of biochemistry*. 2004. V.87, Is.12, p.1666-1683.
3. Mukhopadhyay S.; Maitra U. Chemistry and biology of bile acids. *Current science*. 2004. V. 87, Is.12, p. 1666-1683.
4. Albillos A. de Gottardi; Rescigno M. The gut-liver axis in liver disease: Pathophysiological basis for therapy. *Journal of hepatology*. 2020. V.72, Is.3, p.558-577
5. Ogorodova L.M.; Fedorova O.S.; Sripa B.; Mordvinov V.A.; Katokhin A.V.; Keiser J.; Odermatt P.; Brindley P.J.; Mayboroda O.A.; Velavan T.P.; Freidin M.B.; Sazonov A.E.; Saltykova I.V.; Pakharukova M.Y.; Kovshirina Y.V.; Kaloulis K.; Krylova O.Y.; Yazdanbakhsh M. Opisthorchiasis: An Overlooked Danger. *Plos neglected tropical diseases*. 2015. V. 9, Is. 4, artnr. E0003563.
6. Zuguang Gu; Lei Gu; Roland Eils; Matthias Schlesner; Benedikt Brors. Circlize implements and enhances circular visualization in R. *Bioinformatics*. 2014. V.30, Is.19. p. 2811–2812.

### *Information about the authors:*

**Kazantseva Ksenia I.** – laboratory assistant, Laboratory for the Study and Application of Supercritical Fluid Technologies in Agro-Food Biotechnology, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: xenia.caz@yandex.ru

**Sidelnikov Vladimir S.** – Laboratory for the Study and Application of Supercritical Fluid Technologies in Agro-Food Biotechnology, junior researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com

**Kokova Daria A.** – Candidate of Chemical Sciences, senior researcher, Center for Research in Materials and Technology, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: daria\_kokova@mail.ru

**Frankevich Vladimir E.** – Dr. Habil. of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Department of Systems Biology and Reproduction at the National Medical Research Center for Obstetrics Gynecology and Perinatology Named after Academician V.I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of Russian Federation (Moscow, Russia); Siberian State Medical University (Laboratory of Translational Medicine) (Tomsk, Russia). E-mail: vfrankevich@gmail.com

**Chagovets Vitaliy V.** – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Metabolomics and Bioinformatics at the National Medical Research Center for Obstetrics Gynecology and Perinatology Named after Academician V.I. Kulakov of the Ministry of Healthcare of Russian Federation (Moscow, Russia). E-mail: vvchagovets@gmail.com

**Domracheva Lubov V.** – Laboratory of Translational Cellular and Molecular Biomedicine, Junior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: lvdomracheva42@gmail.com

**Mayboroda Oleg A.** – Associate Professor of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry, Faculty of Chemistry, Candidate of Biological Sciences, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: oleg00m2work@gmail.com

**Ivanyuk Elena E.** – Associate Professor of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry, Faculty of Chemistry, Candidate of Medical Sciences, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: elenakremer@yandex.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

**Информация об авторах:**

**Казанцева Ксения Игоревна** – лаборант лаборатории исследования и применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: xenia.caz@yandex.ru

**Сидельников Владимир Сергеевич** – младший научный сотрудник лаборатории исследования и применения сверхкритических флюидных технологий в агропищевых биотехнологиях Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: vladimir.svibla.sidelnikov@gmail.com

**Кокова Дарья Алексеевна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник центра исследований в области материалов и технологий химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: daria\_kokova@mail.ru

**Франкевич Владимир Евгеньевич** – доктор физико-математических наук, заведующий отделом системной биологии и репродукции Института трансляционной медицины НМИЦ АГП им. В.И. Кулакова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Москва, Россия); ведущий научный сотрудник лаборатории трансляционной медицины Сибирского государственного медицинского университета (Томск, Россия). E-mail: vfrankevich@gmail.com

**Чаговец Виталий Викторович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории метабомики и биоинформатики НМИЦ АГП им. В.И. Кулакова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Москва, Россия). E-mail: vvchagovets@gmail.com

**Домрачева Любовь Васильевна** – младший научный сотрудник лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: lvdomracheva42@gmail.com

**Майборода Олег Анатольевич** – кандидат биологических наук, доцент кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: oleg00m2work@gmail.com

**Иванюк Елена Эдуардовна** – кандидат биологических наук, доцент кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: elenakremer@yandex.ru

**Вклад авторов:** *все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The article was submitted 01.06.2024; accepted for publication 16.08.2024  
Статья поступила в редакцию 01.06.2024; принята к публикации 16.08.2024*