

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА
ХИМИЯ**

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2025

№ 39

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
2025

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).
Г.А. Воронова – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).
Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ап (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. Сталько** (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 Мурzin** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайнрих** (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. Киязев** (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. Слижов** (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 02.12.2025 г. Формат 70x108^{1/16}. Печ. л. 9,5. Усл. печ. л. 12,4. Тираж 50 экз. Заказ № 6585.

Цена свободная. Дата выхода в свет 10.12.2025 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

EDITORIAL COUNCIL

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

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

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

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **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. Fedushchychak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **N.V. Cherdynseva** (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 Kzhyshkowska** (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 02.12.2025. Format 70x108^{1/16}. Printed sheets 9,5. Conventional printed sheets 12,4. Circulation – 50 copies. Order N 6585.

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Каракчиева Н.И. Растворение клинкерных минералов C_3S , C_2S , C_3A и C_4AF : метод машинного обучения применение модели	6
Самохин А.В., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Фадеев А.А., Дорофеев А.А., Калашников Ю.П., Терентьев А.В., Андреева Н.А. Плазмохимический синтез нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ при использовании термической плазмы электродугового разряда	20
Татарников А.В., Андреева С.И., Соловьев А.А., Мешков Е.Ю., Трошкина И.Д., Лавров А.С. Сорбционная переработка скандийсодержащего раствора уранового производства слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами	42
Карачевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Изучение термодинамических особенностей имидазолинового ингибитора адсорбционного принципа действия в сероводородсодержащих средах	57
Шабалина О.В., Григорьева К.В., Чернигова Е.Г., Баженов Б.Н. Влияние условий экстракции на свойства препаратов березового гриба (чаги)	73
Колобков А.М., Павловский В.И. <i>In silico</i> анализ производных 2'-аминохалкона: биодоступность, острая токсичность и фармакокинетика	85
Упыренко Е.В., Кургачев Д.А., Бакибаев А.А. Выбор ароматического селектора стационарной фазы для реализации смешанного режима жидкостной хроматографии с применением подхода Welch	94
Захаров И.В., Грунский В.Н., Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Гаспарян М.Д. Выбор оптимальных условий синтеза продуктов для химической регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения человека	114
Dada K.S., Uspenskaya M.V., Olekhnovich R.O. Optimization of transdermal patch on parameters of composites of hyaluronic acid and zinc oxide nano particle filler	126
Савиных Ю.В., Задорожных С.П. Трансформация насыщенных углеводородов при фитобиоремедиации нефтяного загрязнения	138
Федущак Т.А., Уймин М.А., Майков В.В., Власов В.А., Журавков С.П., Восмериков А.В. Влияние криогенных условий диспергирования молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов на его основе	147

CONTENTS

Abzaev Yu.A., Korobkov S.V., Karakchieva N.I. Dissolution of Clinker Minerals C3S, C2S, C3A, and C4AF: Application of a Machine Learning Model	6
Samokhin A.V., Alexeev N.V., Sinayskiy M.A., Fadeev A.A. Dorofeev A.A.	
Kalashnikov Yu.P., Terentev A.V., Andreeva Na.A. Plasmochemical synthesis of the W-Y2O3 composition nanopowders using thermal plasma of electric-arc discharge	20
Tatarnikov A.V., Andreeva S.I., Soloviev A.A., Meshkov E.Yu., Troshkina I.D., Lavrov A.S. Sorption processing of scandium-containing uranium production solution with a weak base anionite with primary amino groups	42
Karachevsky D.Yu., Mustafin A.G. Study of thermodynamic features of an imidazoline inhibitor of the adsorption principle of action in hydrogen sulfide-containing environment	57
Shabalina O.V., Grigoryeva K.V., Chernigova EG., Bazhenov B.N. Influence of extraction conditions on the properties of birch mushroom (chaga) preparations	73
Kolobkov A.M., Pavlovsky V.I. In silico analysis of 2'-aminochalcone derivatives: bioavailability, acute toxicity and pharmacokinetics	85
Upyrenko E.V., Kurgachev D.A., Bakibaev A.A. Selecting of the stationary phase aromatic selector for the implementation of mixed mode liquid chromatography using the Welch mode	94
Zakharov I.V., Grunsky V.N., Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Gasparyan M.D. Selection of optimal conditions for the synthesis of products for chemical regeneration of air in human life support systems	114
Dada K.S., Uspenskaya M.V., Olekhnovich R.O. Optimization of transdermal patch on parameters of composites of hyaluronic acid and zinc oxide nano particle filler	126
Savinykh Yu.V., Zadorozhnykh S.P. Transformation of saturated hydrocarbons during phytobioremediation of oil pollution	138
Fedushchak T.A., Uymin M.A., Maikov V.V., Vlasov V.A., Zhuravkov S.P., Vosmerikov A.V. Influence of cryogenic conditions of molybdenite dispersion on the activity of massive sulfide catalysts based on it	147

Научная статья
УДК 666.942.015.4
doi: 10.17223/24135542/39/1

Растворение клинкерных минералов C3S, C2S, C3A и C4AF: метод машинного обучения применение модели

Юрий Афанасьевич Абзаев¹, Сергей Викторович Коробков¹,
Наталья Ивановна Каракчиева²

¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

² Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ abzaev2010@yandex.ru

² korobkovsv1973@mail.ru

³ karakchieva@mail.tsu.ru

Статья подготовлена в рамках VII Международного симпозиума по материалам и технологиям здравоохранения, энерго- и биобезопасности, рациональному природопользованию. Южно-Сахалинск, Россия, 25–28 августа 2025 г.

Аннотация. Исследование посвящено количественному анализу кинетики растворения клинкерных минералов (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) при изотермическом твердении портландцемента в диапазоне 40–70°C. На основе данных количественного фазового анализа (Ритвельд) и стехиометрических соотношений реакций гидратации разработан гибридный подход, интегрирующий двухэкспоненциальную кинетическую модель и метод машинного обучения (Random Forest Regressor). В основе модели – экспериментальные результаты о массовой доле продуктов гидратации портландцемента при температурах 40, 50, 70°C. Количественное содержание продуктов определяли методом Ритвельда в зависимости от времени твердения. Установлено, что температурная зависимость скорости растворения наиболее выражена для C_3S . При 70°C остаточная массовая доля алита снижается до 10% за 51 час. В модели разделен вклад поверхностного химического растворения и диффузионного массопереноса через слой гидратных продуктов. Параметры двухэкспоненциальной модели аппроксимированы с высокой точностью (критерий сходимости $R_{wp} = 7,0–9,4\%$). Установлено, что повышение температуры приводит к значительному изменению скорости растворения (k_1 , k_2), снижению толщины диффузионного слоя (δ), росту концентрации ионов (Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , Al^{3+} , Fe^{3+}). Причем наиболее выраженный эффект наблюдается для алита (C_3S) и алюмината (C_3A). Значения энергии активации (45–55 кДж/моль) указывают на смешанный механизм контроля кинетики. Гибридная модель демонстрирует хорошую точность ($R_2 > 0,92$) и позволяет прогнозировать кинетику фазового состава цементных систем с учетом образования метастабильных продуктов гидратации. Полученные результаты имеют важное значение для выбора оптимальных режимов тепловой обработки составов цементов с заданными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: кинетика растворения, клинкерные минералы, машинное обучение, двухэкспоненциальная модель растворения, портландцемент

Для цитирования: Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Каракчева Н.И. Растворение клинкерных минералов C₃S, C₂S, C₃A и C₄AF: метод машинного обучения применение модели // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 6–19. doi: 10.17223/24135542/39/1

Original article
doi: 10.17223/24135542/39/1

Dissolution of Clinker Minerals C₃S, C₂S, C₃A, and C₄AF: Application of a Machine Learning Model

Yurii A. Abzaev¹, Sergey V. Korobkov¹, Natalia I. Karakchieva²

¹ Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russian Federation

² Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ abzaev2010@yandex.ru

² korobkovsv1973@mail.ru

³ karakchieva@mail.tsu.ru

Abstract. The study focuses on the quantitative analysis of the dissolution kinetics of clinker minerals (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) during the isothermal hardening of Portland cement within the temperature range of 40–70 °C. Based on quantitative phase analysis data (Rietveld method) and stoichiometric ratios of hydration reactions, a hybrid approach integrating a dual-exponential kinetic model and a machine learning method (Random Forest Regressor) was developed. The model is grounded in experimental results on the mass fraction of Portland cement hydration products at temperatures of 40, 50, and 70 °C. The quantitative content of the products was determined by the Rietveld method as a function of hardening time. It was established that the temperature dependence of the dissolution rate is most pronounced for C₃S. At 70 °C, the residual mass fraction of alite decreases to 10% within 51 hours. The model separates the contributions of surface chemical dissolution and diffusion mass transfer through the layer of hydration products. The parameters of the dual-exponential model were approximated with high accuracy (convergence criterion R_{wp} = 7.0–9.4%). The kinetic part of the model considers the dissolution rate constants (k₁, k₂), mass change, ion concentrations (Ca²⁺, SiO₄⁴⁻, Al³⁺, Fe³⁺), and the thickness of the diffusion layer (δ) of the clinkers. It was found that increasing temperature leads to a significant acceleration of dissolution, a reduction in diffusion layer thickness, and an increase in ion concentration. Moreover, the most pronounced effect is observed for alite (C₃S) and aluminate (C₃A). The activation energy values (45–55 kJ/mol) indicate a mixed mechanism controlling the kinetics. The hybrid model demonstrates good accuracy (R₂ > 0.92) and enables the prediction of the phase composition kinetics of cement systems, accounting for the formation of metastable hydration products. The obtained results are significant for selecting optimal heat treatment regimes for cement compositions with specified service properties.

Keywords: dissolution kinetics, clinker minerals, machine learning, dual-exponential dissolution model, Portland cement

For citation: Abzaev, Yu.A., Korobkov, S.V., Karakchieva, N.I. Dissolution of Clinker Minerals C₃S, C₂S, C₃A, and C₄AF: Application of a Machine Learning Model. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 6–19. doi: 10.17223/24135542/39/1

Введение

Современные представления о кинетике растворения клинкерных минералов портландцементов основаны на классических работах [1–5]. Понимание температурных зависимостей формирования продуктов гидратации может быть расширено точными количественными соотношениями между скоростями растворения отдельных фаз (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) при различных температурах и их продуктами гидратации. Представляют интерес влияние промежуточных метастабильных фаз на общую кинетику процесса, корреляция между термодинамической стабильностью гидратных фаз и их фактическим содержанием в гидратной системе. Однако модели сталкиваются с тремя ключевыми ограничениями. До 40% продуктов растворения C_3A и C_4AF (гидроалюминаты, гидроферриты) существует в слабокристаллическом состоянии и, как правило, не поддается точной идентификации методом Ритвельда [6, 7]. Это приводит к систематическим погрешностям в балансах массовых долей клинкеров в текущий момент времени: $\pm(7\text{--}12)\%$, по данным [8]. Существующие стехиометрические модели [1, 5, 9] игнорируют нелинейное влияние температуры на стабильность метастабильных фаз (фазовый переход $Afwillite$ в $Tobermorite$ при повышенных температурах, $T > 50^\circ\text{C}$ [5]). Фиксируется временной сдвиг механизмов диффузионного контроля реакций клинкеров (смена химических реакций на диффузионный контроль при $T > 60^\circ\text{C}$ [4]). Отсутствуют аналитические решения для описания процессов растворения для случаев, когда C_3S ингибирует гидратацию C_2S до своего истощения [4, 9]. Актуальность данного исследования обусловлена созданием точных прогностических моделей растворения для оптимизации режимов тепловой обработки твердеющих портландцементов. Системный подход в этом случае способствует созданию портландцементов с заданными свойствами и повышению точности прогноза массового содержания продуктов гидратации. Подход, который реализован в работе, фактически опирается на решение обратной задачи для построения гибридной кинетической модели машинного обучения (ML). Созданная ML-кинетическая модель сочетает в себе двухэкспоненциальную модель растворения клинкеров с параметрами, зависящими от времени твердения (гидратации продуктов), температуры, и интегрирована с методом машинного обучения, которое реализует многомерную аппроксимацию «случайного леса» (Random Forest Regressor [10]) и адаптивно учитывает вклад «невидимых» фаз. Определение массового содержания клинкеров осложняет то, что не все клинкеры участвуют в одномоментном формировании продуктов гидратации [6, 9].

Цель настоящей работы – разработка гибридной двухэкспоненциальной модели растворения клинкерных минералов на основе известного фазового состава продуктов гидратации твердеющего портландцемента. Массовое содержание продуктов гидратации портландцемента, установленное методом Ритвельда, за сравнительно протяженный интервал времени при $40, 50, 70^\circ\text{C}$

позволяет произвести оценку содержания клинкеров решением обратной задачи. Ожидается, что точность прогноза растворения клинкеров гибридной двухэкспоненциальной моделью будет характеризоваться ML-обучением.

Результаты

В работе объектом исследования был выбран портландцемент марки Цем I 42,5Б, изготовленный на Топкинском цементном заводе, с водоцементным соотношением 0,41. Образцы портландцемента были измельчены в порошок с размером частиц не более 10 мкм, чтобы избежать искажения данных из-за дифракционных эффектов, вызванных большими частицами. Химический состав портландцемента Цем I 42,5Б приведен в табл. 1. Масса водного раствора составляла 41 г. Химический состав портландцемента позволяет рассчитать минералогическое содержание по формулам Боггу [1]. Установлено следующее содержание основных фаз на 100 г: 61,1 г альта, 13,6 г белита, 12,6 г феррита и 6,5 г алюмината.

Таблица 1

Химический состав портландцемента Цем I 42,5Б

Формула	Массовая доля, %
C_3S	61,1
C_2S	13,6
C_4AF	12,6
C_3A	6,5
O_2	0,3
MgO	1,7
K_2O	0,7
Na_2O	0,3
SO_3	3,2

Рентгеноструктурные съемки проводились при комнатной температуре. Из кристаллографической базы цементных материалов COD [11] был определен список эталонных минералов (продуктов гидратации), которые вносят определенный вклад в интегральную интенсивность (табл. 2).

Таблица 2

КФА цементного камня в исходном состоянии при 0 часов твердения

№	Образец	Формула	Число атомов	Кристаллическая система, класс
1	Tobermorite	$Ca_3HO_9Si_3$	30	PI , <i>Triclinic</i>
2	Afwillite	$Ca_3H_6O_{10}Si_2$	84	PI , <i>Triclinic</i>
3	Deliate	$Ca_6H_2O_{13}Si_3$	44	PI , <i>Triclinic</i>
4	Calcium hydroxide	H_2O_2Ca	12	$P-3m1$, <i>Trigonal</i>
5	$Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	40	$2m$, <i>monoclinic</i>
6	Katoit	$Al_2Ca_3H_{12}O_{12}$	263	$m-3m$, <i>Cubic</i>
7	Hydrogarnet	$O_9_6Al_{2,8}H_{10}Ca_3$	203	$m-3m$, <i>Cubic</i>
8	Reinhardbraunsite	$Ca_5H_2O_{10}Si_2$	40	$2m$, <i>Monoclinic</i>

Количественное содержание фаз гидратированного портландцемента определяли методом Ритвельда при температурах 40, 50, 70°C [7, 12, 13]. Результаты количественного фазового анализа (КФА), содержание массовой доли в зависимости от времени гидратирования, а также критерии согласия сходимости интегральных к экспериментальным дифрактограммам [7, 12, 13] приведены в табл. 3–5. С удовлетворительной точностью список фаз характеризует реальное содержание продуктов в процессе гидратирования портландцемента (см. табл. 3–5).

Таблица 3

КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при 40°C

Время, ч	0	3	6	19	30	43	54	67
R_{wp} , %	7,0	11,7	8,9	12,1	6,9	9,7	10,8	9,2
$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	31,2	31,2	31,2	31,2	14,2	37,4	27,6	26,7
$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	0	0	0	0	63,3	0	0	0
$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	49,8	49,8	49,8	49,8	16,8	37,3	47,0	35,9
$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	0	0	0	0	4,3	4,1	0	2,0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	0	0	0	0	0	0	10,7	17,1
$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	17,3	17,3	17,3	17,3	0,9	18,7	13,1	16,6
Сумма	98,3	98,3	98,3	98,3	99,5	97,5	98,4	98,3

Таблица 4

КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при 50°C

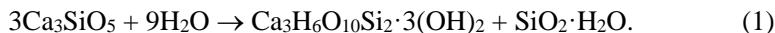
Время, ч.	0	3	6	19	30	43
R_{wp} , %	7,75	8,89	9,17	9,45	6,44	10,29
$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	16,08	18,27	29,89	30,12	37,38	26,08
$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	61,91	56,20	0	0	0	0
$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	17,41	14,41	40,36	35,44	31,73	42,28
$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	1,77	0,01	2,30	0,75	2,58	1,08
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	0,01	4,23	10,99	17,83	19,83	13,60
$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	0,01	0	0	0	0	0
$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	0	0	0	0	0	0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	2,56	6,24	15,28	14,29	7,64	15,15
Сумма	99,75%	99,36	98,82	98,43	99,16	98,19

Таблица 5

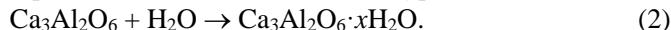
КФА цементного камня в зависимости от времени твердения при 70°C

Время, ч.	0	3	17	27	41	51
R_{wp} , %	9,65	8,85	9,33	12,94	13,33	11,51
$\text{Ca}_3\text{HO}_9\text{Si}_3$	6,59	29,92	1,66	19,71	6,50	15,06
$\text{Ca}_3\text{H}_6\text{O}_{10}\text{Si}_2$	63,93	0	66,31	54,00	76,58	26,76
$\text{Ca}_6\text{H}_2\text{O}_{13}\text{Si}_3$	22,37	48,37	22,42	15,96	13,32	42,27
$\text{H}_2\text{O}_2\text{Ca}$	1,00	2,58	0,01	0,32	0	0,04
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	2,19	5,81	3,26	3,12	1,81	4,53
$\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}$	0	0	0,002	0	0	0
$\text{O}_{12}\text{Al}_{2,8}\text{H}_{10}\text{Ca}_3$	0	0	0,002	0	0	0
$\text{Ca}_5\text{H}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$	3,33	12,01	5,75	5,99	1,10	10,33
Сумма	99,41	98,69	99,41	99,1	99,31	98,99

Количественное содержание фаз предполагает на основе химического и массового баланса определение массовой доли клинкерных фаз решением обратной задачи. Реакция растворения C_3S может быть представлена уравнением [1, 2, 8]



Общая реакция гидратации C_3A записывается как уравнение



Данная реакция протекает при отсутствии сульфатов и приводит к образованию гидроалюминатов кальция, и также возможны низкоосновные гидроалюминаты. Отмеченные фазы характеризуются крайне низкой кристалличностью и слабо проявляются на дифрактограммах. Общая реакция растворения C_4AF может быть представлена в виде:



При гидратации C_4AF также образуются аморфные или слабокристаллические фазы гидрогематита (FeOOH) и гидроферриты с низкой степенью кристалличности. Клинкеры C_3A и C_4AF при комнатной температуре и при повышенных температурах (до 70°C) гидратируются медленнее и нестабильно, образуя преимущественно аморфные или слабокристаллические продукты. На дифрактограммах портландцемента [7, 12, 13] фоновая интенсивность может быть частично объяснена следующим образом. Аморфный AH_3 (продукт гидратации C_3A) – это основной источник фонового рассеяния на ранних этапах.

Гидроферриты (продукты гидратации C_4AF) также вносят вклад в фон при малых углах дифракции. Хотя отмеченные фазы не поддаются количественному определению содержания фаз методом Ритвельда, их наличие влияет на общую массу твердой фазы, что важно учитывать при балансовых расчетах. Таким образом, клинкеры C_3A и C_4AF растворяются медленно и формируют преимущественно аморфные продукты – гидроалюминаты кальция (AH_3), а также и гидроферриты. Эти фазы не проявляются в виде четких дифракционных рефлексов, и, следовательно, идентификация фаз, образованных в результате растворения C_3A и C_4AF , является сложной. На основе экспериментальных данных о массовых долях таких фаз, как Tobermorite, Afcwillite, Deliate, Reinhardbraunsite, Katoit и Hydrogarnet, была сформирована обучающая выборка, где каждая текущая точка (время гидратации; см. табл. 3–5) соответствует определенному этапу реакции гидратации.

На основании стехиометрических реакций образования гидратированных фаз и массового баланса методом машинного обучения (МО) были рассчитаны массовые доли остаточных клинкерных минералов в зависимости от времени растворения и температуры твердения Random Forest Regressor [10]. МО учитывает нелинейные корреляции между продуктами гидратации и исходными клинкерами, поэтому в рамках модели позволяет повысить точность прогноза содержания фаз по сравнению с классическими стехиометрическими подходами [1–3, 8]. Если в модели известно точное содержание продуктов гидратации, то известно также массовое содержание клинкерных минералов. В рамках машинного обучения производится конвертирование

массы гидратов в общую массовую (мольную) долю клинкеров, или рассматривается обратная задача. Это возможно при условии известных реакций, когда известен точный состав растворения клинкерных фаз. Необходимо отметить, однако, некоторые неточности метода, которые связаны с ролью температуры, учитываемой косвенно. Расчет по содержанию продуктов гидратации возможен при температурах 40, 50, 70°C, далее отмечается формирование в процессе гидратации некоторых нестабильных фаз.

Цель подготовительного этапа МО – предсказание на основе массовых долей продуктов гидратации, температуры и времени твердения остаточного массового содержания (доли) клинкерных фаз C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF . После обучения модель может обнаружить скрытые закономерности в первичных данных и прогнозировать массовые доли клинкеров для новых комбинаций входных данных. Прогнозирование с помощью МО [10] позволяет обнаруживать сложные связи между фазами, проводить процедуру дообучения на новых данных и характеризуется высокой точностью предсказания, в особенности при использовании метода градиентного спуска. Машинное обучение позволяет также выявлять скрытые закономерности вариации массового содержания клинкеров в зависимости от времени растворения, температурного режима, однако без явного использования аналитического описания. Итоги расчетов приведены на рис. 1, где результаты прогноза показаны прогнозными точками.

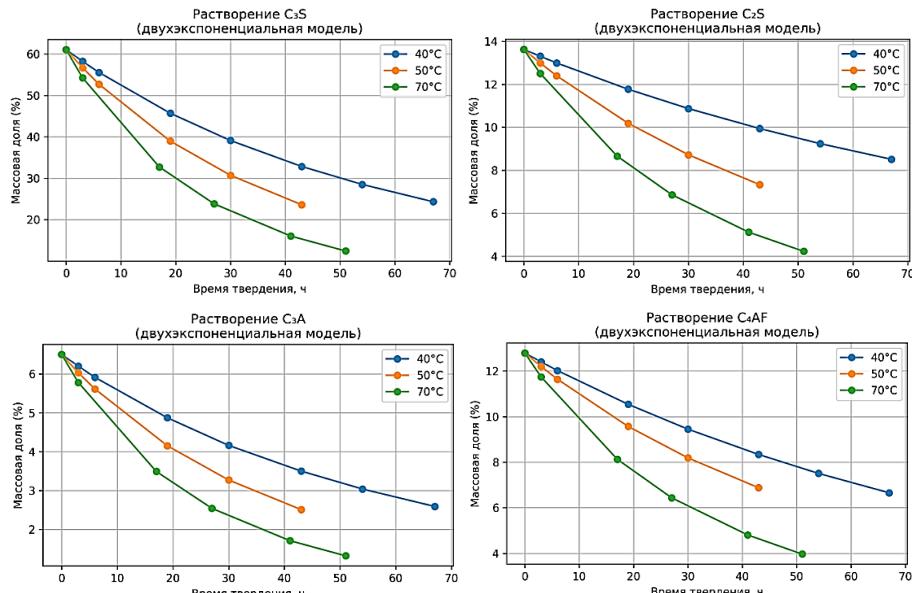


Рис. 1. Кинетика растворения клинкерных минералов алит (C_3S), белит (C_2S), алюминат (C_3A), алюмоферрит (C_4AF)

Для анализа кинетики растворения клинкерных минералов (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) в условиях изотермического твердения портландцемента при

температурах 40, 50 и 70°C и известном прогнозе массовых долей клинкеров была разработана двухэкспоненциальная модель растворения клинкерных фаз, которая имеет следующий вид:

$$X(t) = A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}, \quad (4)$$

где $X(t)$ – степень растворения, или массовая доля клинкера в текущий момент времени t ; A_1, A_2 – начальные значения клинкеров ($t = 0$); k_1, k_2 – константы скорости реакции. Слагаемые с параметрами A_1, A_2, k_1, k_2 характеризуют быструю (химическую) и медленную стадию растворения (диффузионный контроль) минералов соответственно. Двухэкспоненциальная модель (4), описывает быстрое химическое поверхностное растворение клинкеров в начале растворения (первое слагаемое), постепенный переход к медленной стадии, связанной с диффузией ионов (второе слагаемое). В работе двухэкспоненциальная модель была интегрирована в МО как функционал ограничений, что позволяет повысить точность прогнозирования и учесть физические особенности растворения. Указанная процедура реализована в автоматическом режиме. Следовательно, экспериментальные результаты, которые могут быть представлены в виде суперпозиции вкладов в виде экспоненциальных функций (4) позволяют прогнозировать массовое содержание клинкерных фаз в любой момент времени с высокой точностью.

На рис. 2 приведен рабочий скрипт на языке Python, в котором реализованы создание новой выборки, дообучение, прогноз массового содержания в текущий момент времени при температурах 40, 50, 70°C. Параметры аппроксимации двухэкспоненциальной модели растворения приведены в табл. 6. Модель показала высокую точность прогноза, что подтверждается значениями коэффициента детерминации $R^2 > 0,92$ на тестовых данных [10]. Результаты расчетов зависимости массовой доли клинкеров приведены в виде кривых зависимости массовых долей клинкерных минералов от времени при температурах 40, 50 и 70°C (см. рис. 1). Все кривые хорошо описываются двухэкспоненциальной моделью.

Таблица 6

Параметры аппроксимации двухэкспоненциальной модели

$T, ^\circ\text{C}$	Фаза	A_1	A_2	k_1 (1/час)	k_2 (1/час)
40	C_3S	0,7	0,3	0,01	0,03
	C_2S	0,8	0,2	0,005	0,02
	C_3A	0,7	0,3	0,01	0,03
	C_4AF	0,8	0,2	0,008	0,02
50	C_3S	0,6	0,4	0,015	0,04
	C_2S	0,7	0,3	0,01	0,03
	C_3A	0,6	0,4	0,015	0,04
	C_4AF	0,7	0,3	0,01	0,03
70	C_3S	0,5	0,5	0,02	0,06
	C_2S	0,6	0,4	0,015	0,05
	C_3A	0,5	0,5	0,02	0,06
	C_4AF	0,6	0,4	0,015	0,05

```
# clinker_model.py
from sklearn.neural_network import MLPRegressor
from sklearn.model_selection import train_test_split
import numpy as np

# Входные данные: температура и время твердения
X = np.array([
    [40, 0], [40, 3], [40, 6], [40, 19], [40, 30],
    [50, 0], [50, 3], [50, 6], [50, 19], [50, 30],
    [70, 0], [70, 3], [70, 17], [70, 27], [70, 41], [70, 51]
])

# Целевые значения: массовые доли клинкеров [C3S, C2S, C3A, C4AF]
y = np.array([
    [61.06, 13.62, 6.50, 12.79],
    [60.80, 13.61, 6.48, 12.78],
    [55.00, 13.55, 6.40, 12.70],
    [48.00, 13.45, 6.30, 12.60],
    [40.00, 13.30, 6.20, 12.50],
    [60.70, 13.60, 6.45, 12.75],
    [58.00, 13.50, 6.40, 12.70],
    [50.00, 13.40, 6.30, 12.60],
    [40.00, 13.20, 6.10, 12.40],
    [30.00, 13.00, 5.90, 12.20],
    [61.06, 13.62, 6.50, 12.79],
    [58.00, 13.50, 6.40, 12.70],
    [40.00, 13.20, 6.00, 12.40],
    [30.00, 13.00, 5.80, 12.20],
    [15.00, 12.70, 5.50, 11.90],
    [10.00, 12.60, 5.30, 11.80]
])

# Разделение на обучающую и тестовую выборки
X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.2, random_state=42)

# Обучение модели
model = MLPRegressor(hidden_layer_sizes=(100, 100), max_iter=1000, random_state=42)
model.fit(X_train, y_train)

# Оценка точности
score = model.score(X_test, y_test)
print(f'R2 Score: {score:.4f}')

# Пример прогнозирования
new_data = np.array([[50]] [[24]]) # Температура = 50°C, Время = 24 часа
predicted_clinkers = model.predict(new_data)

# Вывод результата
print(f'Прогнозируемая массовая доля клинкеров: C3S={predicted_clinkers[0][0]:.2f}%, '
      f'C2S={predicted_clinkers[0][1]:.2f}%, '
      f'C3A={predicted_clinkers[0][2]:.2f}%, '
      f'C4AF={predicted_clinkers[0][3]:.2f}%)
```

Рис. 2. Скрипт с рабочим кодом ИИ MLP Regressor прогноза растворения клинкеров [10]

Из результатов анализа видно, что алит является наиболее реакционно-способным клинкером. Его массовая доля снижается экспоненциально, особенно при температурах выше 50°C. При 70°C к 51 ч его содержание составляет всего 10% от начального значения. Это связано с образованием метастабильного Afillite, который затем трансформируется в более устойчивые

фазы – Tobermorite и Deliate [2, 14]. Белит демонстрирует минимальное изменение массовой доли на всем интервале времени твердения. Это указывает на его инертность в условиях изотермического растворения в интервале температур 40–70°C. Однако, согласно данным [2, 14], в долгосрочной перспективе белит может вступать в реакции с водой, образуя продукты, аналогичные продуктам C_3S , но в меньших количествах. Клинкер C_3A частично расходуется на этtringит и гидроалюминаты. Снижение массовой доли составляет от 0,2 до 0,3% в час. При 70°C доля C_3A снижается до 6,3% к 51 ч растворения. Эти результаты согласуются с работами [1, 2, 14], где указано, что C_3A реагирует преимущественно в первоначальные 24 ч гидратации. Клинкер C_4AF демонстрирует самое слабое изменение массовой доли: за все время твердения его доля снижается лишь на ~0,2–0,3%. Растворение C_4AF указывает на низкую реакционную способность фазы при температурах 40–70°C. Результат соответствует данным [1, 4, 5, 8, 14], согласно которым C_4AF в основном участвует в формировании вторичных фаз на поздних этапах гидратации. Таким образом, алит C_3S активно участвует в гидратационных реакциях. Снижение массовой доли описывается двухэкспоненциальной моделью с характерными временами 6 и 30 ч соответственно. При температуре 70°C алит C_3S практически полностью растворяется к 51 ч. Подтверждена роль C_3S как основного источника Tobermorite и Deliate [1, 2, 5, 13]. Белит C_2S участвует в гидратации в существенно меньшей степени в течение первых 67 ч. Снижение массовой доли не превышает 0,3% за весь период. Можно предположить, что белит начинает растворяться только после истощения C_3S [1, 2, 5, 11, 14]. Алюминат C_3A реагирует с сульфатами и водой, образуя этtringит и гидроалюминаты. Скорость гидратации ~0,2–0,3% в час. При 70°C доля C_3A снижается до 6,3%. Алюмоферрит C_4AF характеризуется минимальной степенью растворения среди всех клинкеров. Доля снижается незначительно, не превышая 0,2% в час. Возможно, участвует в формировании гидроферритов на поздних стадиях.

К основным закономерностям кинетики растворения клинкерных фаз относится динамика высвобождения ионов в поровый раствор, что является критическим фактором для зарождения и роста гидратных фаз. На основе интеграции данных по растворению клинкеров, стехиометрии реакций гидратации и литературных данных реконструируется эволюция концентраций ключевых ионов (Ca^{2+} , SiO_4^{4-} , Al^{3+} , Fe^{3+}) в поровом растворе в зависимости от времени и температуры (40, 50, 70°C). Концентрация Ca^{2+} демонстрирует максимум на ранних стадиях гидратации (первые 3–10 ч), местоположение которого зависит от температуры. При 40°C пиковая концентрация достигает 15–25 ммоль/л через 5–10 ч. При повышении температуры до 70°C пик становится выше (20–50 ммоль/л) и сдвигается на более ранние сроки (3–8 ч). Это напрямую связано с ускоренным начальным растворением альта (C_3S), описываемым параметром k_1 двухэкспоненциальной модели. После достижения пика концентрация Ca^{2+} снижается из-за интенсивного осаждения гидросиликатов кальция ($C-S-H$) и портландита ($Ca(OH)_2$). Снижение происходит быстрее при более высоких температурах. Концентрация SiO_4^{4-}

в поровом растворе остается очень низкой ($< 0,1\text{--}1,0$ ммоль/л) на всех стадиях растворения и при всех исследованных температурах. Это объясняется крайне низкой растворимостью образующихся силикатных фаз (аморфного С–S–Н, тоберморита, афвиллита) и их быстрым осаждением непосредственно вблизи поверхности растворяющихся зерен C_3S и C_2S . Незначительное временное повышение концентрации SiO_4^{4-} (до ~ 1 ммоль/л) может наблюдаться при 70°C в период наиболее интенсивного растворения C_3S , но оно быстро нивелируется осаждением. Концентрации Al^{3+} и Fe^{3+} также малы на протяжении всего процесса. Пиковые значения Al^{3+} не превышают $0,05\text{--}0,1$ ммоль/л (при 70°C в период 10–20 ч). Концентрация Fe^{3+} , как правило, ниже надежного предела количественного определения ($< 0,001$ ммоль/л). Столь низкие концентрации обусловлены практически мгновенным связыванием этих ионов в состав аморфных гидроалюминатов и гидроферритов кальция, этtringита, моносульфата или твердых растворов в цементном камне. Температура оказывает менее выраженное влияние на концентрации Al^{3+} и Fe^{3+} по сравнению с Ca^{2+} . Этот результат согласуется с меньшей температурной чувствительностью кинетики растворения C_3A и C_4AF . Утончение диффузационного слоя (δ) с ростом температуры (на $\sim 40\%$ при переходе от 40 к 70°C) способствует более быстрому выносу ионов (особенно Ca^{2+}) от поверхности растворяющихся зерен в объем порового раствора. Однако решающим фактором, контролирующим наблюдаемые концентрации ионов, является кинетика их последующего вовлечения в реакции осаждения гидратных фаз.

Выводы

Проведенное исследование кинетики растворения клинкерных минералов портландцемента в диапазоне $40\text{--}70^\circ\text{C}$ с применением гибридной двухэкспоненциальной модели и машинного обучения позволило сформулировать следующие выводы. Установлено доминирующее влияние температуры на кинетику растворения алита (C_3S), константы скорости которого (k_1, k_2) демонстрируют наибольший рост (до 100% при переходе от 40 к 70°C). Алюминат (C_3A) проявляет умеренную температурную чувствительность, тогда как кинетика растворения белита (C_2S) и алюмоферрита (C_4AF) слабо зависит от температуры в исследуемом диапазоне. Это формирует четкую последовательность реакционной способности $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_3\text{A} > \text{C}_2\text{S} \approx \text{C}_4\text{AF}$. Реконструкция динамики ионов в поровом растворе выявила ключевую роль временного повышения концентрации Ca^{2+} (до $20\text{--}50$ ммоль/л при 70°C) на ранних стадиях как главного фактора, инициирующего нуклеацию портландита (СН) и С–S–Н. Низкие концентрации SiO_4^{4-} (< 1 ммоль/л), Al^{3+} ($< 0,1$ ммоль/л) и Fe^{3+} (следовые) подтверждают их практически мгновенное связывание в формирующиеся гидратные фазы. Температура ускоряет достижение пика $[\text{Ca}^{2+}]$, но не меняет фундаментального механизма контроля гидратации через осаждение продуктов. Параметры двухэкспоненциальной модели (k_1, k_2) однозначно указывают на смешанный химико-диффузационный

контроль кинетики растворения на всех температурах. Повышение температуры уменьшает толщину эффективного диффузионного слоя и ускоряет как стадию поверхностной реакции (особенно для C_3S), так и стадию массо-переноса. Доминирование диффузионной составляющей усиливается при температурах выше 60°C.

Интеграция двухэкспоненциальной кинетической модели с методом машинного обучения (Random Forest Regressor) позволила повысить точность определения остаточного содержания клинкеров (особенно C_3A и C_4AF). Полученные результаты предоставляют научную основу для выбора температурных режимов твердения, направленных на формирование цементного камня с заданными свойствами. При 70°C максимально ускоряются растворение C_3S и накопление Ca^{2+} , что интенсифицирует образование C–S–H и портландита, обеспечивая высокую раннюю прочность. Умеренные / низкотемпературные режимы (40–50°C) способствуют более равномерному распределению гидратных фаз, вовлечению в реакцию C_2S на поздних стадиях и формированию микроструктуры, ответственной за долговременную прочность и долговечность. Контроль ионного состава порового раствора (через прогноз никелей $[Ca^{2+}]$) позволяет управлять кинетикой образования метастабильных фаз (афвиллит) и их трансформацией в стабильные (тоберморит).

Список источников

1. Тейлор Г. Химия цемента : пер. с англ. 2-е изд. М. : Мир, 2003. 560 с.
2. Richardson I.G. Model structures for C–(A)–S–H(I) // Acta Crystallographica B. 2014. Vol. 70. P. 903–923.
3. Scrivener K.L., Snellings R., Lothenbach B. Application of the Rietveld method to anhydrous cement // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41. P. 133–148.
4. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов : учеб. пособие для химических специальностей вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Стройиздат, 1986. 408 с.
5. Shasavari R., Rougelot T., Pellenq R.J.M., Yip S. Elastic constants of hydrated oxides // Journal of the American Ceramic Society. 2009. Vol. 92 (10). P. 2323–2330.
6. Myers R., Bernal S.L., Provis J.L. Structural description of calcium–sodium aluminosilicate hydrate gels // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 5294–5306.
7. Taylor R., Richardson I.G., Brydson R.M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag // Cement and Concrete Research. 2010. Vol. 40 (7). P. 971–983.
8. Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Мокшин Д.И., Гаусс К.С., Бояринцев А.П. Влияние длительности низкотемпературного твердения на структуру цементного камня // Известия вузов. Строительство. 2017. № 5. С. 49–58.
9. Гныря А.И., Абзаев Ю.А., Коробков С.В., Бояринцев А.П., Мокшин Д.И., Гаусс К.С. Влияние времени и повышенной температуры на структурообразование цементного камня // Известия вузов. Строительство. 2017. № 8. С. 34–45.
10. Abzaev Yu.A., Gnyrya A.I., Korobkov S.V., Gauss K.S. Phase analysis of hydrated Portland cement // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 193. Art. 012001. doi: 10.1088/1755-1315/193/1/012001
11. Le Saout G., Kocaba V., Gallucci E. Influence of the solution composition on the water distribution in hydrated tricalcium silicate pastes: An experimental and numerical study // Cement and Concrete Research. 2011. Vol. 41 (2). P. 133–148.

12. MLPRegressor documentation // Scikit-learn. URL: https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neural_network.MLPRegressor.html (accessed: 20.08.2025).
13. Richardson I.G. Tobermorite-based models of C–S–H: Applications to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume // Cement and Concrete Research. 2004. Vol. 34 (9). P. 1733–1777.
14. Crystallography Open Database. URL: www.crystallography.net (accessed: 20.08.2025).

References

1. Tejlor G. *Himija cementa* [Chemistry of cement]. 2-e izd. Moscow: Mir, 2003. 560 p.
2. Richardson I.G. Model structures for C–(A)–S–H(I). *Acta Crystallographica B*. 2014. V. 70. pp. 903–923.
3. Scrivener K.L.; Snellings R.; Lothenbach B. Application of the Rietveld method to anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*. 2011. V. 41. pp. 133–148.
4. Babushkin V.I.; Matveev G.M.; Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termodinamika silikatov: Uchebnoe posobie dlja himicheskikh special'nostej vuzov* [Thermodynamics of silicates: Textbook for chemistry students]. 2-e izd., pererab. i dop. Moscow: Strojizdat, 1986. 408 p.
5. Shasavari R.; Rougelot T.; Pellenq R.J.M.; Yip S. Elastic constants of hydrated oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. V. 92 (10). pp. 2323–2330.
6. Myers R.; Bernal S.L.; Provis J.L. Structural description of calcium–sodium aluminosilicate hydrate gels. *Langmuir*. 2013. V. 29. pp. 5294–5306.
7. Taylor R.; Richardson I.G.; Brydson R.M.D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*. 2010. V. 40 (7). pp. 971–983.
8. Gnyrja A.I.; Abzaev Yu.A.; Korobkov S.V.; Mokshin D.I.; Gauss K.S.; Bojarincev A.P. Vlijanie dlitel'nosti nizkotemperaturnogo tverdenija na strukturu cementnogo kamnja [Influence of the duration of low-temperature curing on the structure of cement stone]. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2017. № 5. pp. 49–58.
9. Gnyrja A.I.; Abzaev Yu.A.; Korobkov S.V.; Bojarincev A.P.; Mokshin D.I.; Gauss K.S. Vlijanie vremeni i povyshennoj temperatury na strukturoobrazovanie cementnogo kamnja [Influence of time and elevated temperature on the structure formation of cement stone]. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo*. 2017. № 8. pp. 34–45.
10. Abzaev Yu.A.; Gnyrja A.I.; Korobkov S.V.; Gauss K.S. Phase analysis of hydrated Portland cement. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2018. V. 193. Art. 012001. doi: 10.1088/1755-1315/193/1/012001
11. Le Saout G.; Kocabas V.; Gallucci E. Influence of the solution composition on the water distribution in hydrated tricalcium silicate pastes: An experimental and numerical study. *Cement and Concrete Research*. 2011. V. 41 (2). pp. 133–148. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.006.
12. *Scikit-learn: MLPRegressor documentation*. (n.d.). URL: https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.neural_network.MLPRegressor.html (accessed: 20.08.2025).
13. Richardson I.G. Tobermorite-based models of C–S–H: Applications to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*. 2004. V. 34 (9). pp. 1733–1777.
14. Crystallography Open Database. URL: www.crystallography.net (accessed: 20.08.2025).

Сведения об авторах:

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

Коробков Сергей Викторович – кандидат технических наук, доцент Томского государственного архитектурно-строительного университета (Томск, Россия). E-mail: korobkovsv1973@mail.ru

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

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

Information about the authors:

Abzaev Yurii A. – Doctor of sciences in physical and mathematical Sciences, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: abzaev2010@yandex.ru

Korobkov Sergey V. PhD, Associate Professor, Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: korobkovsv_1973@mail.ru

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

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

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 29.08.2025; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 29.08.2025; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья

УДК 621.762.242; 66.088; 620.3; 544.556.1

doi: 10.17223/24135542/39/2

Плазмохимический синтез нанопорошков композиции W–Y₂O₃ при использовании термической плазмы электродугового разряда

Андрей Владимирович Самохин¹, Николай Васильевич Алексеев²,
Михаил Александрович Синайский³, Андрей Андреевич Фадеев⁴,
Алексей Андреевич Дорофеев⁵, Юлиан Павлович Калашников⁶,
Александр Владимирович Терентьев⁷,
Надежда Александровна Андреева⁸

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Институт металургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

¹asamokhin@imet.ac.ru

²nvalyeev@yandex.ru

³ms18@mail.ru

⁴afadeev@imet.ac.ru

⁵adorofeev@imet.ac.ru

⁶ulian1996@inbox.ru

⁷aterentev@imet.ac.ru

⁸nandreeva@imet.ac.ru

Статья подготовлена в рамках VII Международного симпозиума по материалам и технологиям здравоохранения, энерго- и биобезопасности, рациональному природопользованию. Южно-Сахалинск, Россия, 25–28 августа 2025 г.

Аннотация. Представлены результаты экспериментальных исследований получения нанопорошков системы W–Y₂O₃ при использовании плазмохимического синтеза. Основной задачей было получение нанопорошков композиции W–Y₂O₃ с равномерным распределением оксида иттрия. **Методы.** Исследования процесса получения нанопорошков композиции проводились на экспериментальной установке, разработанной в ИМЕТ РАН (патент РФ 2311225), при взаимодействии смеси исходных прекурсоров триоксида вольфрама и ацетата иттрия с азотно-водородной плазмой, генерируемой с помощью электродугового плазмотрона мощностью до 30 кВт. **Результаты.** Для определения равномерности распределения оксида иттрия в порошках были проведены исследования с помощью электронной микроскопии с элементным микронализом (ЭДС). Равномерность распределения в композиции наблюдается для разных заданных концентраций оксида иттрия (0,3; 1,2; 5,0 мас. %) на стадии приготовления смеси прекурсоров и для синтезируемых нанопорошков композиции, – расчетное содержание оксида иттрия в композиции соответствует 0,3; 1,3; 4,5 мас. % для смеси исходного сырья и 0,6; 1,0; 3,8 мас. % для получаемых нанопорошков композиции соответственно. Анализ содержания газовых примесей показал, что содержание углерода не превышает 0,03–0,04 мас. %, а содержание кислорода находится на уровне 2,2–2,6; 1,7–

2,0; 3,5–5,0 мас. % для нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ с заданной концентрацией оксида иттрия 0,3; 1,2 и 5,0 мас. % соответственно. Содержание азота в нанопорошках композиции и нанопорошке вольфрама (0,1–0,2 мас. %) соответствует физической адсорбции на поверхности наночастиц. Отмечено, что содержание 1,2 мас. % оксида иттрия в композиции придает порошку устойчивость к окислению по сравнению с нанопорошком чистого вольфрама; содержание кислорода для $W-Y_2O_3$ (1,2%) соответствует $[O] = 1,7\text{--}2,0\%$ (с учетом содержания кислорода в оксиде иттрия $[O]_{Y_2O_3} = 0,26\%$), а в нанопорошке вольфрама $[O] = 2,2\text{--}2,4\%$. Микрофотографии РЭМ и ПЭМ показывают, что наночастицы композиции имеют характерный размер 20–200 нм. С помощью ЭДС микроанализа установлено, что достигается равномерное распределение оксида иттрия по поверхности всех наночастиц вольфрама. Результаты рентгенофазового анализа показали, что в нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$ присутствуют α -фаза W и следы W_3O , наличие Y_2O_3 малозаметно. При сравнении с наночастицами вольфрама для композиции $W-Y_2O_3$ отмечены незначительное изменение параметра решетки (a) с 3,166 до 3,167 Å и увеличение размера кристаллита (ОКР) с 32 до 36–38 нм.

Выводы. Установлены закономерности формирования композитных нанопорошков $W-Y_2O_3$ с содержанием оксида иттрия в диапазоне от 0,3 до 5,0 мас. %, определены параметры и условия проведения плазмохимического синтеза, при которых достигается полное превращение исходных реагентов в целевые продукты (W и Y_2O_3) с равномерным распределением оксида иттрия в синтезируемых нанопорошках.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, нанопорошки, термическая плазма, вольфрам, оксид иттрия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00112-П (<https://rscf.ru/project/22-19-00112/>).

Для цитирования: Самохин А.В., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Фадеев А.А., Дорофеев А.А., Калашников Ю.П., Терентьев А.В., Андреева Н.А. Плазмохимический синтез нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ при использовании термической плазмы электродугового разряда // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 20–41. doi: 10.17223/24135542/39/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/2

Plasmochemical synthesis of the $W-Y_2O_3$ composition nanopowders using thermal plasma of electric-arc discharge

Andrey V. Samokhin¹, Nikolay V. Alexeev², Mikhail A. Sinayskiy³,
Andrey A. Fadeev⁴, Alexey A. Doroфеев⁵, Yulian P. Kalashnikov⁶,
Alexander V. Terentev⁷, Nadezhda A. Andreeva⁸

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8} A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science
of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

¹ asamokhin@imet.ac.ru

² nvalexeev@yandex.ru

³ ms18@mail.ru

⁴ afadeev@imet.ac.ru

⁵ *adorofeev@imet.ac.ru*

⁶ *ulian1996@inbox.ru*

⁷ *aterentev@imet.ac.ru*

⁸ *nandreeva@imet.ac.ru*

Abstract. Object. The results of experimental studies of nanopowders synthesis for the W-Y₂O₃ system using plasmachemical synthesis are presented. The main task was to obtain W-Y₂O₃ nanopowders composition with homogeneous distribution of yttrium oxide. **Methods.** Investigation of producing process for the nanopowders composition were carried out at the experimental setup developed by IMET RAS (RU Patent 2311225) when mixture of initial precursors (tungsten trioxide and yttrium acetate) interacts with nitrogen-hydrogen plasma generated in electric arc plasmatron with up to 30 kW power. **Results.** Distribution homogeneity in the composition was observed using element microanalysis (EDX) for different specified concentrations of yttrium oxide (0.3, 1.2, 5.0 wt%) at the stage of precursors mixture preparing and for synthesized nanopowders composition - the calculated content of yttrium oxide in the composition corresponds to 0.3, 1.3, 4.5 wt% for the mixture of initial materials and 0.6, 1.0, 3.8 wt% for the obtained nanopowders composition, respectively. Gas content analysis showed that the carbon content does not exceed 0.03-0.04 wt%, and the oxygen content is 2.2-2.6, 1.7-2.0, 3.5-5.0 wt% for W-Y₂O₃ composition with specified concentration of yttrium oxide 0.3, 1.2 and 5.0 wt%, respectively. Nitrogen content in the nanopowders compositions and tungsten nanopowder (0.1-0.2 wt%) corresponds to physical adsorption on nanoparticle surface. It is noted that the content of 1.2 wt% yttrium oxide in the composition gives the powder resistance to oxidation compared to pure tungsten nanopowder - the oxygen content for W-Y₂O₃ (1.2%) corresponds to [O] = 1.7-2.0% (taking into account the oxygen content in yttrium oxide [O] Y₂O₃ = 0.26%), and in tungsten nanopowder - [O] = 2.2-2.4%. SEM and TEM micrographs show that composition nanoparticles have characteristic size 20-200 nm. Using EDX microanalysis, it was found that Y₂O₃ homogeneous distribution over the surface of all tungsten nanoparticles is achieved. X-ray phase analysis showed that in the W-Y₂O₃ nanopowder composition there are W-phase and W₃O traces, Y₂O₃ presence is hardly noticeable. When compared with tungsten nanoparticles, insignificant change in the lattice parameter (a) from 3.166 to 3.167 Å, and increase in crystallite size (CSR) from 32 to 36-38 nm noted for the composition. **Conclusions.** Formation patterns for W-Y₂O₃ nanopowders composite with content of yttrium oxide in the range from 0.3 to 5.0 wt% are established; parameters and conditions of plasmachemical synthesis are determined, at which complete conversion of initial reagents into target products with uniform distribution of yttrium oxide in synthesized nanopowders is achieved.

Keywords: plasmachemical synthesis, nanopowders, thermal plasma, tungsten, yttrium oxide

Acknowledgments: The research was carried out within the framework of the Russian Science Foundation grant No. 22-19-00112-P (<https://rscf.ru/project/22-19-00112/>).

For citation: Samokhin, A.V., Alexeev, N.V., Sinayskiy, M.A., Fadeev, A.A. Dorofeev, A.A. Kalashnikov, Yu.P., Terentev, A.V., Andreeva, Na.A. Plasmachemical synthesis of the W-Y₂O₃ composition nanopowders using thermal plasma of electric-arc discharge. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 20–41. doi: 10.17223/24135542/39/2

Введение

Благодаря высокой температуре плавления, низкому коэффициенту теплового расширения, хорошим параметрам высокотемпературной прочности, коррозионной и износстойкости материалы на основе вольфрама представляют значительный интерес для развития передовых научноемких направлений производства. Композиционные материалы и наноматериалы на основе вольфрама, включая $W-Y_2O_3$, $W-Ni$, $W-Ti$, $W-Cu$, $W-C-Co$, $W-B$ и др., представляют значительный интерес для перспективных разработок при создании изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками для задач ракетно-космической, электротехнической, энергетической областей [1–5]. В частности, материалы на основе вольфрама рассматриваются как эффективное решение для изготовления элементов первой стенки термоядерных установок, где необходима устойчивость к высокотемпературному, радиационному и химическому воздействию [5–8], а также стойкость к поглощению изотопов водорода и других примесей [9–10].

Повышение физико-механических характеристик материалов на основе вольфрама может быть реализовано при получении композиционного материала с упрочняющей дисперсной фазой, в качестве которой могут использоваться керамические частицы, равномерно распределенные в металлической матрице. Добавление к вольфраму упрочняющей дисперсной фазы в виде оксидов Y_2O_3 , HfO_2 и La_2O_3 позволяет стабилизировать его структуру при высоких температурах, что положительно сказывается на прочности [11–14]. При этом наибольший эффект на механические свойства, уменьшение размера зерен и упрочнение композитных материалов на основе вольфрама оказывает добавление частиц оксида иттрия [14–17].

Чаще всего в мире используется спекание смеси порошков вольфрама и оксида иттрия, полученных после их активации в мельнице, активно применяются методы создания смесей и композиций $W-Y_2O_3$ с помощью мокрой химии, гидротермальный синтез, методы сублимационной и распылительной сушки и др. [13–19]. Добавление оксида иттрия позволяет снизить температуру спекания и приводит к созданию более плотных вольфрамовых материалов и сплавов. При этом свойства материалов системы $W-Y_2O_3$ очень чувствительны к изменениям характеристик исходных порошков, химическому составу и особенностям получаемой микроструктуры [20, 21].

Уменьшение размеров оксидных частиц приводит к повышению эффекта упрочнения вольфрама, однако это может быть достигнуто лишь при их равномерном распределении в объеме металлической матрицы [22, 23]. Для получения однородного компакта и последующего создания наноструктурного материала требуется использование нанопорошков с определенным физико-химическим и дисперсным составом. На характеристики получаемого материала влияют также форма частиц, их гранулометрический состав и степень агломерации, химический и фазовый состав, содержание примесей и состояние поверхности [24]. Поэтому развитие методов получения

однородных композиционных нанопорошков с заданными свойствами является важной практической задачей.

Создание композиционного нанопорошка $W-Y_2O_3$ с равномерным распределением компонентов может быть успешно реализовано при использовании плазмохимического синтеза, в котором реализуется совместная конденсация паров вольфрама и оксида иттрия без их химического взаимодействия. В ИМЕТ РАН в последнее время активно развиваются работы, посвященные разработке и реализации схемы получения композиционных микропорошков на основе вольфрама ($W-Ni-Fe$, $W-Cu$, $W-C-Co$ и др.) со сферической формой частиц с использованием плазмохимического синтеза наночастиц, грануляции наночастиц и последующей плазменной сфероидизации полученных композитных нанопорошковых микрогранул для задач аддитивных технологий и изготовления металлических деталей сложной формы с высокими эксплуатационными характеристиками [25–29].

Текущая работа направлена на исследование и реализацию процессов получения в термической плазме электродугового разряда нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ с однородным распределением оксида иттрия, используемых далее для создания нанокомпозитов в виде сферических частиц с размером 20–50 мкм, предназначенных для создания объемных материалов и покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками, в том числе для аддитивных технологий.

Как уже было показано на примере плазмохимического синтеза композиционных нанопорошков системы $W-Ni-Fe$ [30], равномерное распределение более легкоплавкого и легкокипящего компонента (оксида иттрия) возможно в плазмохимическом процессе при последовательной конденсации его паров ($T_{\text{кип}} = 4\ 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 2\ 425^\circ\text{C}$) на поверхности образовавшихся капель и частиц вольфрама ($T_{\text{кип}} = 5\ 680^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} = 3\ 421^\circ\text{C}$). Таким образом, в нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$ может быть достигнуто однородное распределение оксида иттрия на поверхности наночастиц вольфрама в виде тонких пленок со структурой «ядро–оболочка».

Материалы и методика эксперимента

Процесс получения нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ в потоке термической плазмы электрических разрядов был реализован на плазмохимической установке (ПХУ) для синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН (рис. 1) на базе реактора с ограниченным струйным течением (патент РФ № 2311225 [31]).

Процесс плазмохимического синтеза нанопорошковых материалов в ПХУ осуществляется в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением. Для генерации термической плазмы использован электродуговой плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью до 30 кВт.

Внешний вид и общая схема экспериментальной установки представлены на рис. 1. Подробное описание установки и условий проведения плазмохимического процесса представлено в работах [25, 31, 32].

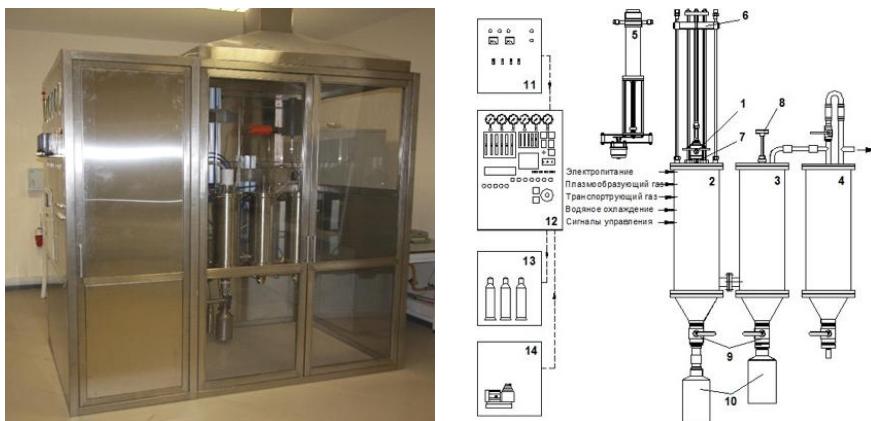


Рис. 1. Плазмохимическая установка (ПХУ) для синтеза нанопорошков (ИМЕТ РАН)

При взаимодействии сырья (оксида вольфрама и ацетата иттрия) с плазменной струей происходит испарение оксида вольфрама и разложение ацетата иттрия, в результате последующих физико-химических превращений в восстановительной среде водорода формируются пары требуемых соединений (W и Y_2O_3). Формирование наночастиц происходит при охлаждении газового потока с продуктами реакций в объеме реактора с участием макро-механизмов пар–жидкость–кристалл и пар–кристалл, происходит конденсация компонентов из газовой фазы и их последующее осаждение на водоохлаждаемых стенках реактора. Эволюция дисперсного состава наночастиц происходит в объеме плазменного реактора в результате конденсационного и коагуляционного роста частиц.

Таблица 1

Основные параметры экспериментов для процесса плазмохимического синтеза нанопорошка системы $W-Y_2O_3$

Тип плазмохимического реактора	Реактор ограниченного струйного течения с холодными стенками
Тип плазмотрона	Плазмotron с самоустанавливающейся длиной дуги
Подводимая мощность плазмотрона	14–22 кВт
Полезная мощность плазмотрона	7–13 кВт
Плазмообразующий газ	N_2 , N_2+H_2
Расход плазмообразующего газа	1,2–1,7 $m^3/ч$
Энтальпия потока плазмы	4,5–7,7 $кВт\cdotч/М^3$
Транспортирующий газ	N_2 , H_2
Расход транспортирующего газа	0,65 $m^3/ч$
Фокусирующий газ	N_2 , H_2
Расход фокусирующего газа	0,6 $m^3/ч$
Смешение исходного сырья с плазменной струей	Ввод в канал плазмотрона
Исходное сырье	$WO_3 + YOAc \cdot 4H_2O$
Расход исходного сырья	2,5–10 г/мин
Место сбора продукта	Ректор и аппарат фильтрации

Диапазон изменения параметров процесса плазмохимического синтеза, обеспечивающих получение нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$, представлен в табл. 1. Сбор порошка осуществлялся со стенок плазменного реактора, а также с аппарата фильтрации плазмохимического реактора в приемник цевого продукта при продувке чистым азотом с минимальным контактом с воздушной средой. Для хранения и проведения последующих физико-химических исследований полученный нанопорошок помещался в защитный перчаточный бокс с контролируемой средой чистого азота.

Исходное сырье

Плазмохимический синтез осуществлялся при подаче в водородсодержащую плазму приготовленной смеси оксида вольфрама WO_3 и легко испаряющегося соединения иттрия группы алканоатов (4-водный ацетат иттрия).

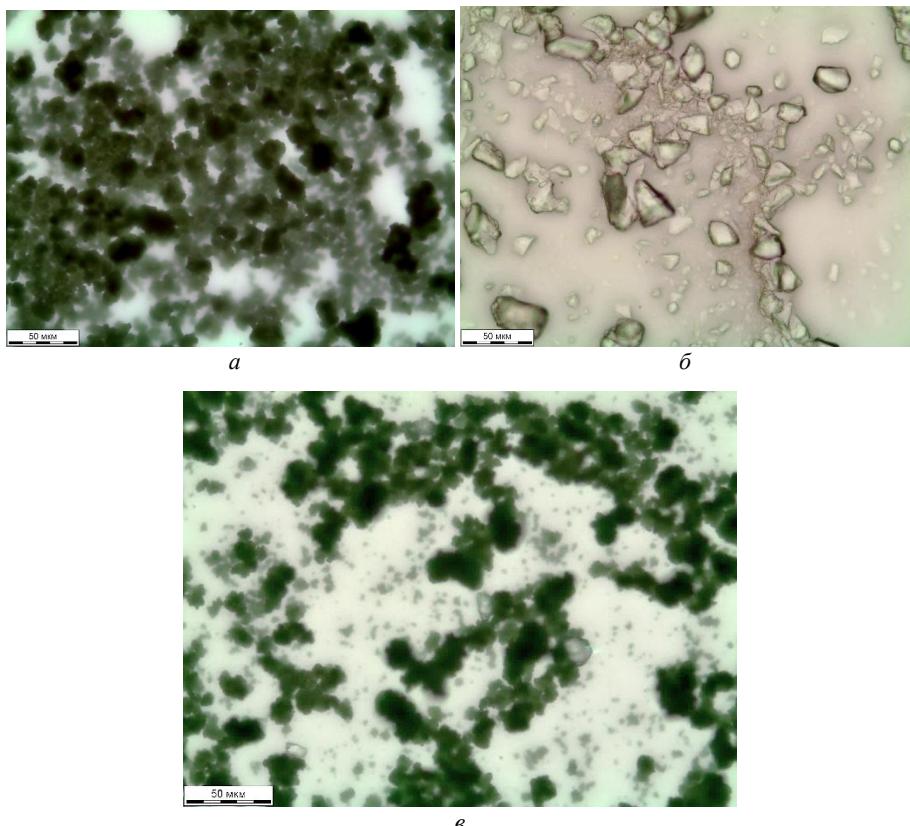


Рис. 2. Оптическая микроскопия для порошков исходного сырья: оксид вольфрама WO_3 фракции < 21 мкм (а), 4-водный ацетат иттрия $YOAc \cdot 4H_2O$ после помола фракции < 35 мкм (б), смесь WO_3 (< 21 мкм) и $YOAc \cdot 4H_2O$ (< 35 мкм) после перемешивания в смесителе (в)

Азот, используемый в составе плазмообразующего и транспортирующего газа, подавался из установки генерации чистого азота (с чистотой не менее 99,99 об. %). В качестве восстановителя использовался водород, который подавался из газовых баллонов (1-й сорт).

Исходная смесь состояла из порошков оксида вольфрама WO_3 с размером частиц фракции < 21 мкм (ТУ 6-09-17-250-88) и ацетата иттрия (4-водный гидрат $YOAc \cdot 4H_2O$) с размером частиц менее 35 мкм (ТУ 6-09-4769) и приготавливалась в механическом смесителе C2.0 «Турбула» в течение 240 мин с частотой вращения чаши 40 об/мин при соотношении компонентов, соответствующем массовому содержанию оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$: 0,3; 1,2 и 5,0 мас. %.

Для оценки размера частиц исходного сырья и их морфологии использовали оптическую микроскопию (рис. 2).

Методы исследования

Измерение гранулометрического состава порошков и определение параметров распределения частиц по размеру (D_{10} – 10% представленного распределения; D_{50} – медиана распределения (D_{cp}), D_{90} – 90% распределения) проводили на анализаторе размера частиц методом лазерной дифракции Mastersizer 2000M с автоматическим модулем диспергирования и подачи образцов Hydro 2000S (Malvern).

Измерение количества общего кислорода, азота и водорода на анализаторе RNH-836 (Leco) проводили при нагревании образцов в графитовом тигле в токе гелия и детектировании образующихся газов с помощью датчиков ИК-излучения и теплопроводности. Измерение количества общего углерода осуществляли на анализаторе CS-600 (Leco) при сжигании пробы в токе кислорода и детектировании образующихся газов с помощью датчика ИК-излучения.

Измерение площади удельной поверхности $S_{уд}$ (m^2/g) нанопорошка по методу БЭТ проводили на анализаторе удельной поверхности TriStar 3000 (Micromeritics).

Исследование морфологии и характерного размера частиц проводили методом растровой электронной (РЭМ, Scios FEI) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, Osiris FEI) с элементным энергодисперсионным микроанализом (ЭДС).

Определение содержания микронных частиц в нанопорошке (с размером более 1–5 мкм) проводили с помощью фракционного разделения в жидкости методом седиментации суспензии после ультразвуковой обработки.

Анализ фазового состава осуществлялся на рентгеновском дифрактометре Ultima-4 (Rigaku) и XRD-6000 (SHIMADZU) в монохроматизированном медном излучении при комнатной температуре. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по методу Селякова–Шерера по формуле [3]

$$d = (0,9\lambda)/(b\cos\theta),$$

где λ – длина монохроматической волны, b – ширина пика на половине высоты линии, θ – угол дифракции, d – размер ОКР [33].

Результаты исследований и их обсуждение

Выполнены экспериментальные исследования плазмохимического процесса при взаимодействии с водородсодержащей плазмой смеси оксида вольфрама WO_3 и ацетата иттрия с целью получения нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ с максимально равномерным распределением оксида иттрия в диапазоне концентраций 0,3–5,0 мас. % в композиции. В качестве объектов для экспериментальных исследований были выбраны нанопорошки композиции $W-Y_2O_3$ с концентрацией оксида иттрия на трех различных уровнях: 0,3; 1,2 и 5,0 мас. %.

Для определения оптимального уровня концентрации оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$, для выбора оптимальных параметров плазмохимического процесса, а также для выполнения основной задачи контроля полного превращения реагентов в целевые продукты композиции проводились следующие работы и исследования:

- выбор дисперсного состава исходных прекурсоров (WO_3 фракции < 21 мкм и ацетат иттрия фракции < 35 мкм);
- проведение экспериментов плазмохимического синтеза индивидуальных компонентов композиции (синтез нанопорошка вольфрама из оксида вольфрама, синтез нанопорошка оксида иттрия из ацетата иттрия);
- проведение экспериментов плазмохимического синтеза нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ с различной концентрацией оксида иттрия (0,3; 1,2 и 5,0 мас. %.) при использовании смеси оксида вольфрама и ацетата иттрия в необходимых пропорциях;
- контроль содержания микронных примесей в получаемом нанопорошке (минимальное содержание микронных частиц с размером более 1–5 мкм);
- контроль фазового состава нанопорошков (контроль отсутствия фаз исходного сырья);
- контроль содержания газовых примесей (контроль содержания примесей O, N, H, C);
- исследование однородности распределения иттрия в смеси исходного сырья (оксид вольфрама и ацетат иттрия).

Для выбора оптимального режима плазмохимического синтеза основные экспериментальные исследования проводились при синтезе композиции $W-Y_2O_3$ с концентрацией оксида иттрия с заданной концентрацией 1,2 мас. %.

В результате проведения экспериментальных исследований плазмохимического синтеза нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (1,2 мас. %) были получены следующие результаты.

Оптимизация и выбор дисперсного состава смеси прекурсоров (WO_3 фракции < 21 мкм и ацетат иттрия фракции < 35 мкм) осуществлялись для стабильной подачи сырья от порошкового питателя по транспортной линии в плазменный реактор и во избежание образования гарнисажа и коронок

в присопловой области во время плазмохимического синтеза. При этом важной характеристикой были обеспечение испарения дисперсного сырья и его полного превращения в плазмохимическом процессе в продукты композиции $W-Y_2O_3$.

Изменение энталпии плазменной струи в диапазоне 4,5–7,7 кВт·ч/м³ показало, что оптимальным значением, обеспечивающим полноту превращения исходного сырья с минимальным содержанием микронной фракции, является диапазон значений около 6,5–7,7 кВт·ч/м³. Изменение содержания микронной фракции составляло от 20 мас. % до практически полного ее отсутствия (следы с содержанием менее 0,5–1 мас. %).

Изменение расхода дисперсного сырья в диапазоне 2,5–10 г/мин в процессе с оптимальной выбранной энталпиией плазменной струи (около 7 кВт·ч/м³) приводило к изменению дисперсности порошка в диапазоне изменения площади удельной поверхности 4–8 м²/г. Увеличение расхода сырья приводило к уменьшению удельной поверхности, кроме того, увеличение расхода до 10 г/мин увеличивало содержание микронных частиц в нанопорошке до 7 мас. %. Оптимальным расходом дисперсного сырья можно считать 2,5–5 г/мин.

Полнота превращения компонентов смеси исходного сырья (оксид вольфрама и ацетат иттрия) в процессе плазмохимического синтеза контролировалась также при анализе общего содержания углерода и кислорода в получаемых нанопорошках. В случае неполного превращения компонентов исходного сырья в плазмохимическом процессе будет характерно присутствие газовых примесей (O, C) в нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$, так как в оксиде вольфрама содержится значительное количество кислорода (20,7 мас. %), а в 4-водном ацетате иттрия – значительное количество кислорода (28,4 мас. %) и углерода (21,3 мас. %). Исследование содержания общего углерода и кислорода в получаемых нанопорошках композиции $W-Y_2O_3$ показало, что содержание углерода не превышает 0,03–0,04 мас. %, а содержание кислорода находится на уровне 2,2–2,6; 1,7–2,0; 3,5–5,0 мас. % для нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ с заданной концентрацией оксида иттрия 0,3; 1,2 и 5,0 мас. % соответственно. При этом для нанопорошка вольфрама, полученного при схожих условиях плазмохимического синтеза, содержание углерода и кислорода соответствует 0,01–0,02 и 2,2–2,4 мас. % соответственно. Исходя из полученных результатов содержания кислорода (2,2–2,6; 1,7–2,0; 3,5–5,0 мас. %) в нанопорошках композиции $W-Y_2O_3$ (0,3; 1,2 и 5,0 мас. % соответственно), отмечаются стабилизация композиции $W-Y_2O_3$ (1,2 мас. %) и ее стойкость к окислению относительно нанопорошка чистого вольфрама (2,2–2,4 мас. %). Расчетная доля кислорода в присутствующем оксиде иттрия для нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ (0,3; 1,2 и 5,0 мас. %) соответствует 0,06; 0,26 и 1,06 мас. % соответственно. Измеренное содержание азота в нанопорошках композиции $W-Y_2O_3$ (0,3–5,0 мас. %) находится на уровне 0,1–0,2 мас. %, для нанопорошка чистого вольфрама – около 0,14 мас. %, и в большей степени соответствует физической адсорбции на поверхности наночастиц.

В работе проводились попытки улучшить полноту взаимодействия исходного сырья с плазменной струей при помощи увеличения соотношения восстановителя H_2/WO_3 : осуществлялось добавление водорода в транспортирующий газ и в плазмообразующей газ. Однако данная попытка привела лишь к увеличению содержания микронных частиц в нанопорошке, так как взаимодействие компонентов $WO_3 + H_2$ начинало проходить в гетерофазном процессе до полного испарения WO_3 , что ухудшало полноту превращения.

Таким образом, удалось установить оптимальный режим для плазмохимического синтеза композиции $W-Y_2O_3$, характеризующийся подачей с помощью $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ транспортирующего газа (N_2) и смеси WO_3 ($< 21 \text{ мкм}$) и $YOAc \cdot 4H_2O$ ($< 35 \text{ мкм}$) с расходом $2-5 \text{ г/мин}$ вводом в канал плазмотрона, генерирующего азотную плазму с энталпией около $7 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ при подаче $1,7 \text{ м}^3/\text{ч}$ плазмообразующего газа (N_2) и $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ фокусирующего газа (H_2). Сбор такого порошка осуществляется при продувке чистым азотом с минимальным контактом с воздушной средой. Для последующих операций хранения и физико-химических исследований полученный нанопорошок помещался в защитный перчаточный бокс с контролируемой азотной средой.

Основной концентрацией композиции оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$ выбрана $1,2 \text{ мас. \%}$, так как отмечается стабилизация такого состава и стойкость к окислению ($[O] = 1,7-2,0\%$ с учетом расчетного содержания кислорода в оксиде иттрия композиции $[O]_{Y_2O_3} = 0,26\%$) относительно нанопорошка чистого вольфрама ($2,2-2,4\%$).

По результатам растровой электронной микроскопии (рис. 3) нанопорошки композиции $W-Y_2O_3$ ($0,3-5,0 \text{ мас. \%}$) имеют полидисперсный состав и схожую морфологию, характеризуемую присутствием округлых наночастиц с характерным размером около $20-200 \text{ нм}$ с редким присутствием микронных частиц с размером $1-5 \text{ мкм}$.

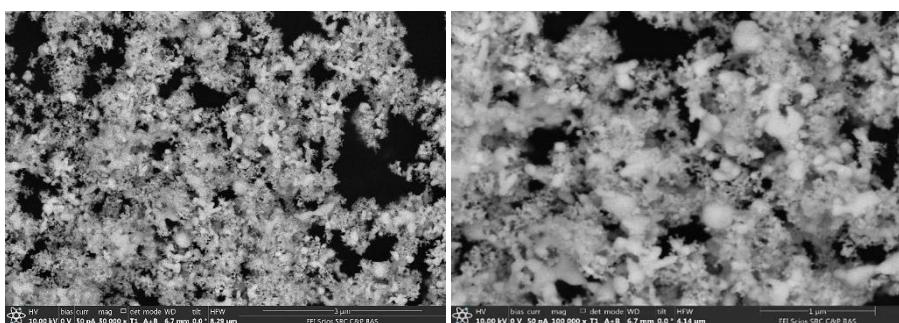


Рис. 3. РЭМ микрофото нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (1,2 мас. %)

Значение удельной поверхности для нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ ($0,3-5,0 \text{ мас. \%}$) находится около $5-8 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру частиц (D_{cp} , БЭТ) около $40-80 \text{ нм}$. Доля микронной фракции в нанопорошковом продукте с размером частиц более $1-5 \text{ мкм}$ составила не более $0,5-1,0 \text{ мас. \%}$. Значения удельной поверхности для индивидуальных нано-

порошков W и Y_2O_3 находятся на уровне около 5–8 и 7–10 m^2/g , что соответствует среднему размеру частиц (D_{cp} , БЭТ) около 40–70 и 120–170 нм соответственно.

На рис. 4 представлен результат характерного гранулометрического анализа нанопорошка системы $W-Y_2O_3$ (1,2 мас. %). Характеристики дисперсного состава: $D_{10} = 0,03$ мкм; $D_{50} = 0,06$ мкм; $D_{90} = 0,09$ мкм; диапазон присутствия частиц от 0,02 до 1,2 мкм.

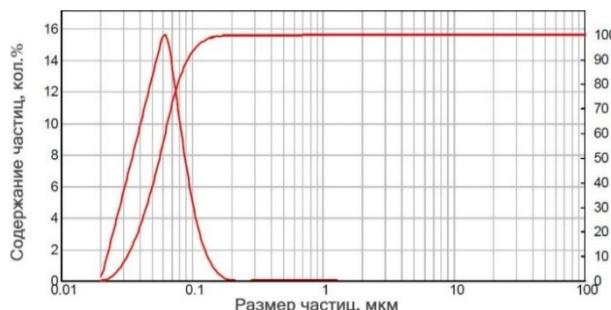


Рис. 4. Результаты гранулометрического анализа методом лазерной дифракции для нанопорошка системы $W-Y_2O_3$

По результатам просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5) нанопорошки композиции $W-Y_2O_3$ (0,3–5,0 мас. %) имеют полидисперсный состав и схожую морфологию, характеризуемую присутствием округлых и ограниченных наночастиц вольфрама с характерным размером 20–200 нм. Присутствие разной морфологии частиц вольфрама характеризуется смешанным механизмом конденсации при восстановлении паров оксида вольфрама водородом с участием двух макромеханизмов формирования пар–кристалл и пар–жидкость–кристалл. Для частиц нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (5,0 мас. %) характерно присутствие больших объема и толщины аморфной оксидной оболочки на поверхности частиц вольфрама, что также подтверждает значительное окисление частиц и соотносится с повышенным содержанием общего кислорода для нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (5,0 мас. %).

Равномерность распределения оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$ контролировалась на всех этапах получения порошков, начиная с создания смеси исходного сырья (WO_3 (< 21 мкм) и $YOAc \cdot 4H_2O$ (< 35 мкм)) с помощью ЭДС микроанализа с площади порядка 200·150 мкм. Общее расчетное содержание оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$ определялось, исходя из полученных данных о содержании иттрия и вольфрама. Равномерность распределения характерна в композиции для разных выбранных уровней концентрации оксида иттрия – 0,3; 1,2 и 5,0 мас. %, и на стадии приготовления смеси исходного сырья, и для синтезируемых нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$. Общее расчетное содержание оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$ соответствует содержанию 0,3; 1,3 и 4,5 мас. % для смеси исходного сырья с заданным содержанием 0,3; 1,2 и 5,0 мас. % соответственно и также находится на уровне 0,5, 0,8–1,1 и 3,2–3,8 мас. % для получаемых нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$.

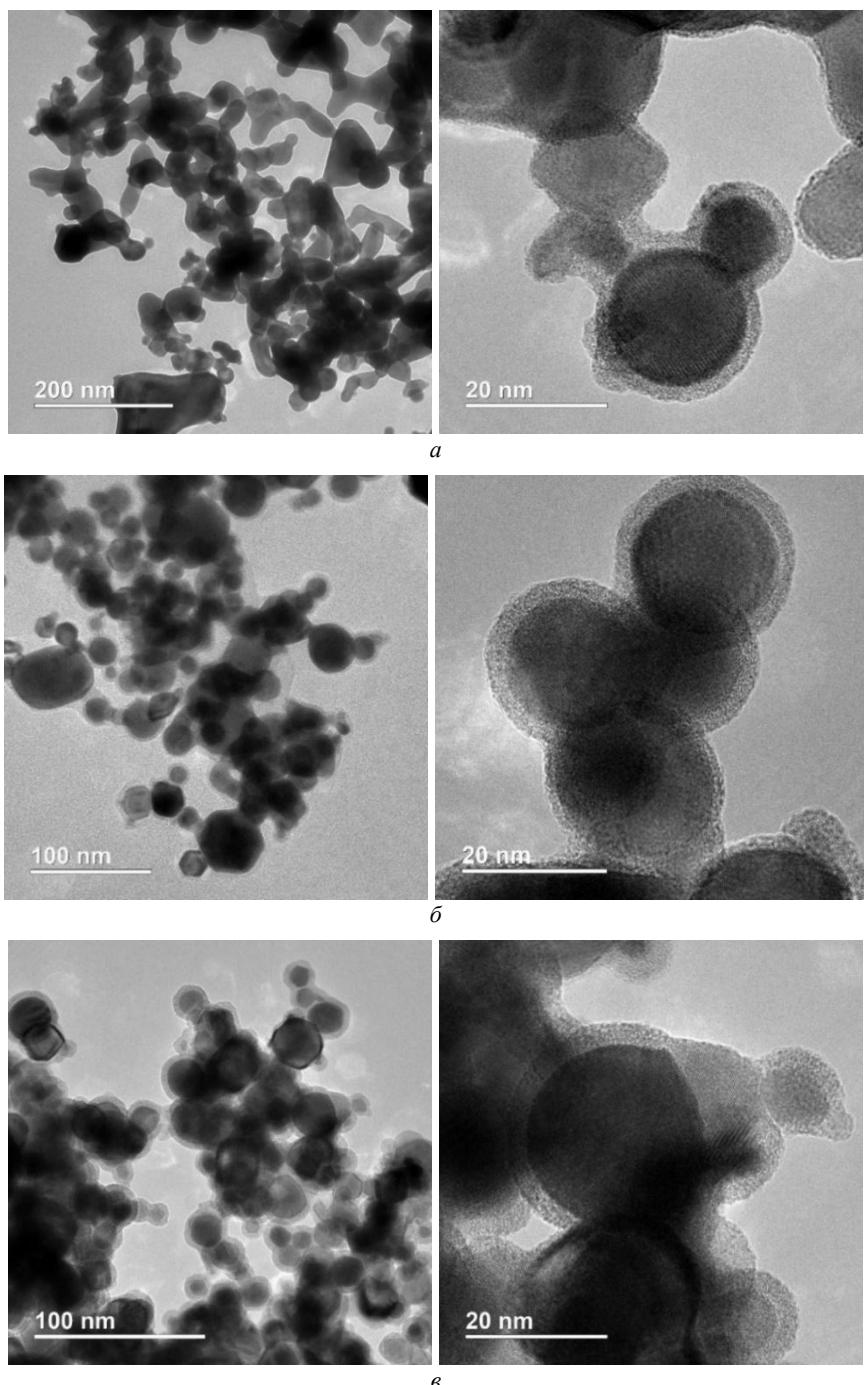


Рис. 5. Характерные ПЭМ-изображения частиц нанопорошков системы $W-Y_2O_3$ с разной заданной концентрацией оксида иттрия: 0,3 (а), 1,2 (б) и 5,0 мас.% (с)

Однородность распределения оксида иттрия в разных областях исследования (с площади около 30·30 мкм) для спрессованного нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (1,2%), собранного с реактора и фильтра, составили $1,3 \pm 0,6$ и $1,1 \pm 0,6$ мас. % соответственно; для нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ (0,3 и 5,0%) – $0,8 \pm 0,5$ и $3,8 \pm 0,9$ мас. % соответственно. При этом для рыхлого слоя нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (1,2%) однородность распределения оксида иттрия в разных областях исследования (с площади около 30·30 мкм) была значительно лучше и составила $1,1 \pm 0,1$ мас. % (рис. 6).

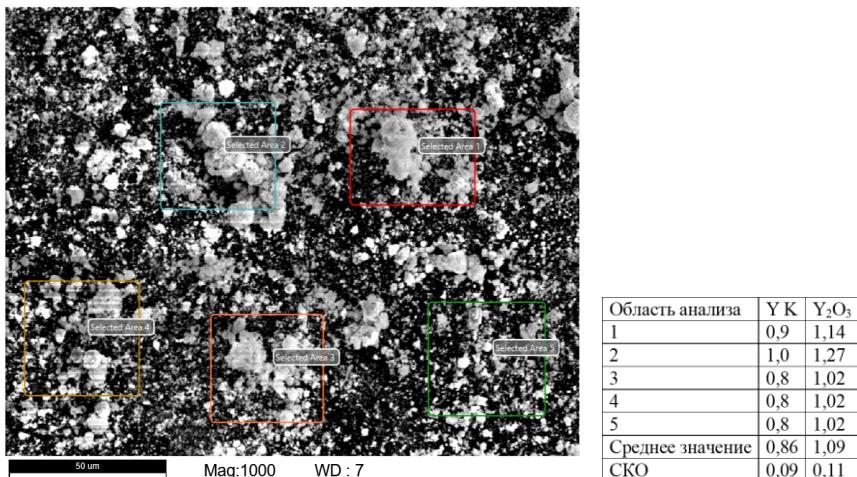


Рис. 6. РЭМ микрофото и результаты исследования однородности содержания Y (К-линия) и Y_2O_3 для полученного нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ (1,2 мас. %). Результаты элементного ЭДС анализа для содержания Y_2O_3 соответствуют $1,09 \pm 0,11$ мас. %

Равномерное распределение оксида иттрия возникает в плазмохимическом процессе при равновесной конденсации паров ($T_{\text{кип}} Y_2O_3 = 4\ 300^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} Y_2O_3 = 2\ 425^\circ\text{C}$) на поверхности образовавшихся капель и частиц вольфрама ($T_{\text{кип}} W = 5\ 680^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}} W = 3\ 421^\circ\text{C}$). Увеличение концентрации оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$ приводит к отдельной конденсации паров оксида иттрия в капли и их гетерогенной коагуляции с образовавшимися частицами вольфрама. Таким образом, в нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$ (0,3–5,0 мас. %) отсутствуют свободные частицы оксида иттрия и достигается однородное распределение оксида иттрия на поверхности наночастиц вольфрама в виде тонких пленок и отдельных наночастиц с характерной структурой «ядро–оболочка» (рис. 7) аналогично нанопорошку композиции $W-Ni-Fe$, полученной в плазмохимическом процессе ранее [20]. Однородное распределение со структурой «ядро–оболочка» также наблюдается в порошках композиции $W-Y_2O_3$, полученных другими способами [22, 23].

Исследование рентгенофазового состава индивидуальных нанопорошков показало, что в нанопорошок вольфрама (W) состоит из кубической α -фазы W и следов оксида W_3O , а нанопорошок оксида иттрия (Y_2O_3) – из кубической и моноклинной модификаций оксида.

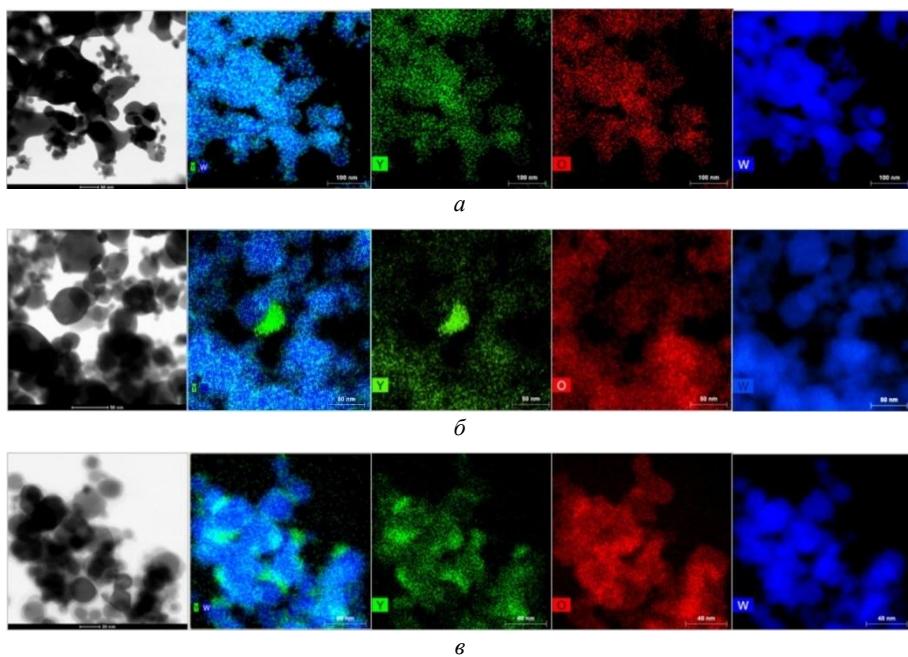


Рис. 7. ПЭМ микрофото и карты распределения основных элементов (W, Y и O) для полученных нанопорошков композиции W–Y₂O₃ с заданным содержанием оксида иттрия: 0,3 (a), 1,2 (b) и 5,0 (c) мас. %. Результаты элементного ЭДС-анализа для содержания Y/O с разных полей соответствуют диапазонам: 0,50–0,84/0,29–0,55 (a), 0,20–0,31/0,15–0,45 (b), и 3,02–3,31/1,11–2,59 мас. % (c)

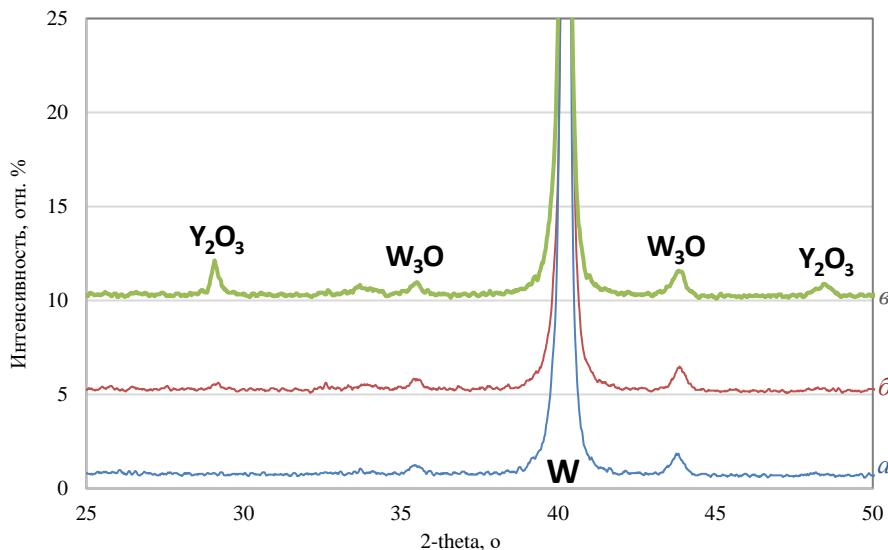


Рис 8. Рентгенограмма нанопорошковых композиций W–Y₂O₃ с разной концентрацией оксида иттрия: 0,3 (a), 1,2 (b) и 5,0 (c) мас. %

По результатам проведенного рентгенофазового анализа в нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$ (рис. 8) основными фазами являются α -фаза вольфрама (W) и следы оксида (W_3O). Присутствие Y_2O_3 малозаметно на рентгенограммах для композиций $W-Y_2O_3$ с концентрациями Y_2O_3 до 1,2 мас. % ввиду плохой чувствительности определения оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$.

В сравнении с нанопорошком вольфрама для наночастиц композиции $W-Y_2O_3$ отмечены незначительные увеличения параметра решетки (a) с 3,166 до 3,167 Å и размера кристаллита (OKP) с 32 до 36–38 нм.

Заключение

Выполнены экспериментальные исследования плазмохимического синтеза при взаимодействии с водородсодержащей плазмой смеси оксида вольфрама WO_3 и ацетата иттрия с целью получения нанопорошка композиции $W-Y_2O_3$ с максимально равномерным распределением оксида иттрия в диапазоне концентраций 0,3–5,0 масс.%. в композиции.

Установлены закономерности формирования композитного нанопорошка $W-Y_2O_3$ в потоке термической плазмы, и определены параметры проведения плазмохимического синтеза, при которых достигается наиболее полное превращение исходных реагентов в целевые продукты (W и Y_2O_3) с равномерным распределением оксида иттрия (Y_2O_3) в диапазоне концентраций 0,3–5,0 мас. % в получаемом нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$.

Значение удельной поверхности для нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ находится около 5–8 м²/г, что соответствует среднему размеру частиц ($D_{ср}$, БЭТ) около 40–80 нм. По результатам гранулометрического анализа нанопорошки системы $W-Y_2O_3$ имеют средний размер (D_{50}) около 0,06 мкм и диапазон присутствия частиц от 0,02 до 1,2 мкм.

По результатам рентгенофазового анализа определено, что в полученном нанопорошке композиции $W-Y_2O_3$ основными фазами являются устойчивая кубическая α -фаза вольфрама W и следы W_3O ; присутствие Y_2O_3 малозаметно. При сравнении с наночастицами вольфрама для композиции $W-Y_2O_3$ отмечены незначительное увеличение параметра решетки (a) с 3,166 до 3,167 Å и незначительное увеличение размера кристаллита (OKP) с 32 до 36–38 нм.

С использованием методов электронной микроскопии и элементного ЭДС-микроанализа установлено, что достигается равномерное распределение оксида иттрия по поверхности всех наночастиц вольфрама в виде тонких пленок и отдельных наночастиц. Общее расчетное содержание оксида иттрия в композиции $W-Y_2O_3$ согласно методу ЭДС элементного микроанализа соответствует содержанию 0,3; 1,3 и 4,5 мас. % для смеси исходного сырья и также находится на уровне однородного распределения с концентрацией (Y_2O_3) $0,8 \pm 0,5$; $1,1 \pm 0,6$ и $3,8 \pm 0,9$ мас. % для получаемых нанопорошков композиции $W-Y_2O_3$ с заданным содержанием 0,3; 1,2 и 5,0 мас. % соответственно.

Результаты анализов на содержание газовых примесей показали, что общее содержание углерода находится около 0,03–0,04 мас. %, а содержание кислорода – на уровне 2,2–2,6; 1,7–2,0, 3,5–5,0 мас. % для нанопорошков композиции W–Y₂O₃ с заданной концентрацией оксида иттрия 0,3; 1,2 и 5,0 мас. % соответственно. Содержание азота в нанопорошках W и композиции W–Y₂O₃ (0,3–5,0 мас. %) находится на уровне 0,1–0,2 мас. % для нанопорошка и в большей степени соответствует физической адсорбции на поверхности наночастиц. Лучшей концентрацией оксида иттрия для синтеза композиции W–Y₂O₃ можно считать 1,2 мас. % ввиду стабилизации и стойкости такого состава композиции к окислению ($[O] = 1,7\text{--}2,0\%$ с учетом расчетного содержания кислорода в оксиде иттрия композиции $[O]_{Y_2O_3} = 0,26\%$) относительно нанопорошка чистого вольфрама ($[O] = 2,2\text{--}2,4\%$).

Список источников

1. Wang S., Luo L., Zhao M., Zhu X., Wu Y., Luo G. Current status and development trend of toughening technology of tungsten-based materials // *Xiyou Jinshu*. 2015. Vol. 39 (8). P. 741–748.
2. Климова О.Г. Структура и свойства спеченных сплавов на основе вольфрама, полученных с использованием наноразмерных порошков : дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2011. 150 с.
3. Fang Z.Z., Ren C., Simmons M., Sun P. The effect of Ni doping on the mechanical behavior of tungsten // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92. Art. 105281.
4. Сокол И.В., Сундуков А.М. Способ получения композиционного материала на основе псевдосплава вольфрам-медь: пат. RU 2043861 C1 Рос. Федерация. №2043861; заявл. 20.09.1995.
5. Veleva L. Contribution to the Production and Characterization of W-Y, W-Y₂O₃ and W-TiC Materials for Fusion Reactors : PhD thesis work No. 4995. Suisse, 2011. doi: 10.5075/EPFL-THESIS-4995
6. Howard L., Parker G.D., Yu Xiao-Ying. Progress and challenges of additive manufacturing of tungsten and alloys as plasma-facing materials // *Materials*. 2024. Vol. 17. Art. 2104.
7. You J.H., Mazzone G., Visca E., Greuner H., Fursdon M., Addab Y., Bachmann C., Barrett T., Bonavolontà U., Böswirth B. et al. Divertor of the European DEMO: Engineering and technologies for power exhaust // *Fusion Eng. Des.* 2022. Vol. 175. Art. 113010.
8. Ильющенко А.Ф., Батырбеков Э.Г., Бакланов В.В., Савич В.В., Коняев Е.Т., Лецко А.И., Миниязов А.Ж., Кузнечик О.О. Перспективы использования порошковых материалов на основе вольфрама и титана для изготовления защиты первой стенки и дивертора термоядерного реактора // Порошковая металлургия : республ. межвед. сб. науч. тр. Минск : Нац. акад. наук Беларуси, 2023. С. 23–41.
9. Голубева А.В., Черкез Д.И. Накопление водорода в разработанных для термоядерных установок сплавах вольфрама // Вопросы атомной науки и техники (термоядерный синтез). 2018. № 41 (4). С. 26–37.
10. Jenuš P., Abram A., Novak S., Kelemen M., Pečovník M., Schwarz-Selinger T., Markelj S. Deuterium retention in tungsten, tungsten carbide and tungsten-ditungsten carbide composites // *Journal of Nuclear Materials*. 2023. Vol. 581. Art. 154455.
11. Qin M., Yang J., Chen Z., Chen P., Zhao S., Cheng J., Cao P., Jia B., Chen G., Zhang L., Qu X. Preparation of intragranular-oxide-strengthened ultrafine-grained tungsten via low-temperature pressureless sintering // *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. Vol. 774. Art. 138878.
12. Lin J.-S., Luo L.-M., Xu Q., Zhan X. et al. Microstructure and deuterium retention after ion irradiation of W–Lu₂O₃ composites // *J. of Nucl. Mater.* 2017. Vol. 490. P. 272–278.

13. Xiao F., Miao Q., Wei S., Barriere T., Cheng G., Zuo S., Xu L. Uniform nanosized oxide particles dispersion strengthened tungsten alloy fabricated involving hydrothermal method and hot isostatic pressing // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 824. Art. 153894.
14. Veleva L., Schaeublin R., Battabyal M., Plociski T., Baluc N. Investigation of microstructure and mechanical properties of $W-Y$ and $W-Y_2O_3$ materials fabricated by powder metallurgy method // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2015. Vol. 50. P. 210–216.
15. Heo Youn Ji, Lee Eui Seon, Kim Jeong Hyun, Lee Young-In, Jeong Young-Keun, Oh Sung-Tag. Synthesis and Characterization of W Composite Powder with $La_2O_3-Y_2O_3$ Nano-dispersoids by Ultrasonic Spray Pyrolysis // *Archives of Metallurgy and Materials.* 2022. Vol. 67 (4). P. 1507–1510. doi: 10.24425/amm.2022.141083
16. Hu W., Dong Z., Yu L., Ma Z., Liu Y. Synthesis of $W-Y_2O_3$ alloys by freeze-drying and subsequent low temperature sintering // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 36. P. 84–90.
17. Dong Z., Liu N., Ma Z., Liu C., Guo Q., Yamauchi Y., Alamri H.R., Alothman Z.A., Hossain M.S.A., Liu Y. Synthesis of nanosized composite powders via a wet chemical process for sintering high performance $W-Y_2O_3$ alloy // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 69. P. 266–272.
18. Antolak-Dudka A., Oleszak D., Zielinski R., Kulik T. $W-Y_2O_3$ composites obtained by mechanical alloying and sintering // *Advanced Powder Technology.* 2021. Vol. 32 (2). P. 390–397.
19. Wahlberg S. et al. Fabrication of nanostructured $W-Y_2O_3$ materials by chemical methods // *Journal of Materials Chemistry.* 2012. Vol. 22. P. 12622–12628.
20. Kim J.H., Ji M., Choi W.Ju., Byun J., Lee Y.In. Effect of Y_2O_3 nanoparticles on enhancing microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthened W alloy // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2024. Vol. 119. Art. 106534.
21. Hu W., Dong Z., Ma Z., Liu Y. Microstructure refinement in $W-Y_2O_3$ alloys via an improved hydrothermal synthesis method and low temperature sintering // *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 659–666.
22. Zhao S., Lv Y., Zhang Z., Fan J. Synthesis and Characterization of $W-Y_2O_3$ Composites with Core-Shell Structure Via Wet Chemical Method in an Acidic Solution // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2024. Vol. 122. Art. 106729.
23. Liu N., Dong Z., Ma Z., Yu L., Li C., Liu C., Guo Q., Liu Y. Eliminating bimodal structures of $W-Y_2O_3$ composite nanopowders synthesized by wet chemical method via controlling reaction conditions // *J. Alloy. Compd.* 2019. Vol. 774. P. 122–128.
24. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Альмов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы : классификация, особенности свойств, применение и технологии получения : учеб. пособие. М. : Междунар. ун-т природы, о-ва и человека «Дубна», фил. «Угреша», 2007. 125 с.
25. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. Nanopowders Production and Micron-Sized Powders Spheroidization in DC Plasma Reactors // *Powder Technology.* IntechOpen, 2018. Ch. 1. P. 4–20.
26. Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Дорофеев А.А., Калашников Ю.П., Синайский М.А., Завертяев И.Д. Сфероидизация нанопорошковых микрограмм W вольфрама в термической плазме электродугового разряда // Перспективные материалы. 2023. № 12. С. 71–82.
27. Samokhin A., Alekseev N., Dorochev A., Fadeev A., Sinaiskiy M. Production of Spheroidized Micropowders of $W-Ni-Fe$ Pseudo-Alloy Using Plasma Technology // *Metals.* 2024. Vol. 14 (9). Art. 1043. doi: 10.3390/met14091043
28. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Dorochev A.A., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Zavertiaev I.D., Grigoriev Y.V. Preparation of a spheroidized $W-Cu$ pseudo-alloy micropowder with a sub-micrometer particle structure using plasma technology // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (TNMSC).* 2024. Vol. 34. P. 592–603. doi: 10.1016/S1003-6326(23)66420-9

29. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Astashov A.G., Dorofeev A.A., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Kalashnikov Y.P. Preparation of W-C-Co composite micropowder with spherical shaped particles using plasma technologies // Materials. 2021. Vol. 14 (15). Art. 4258.
30. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Sigalaev S.K. Alloying effects and composition inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: A case study of the W–Ni–Fe ternary system // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 750. P. 265–275.
31. Пат. РФ № 2311225. МПК B 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков / Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. 27.11.2007.
32. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. 2006. № 40 (2). С. 120–125.
33. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М. : Геоинформмарк, 2000. 296 с.

References

1. Wang S., Luo L., Zhao M., Zhu X., Wu Y., Luo G. Current status and development trend of toughening technology of tungsten-based materials. *Xiyou Jinshu*. 2015. Vol. 39 (8). P. 741–748.
2. Klimova O.G. *Struktura i svoystva spechennykh splavov na osnove vol'frama, poluchennykh s ispol'zovaniem nanorazmernykh poroshkov* [The structure and properties of sintered tungsten-based alloys obtained using nanoscale powders]: dis. kand. tekhn. nauk: 05.16.04 / Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy politekhnicheskiy universitet. Sankt-Peterburg, 2011. 150 p.
3. Fang Z.Z., Ren C., Simmons M., Sun P. The effect of Ni doping on the mechanical behavior of tungsten. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2020. Vol. 92. Art. 105281.
4. Sokol I.V., Sundukov A.M. *Sposob polucheniya kompozitsionnogo materiala na osnove psevdosplava vol'fram-med'* [Method for producing a composite material based on tungsten-copper pseud alloy]: pat. RU 2043861 C1 Ros. Federatsiya. №2043861; zayavl. 20.09.1995.
5. Veleva L. *Contribution to the Production and Characterization of W-Y, W-Y₂O₃ and W-TiC Materials for Fusion Reactors* : PhD thesis work No. 4995. Suisse, 2011. doi: 10.5075/EPFL-THESIS-4995
6. Howard L., Parker G.D., Yu Xiao-Ying. Progress and challenges of additive manufacturing of tungsten and alloys as plasma-facing materials. *Materials*. 2024. Vol. 17. Art. 2104.
7. You J.H., Mazzone G., Visca E., Greuner H., Fursdon M., Addab Y., Bachmann C., Barrett T., Bonavolontà U., Böswirth B. et al. Divertor of the European DEMO: Engineering and technologies for power exhaust. *Fusion Eng. Des.* 2022. Vol. 175. Art. 113010.
8. Ilyushchenko A.F., Batyrbekov E.G., Baklanov V.V., Savich V.V., Konyayev E.T., Letsko A.I., Miniyazov A.Zh., Kuznechik O.O. Perspektivnye ispol'zovaniya poroshkovykh materialov na osnove vol'frama i titana dlya izgotovleniya zashchity pervoy stenki i divertora termoyadernogo reaktora [Prospects for the use of powder materials based on tungsten and titanium for the manufacture of protection of the first wall and divertor of a thermonuclear reactor] // *Poroshkovaya metallurgiya: Respublikanskiy mezhvedomstvennyy sbornik nauchnykh trudov* [Powder metallurgy: Republican interdepartmental collection of scientific papers]. Minsk, 2023. P. 23-41.
9. Golubeva A.V., Cherkez D.I. Nakopleniye vodoroda v razrabotannykh dlya termoyadernykh ustanovok splavakh vol'frama [Hydrogen accumulation in tungsten alloys developed for thermonuclear installations] // *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki (Termoyadernyy sintez)* [Questions of atomic science and technology (Thermonuclear fusion)]. 2018. Vol. 41, No. 4. P. 26-37.
10. Jenuš P., Abram A., Novak S., Kelemen M., Pečovník M., Schwarz-Selinger T., Markelj S. Deuterium retention in tungsten, tungsten carbide and tungsten-ditungsten carbide composites. *Journal of Nuclear Materials*. 2023. Vol. 581. Art. 154455.
11. Qin M., Yang J., Chen Z., Chen P., Zhao S., Cheng J., Cao P., Jia B., Chen G., Zhang L., Qu X. Preparation of intragranular-oxide-strengthened ultrafine-grained tungsten via low-temperature pressureless sintering. *Mater. Sci. Eng. A*. 2020. Vol. 774. Art. 138878.

12. Lin J.-S., Luo L.-M., Xu Q., Zhan X. et al. Microstructure and deuterium retention after ion irradiation of $W-Lu_2O_3$ composites. *J. of Nucl. Mater.* 2017. Vol. 490. P. 272–278.
13. Xiao F., Miao Q., Wei S., Barriere T., Cheng G., Zuo S., Xu L. Uniform nanosized oxide particles dispersion strengthened tungsten alloy fabricated involving hydrothermal method and hot isostatic pressing. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 824. Art. 153894.
14. Veleva L., Schaeublin R., Battabyal M., Plociski T., Baluc N. Investigation of microstructure and mechanical properties of $W-Y$ and $W-Y_2O_3$ materials fabricated by powder metallurgy method. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2015. Vol. 50. P. 210–216.
15. Heo Youn Ji, Lee Eui Seon, Kim Jeong Hyun, Lee Young-In, Jeong Young-Keun, Oh Sung-Tag. Synthesis and Characterization of W Composite Powder with $La_2O_3-Y_2O_3$ Nano-dispersoids by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Archives of Metallurgy and Materials.* 2022. Vol. 67 (4). P. 1507–1510. doi: 10.24425/amm.2022.141083
16. Hu W., Dong Z., Yu L., Ma Z., Liu Y. Synthesis of $W-Y_2O_3$ alloys by freeze-drying and subsequent low temperature sintering. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 36. P. 84–90.
17. Dong Z., Liu N., Ma Z., Liu C., Guo Q., Yamauchi Y., Alamri H.R., Alothman Z.A., Hossain M.S.A., Liu Y. Synthesis of nanosized composite powders via a wet chemical process for sintering high performance $W-Y_2O_3$ alloy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2017. Vol. 69. P. 266–272.
18. Antolak-Dudka A., Oleszak D., Zielinski R., Kulik T. $W-Y_2O_3$ composites obtained by mechanical alloying and sintering. *Advanced Powder Technology.* 2021. Vol. 32 (2). P. 390–397.
19. Wahlberg S. et al. Fabrication of nanostructured $W-Y_2O_3$ materials by chemical methods. *Journal of Materials Chemistry.* 2012. Vol. 22. P. 12622–12628.
20. Kim J.H., Ji M., Choi W.Ju., Byun J., Lee Y.In. Effect of Y_2O_3 nanoparticles on enhancing microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthened W alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2024. Vol. 119. Art. 106534.
21. Hu W., Dong Z., Ma Z., Liu Y. Microstructure refinement in $W-Y_2O_3$ alloys via an improved hydrothermal synthesis method and low temperature sintering. *Inorg. Chem. Front.* 2020. Vol. 7. P. 659–666.
22. Zhao S., Lv Y., Zhang Z., Fan J. Synthesis and Characterization of $W-Y_2O_3$ Composites with Core-Shell Structure Via Wet Chemical Method in an Acidic Solution. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* 2024. Vol. 122. Art. 106729.
23. Liu N., Dong Z., Ma Z., Yu L., Li C., Liu C., Guo Q., Liu Y. Eliminating bimodal structures of $W-Y_2O_3$ composite nanopowders synthesized by wet chemical method via controlling reaction conditions. *J. Alloy. Compd.* 2019. Vol. 774. P. 122–128.
24. Baloyan B. M., Kolmakov A. G., Alymov M. I., Krotov A. M. *Nanomaterialy: klassifikatsiya, osobennosti svoystv, primenie i tekhnologii polucheniya* [Nanomaterials: Classification, Properties, Applications, and Production Technologies]: uchebnoe posobie. Moscow: Mezhdunarodnyy universitet prirody, obshchestva i cheloveka «Dubna», filial «Ugresha», 2007. 125 p.
25. Samokhin A., Alekseev N., Sinayskiy M., Astashov A., Kirpichev D., Fadeev A., Tsvetkov Y., Kolesnikov A. Nanopowders Production and Micron-Sized Powders Spheroidization in DC Plasma Reactors. *Powder Technology.* IntechOpen, 2018. Ch. 1. P. 4–20.
26. Samokhin A. V., Fadeev A. A., Alekseev N. V., Dorofeev A. A., Kalashnikov Yu. P., Sinayskiy M. A., Zavertyaev I. D. Sferoidizatsiya nanoporoshkovykh mikrogranul vol'frama v termicheskoy plazme elektrodugovogo razryada [Spheroidization of Tungsten Nanopowder Microgranules in Thermal Plasma of Electric Arc Discharge] // *Perspektivnye materialy* [Prospective Materials]. 2023. No. 12. P. 71–82.
27. Samokhin A., Alekseev N., Dorofeev A., Fadeev A., Sinaiskiy M. Production of Spheroidized Micropowders of $W-Ni-Fe$ Pseudo-Alloy Using Plasma Technology. *Metals.* 2024. Vol. 14 (9). Art. 1043. doi: 10.3390/met14091043
28. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Dorofeev A.A., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Zavertiaev I.D., Grigoriev Y.V. Preparation of a spheroidized $W-Cu$ pseudo-alloy micropowder with a sub-

micrometer particle structure using plasma technology. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (TNMSC)*. 2024. Vol. 34. P. 592–603. doi: 10.1016/S1003-6326(23)66420-9

29. Samokhin A.V., Alekseev N.V., Astashov A.G., Dorofeev A.A., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Kalashnikov Y.P. Preparation of W-C-Co composite micropowder with spherical shaped particles using plasma technologies. *Materials*. 2021. Vol. 14 (15). Art. 4258.

30. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sinayskiy M.A., Sigalaev S.K. Alloying effects and composition inhomogeneity of plasma-created multimetallic nanopowders: A case study of the W–Ni–Fe ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 750. P. 265–275.

31. Pat. No. 2311225, Russian Federation, IPC B01J19/00. *Plazmennaya ustanova dlya polucheniya nanoporoshkov* [Plasma installation for nanopowder production] / Alekseev N. V., Samokhin A. V., Tsvetkov Yu. V.; applicant and patent holder: Institute of Electrophysics and Electric Power Engineering of the Russian Academy of Sciences. Application No. 2006115413/15; filed 04.05.2006; published 27.11.2007, Bulletin No. 33. 6 p.

32. Samokhin A. V., Alekseev N. V., Tsvetkov Yu. V. *Plazmokhimicheskie protsessy sozdaniya nanodispersnykh poroshkovykh materialov* [Plasma-Chemical Processes for the Creation of Nanodispersed Powder Materials] // *Khimiya vysokikh energiy* [High Energy Chemistry]. 2006. No. 40 (2). P. 120–125.

33. Pushcharovskiy D. Yu. *Rentgenografiya mineralov* [X-Ray Diffraction of Minerals]. Moscow: Geoinformmark, 2000. 296 p.

Сведения об авторах:

Самохин Андрей Владимирович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: samokhin@imet.ac.ru; Scopus Author ID 7005200081; ResearcherID L-8328-2013; ORCID 0000-0002-1708-5501.

Алексеев Николай Васильевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: nvalexeev@yandex.ru; Scopus Author ID 57197595257; ResearcherID M-1438-2013, ORCID 0000-0003-2499-9229.

Синайский Михаил Александрович – научный сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: ms18@mail.ru; Scopus Author ID 56901263200; ResearcherID W-2469-2019; ORCID (0000-0003-2499-9229).

Фадеев Андрей Андреевич – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: afadeev@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57191970491; ResearcherID A-6273-2014; ORCID (0000-0003-2147-1787).

Дорофеев Алексей Андреевич – младший научный сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: adorofeev@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57222373498; ResearcherID KOC-6589-2024; ORCID 0000-0003-0624-6944.

Калашников Юlian Павлович – младший научный сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: ulian1996@inbox.ru

Терентьев Александр Владимирович – младший научный сотрудник лаборатории плазменных процессов в металлургии и обработке материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail:

aterentev@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57205612529; ResearcherID HMD-4144-2023; ORCID 0000-0002-7591-9973.

Андреева Надежда Александровна – научный сотрудник аналитической лаборатории Института metallurgии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (Москва, Россия). E-mail: nandreeva@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57196495509; ORCID 0000-0003-2237-1956.

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

Information about the authors:

Samokhin Andrey V. – PhD, Head of Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: samokhin@imet.ac.ru; Scopus Author ID 7005200081; ResearcherID L-8328-2013; ORCID 0000-0002-1708-5501.

Alekseev Nikolay V. – PhD, Leading Researcher at Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: nvaleelev@yandex.ru; Scopus Author ID 57197595257; ResearcherID M-1438-2013; ORCID 0000-0003-2499-9229.

Sinayskiy Mikhail A. – Researcher at Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: ms18@mail.ru; Scopus Author ID 56901263200; ResearcherID W-2469-2019; ORCID 0000-0003-2499-9229.

Fadeev Andrey A. – PhD, Researcher at Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: afadeev@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57191970491; ResearcherID A-6273-2014; ORCID 0000-0003-2147-1787.

Dorofeev Alexey A. – Junior Researcher at Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: adorofeev@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57222373498; ResearcherID KOC-6589-2024; ORCID 0000-0003-0624-6944.

Kalashnikov Yulian P. – Junior Researcher at Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: ulian1996@inbox.ru

Terentev Alexander V. – Junior Researcher at Laboratory of Plasma Processes in Metallurgy and Material Treatment of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: aterentev@imet.ac.ru; Scopus Author ID (57205612529; ResearcherID (HMD-4144-2023; ORCID (0000-0002-7591-9973.

Andreeva Nadezhda A. – Researcher at Analytical Laboratory of the A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science of Russian Academy of Science (Moscow, Russian Federation). E-mail: nandreeva@imet.ac.ru; Scopus Author ID 57196495509; ORCID 0000-0003-2237-1956.

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

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 05.09.2025; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 05.09.2025; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья
УДК 669.793
doi: 10.17223/24135542/39/3

Сорбционная переработка скандийсодержащего раствора уранового производства слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами

**Алексей Викторович Татарников¹, Софья Иннокентьевна Андреева²,
Алексей Александрович Соловьев³, Евгений Юрьевич Мешков⁴,
Ирина Дмитриевна Трошкina⁵, Антон Сергеевич Лавров⁶**

^{1, 2, 3, 4}АО «ВНИПИпромтехнологии», Москва, Россия

*⁵Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

⁶АО «Далур», Уксянское, Россия

¹Tatarnikov.A.V@vnipipt.ru

²Andreeva.S.I@vnipipt.ru

³Solovev.A.A@vnipipt.ru

⁴Meshkov.E.J@vnipipt.ru

⁵troshkina.i.d@muctr.ru

⁶AnSeLavrov@rosatom.ru

Статья подготовлена в рамках VII Международного симпозиума по материалам и технологиям здравоохранения, энерго- и биобезопасности, рациональному природопользованию. Южно-Сахалинск, Россия, 25–28 августа 2025 г.

Аннотация. Растворы скважинного подземного выщелачивания урана в настоящее время рассматриваются как перспективный источник извлечения не только урана, но и редких, а также редкоземельных элементов, имеющих высокую ценность в различных отраслях промышленности – от авиакосмической до электронной. Однако низкие концентрации целевых компонентов в таких растворах в сочетании с наличием значительного количества сопутствующих и конкурирующих примесей создают серьезные технологические трудности при их селективном извлечении и последующем получении соединений требуемой степени чистоты.

В представленной работе обоснована возможность эффективного выделения скандия из фтористоводородных растворов, образующихся на участке попутной добычи скандия АО «Далур», с применением технологии вторичной сорбции на слабоосновном анионите, содержащем в своей структуре первичные аминогруппы. Установлено, что при концентрации фторид-ионов порядка 2 М полная динамическая обменная емкость анионита по скандию достигает 49,7 г/дм³, что свидетельствует о высокой селективности материала по отношению к целевому элементу.

В работе описан комплекс научно-исследовательских работ, направленных на получение кондиционных соединений скандия – оксида и трифторида скандия – из карбонатсодержащего элюата, образующегося после десорбции металла из фазы насыщенного анионита. Рассмотрено два подхода: прямое кислотное осаждение для получения трифторида скандия, а также щелочное осаждение с образованием

оксигидроксида скандия, пригодного для дальнейшего оксалатного переосаждения с целью получения кондиционного оксида скандия.

Использование разработанной технологии позволяет исключить часть промежуточных осадительных операций и этапов конверсии, характерных для традиционных схем, что снижает суммарные потери целевого металла и повышает эффективность переработки. По расчетным данным, сквозная степень извлечения скандия в готовый продукт достигает не менее 95%, что более чем на 30% превосходит показатели, реализуемые в действующей на предприятии технологии. Кроме того, предложенный метод технологически совместим с существующими производственными линиями, что упрощает его промышленное внедрение и минимизирует капитальные затраты на модернизацию оборудования.

Ключевые слова: скандий, слабоосновный анионит, сорбция, селективность, концентрирование

Для цитирования: Татарников А.В., Андреева С.И., Соловьев А.А., Мешков Е.Ю., Трошкина И.Д., Лавров А.С. Сорбционная переработка скандийсодержащего раствора уранового производства слабоосновным анионитом с первичными аминогруппами // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 42–56. doi: 10.17223/24135542/39/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/3

Sorption processing of scandium-containing uranium production solution with a weak base anionite with primary amino groups

**Alexey V. Tatarnikov¹, Sofia I. Andreeva², Alexey A. Soloviev³,
Evgeny Yu. Meshkov⁴, Irina D. Troshkina⁵, Anton S. Lavrov⁶**

^{1, 2, 3, 4} JSC “Design-Prospecting and Scientific Research Institute of Industrial Technologies”,
Moscow, Russian Federation

⁵ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation
⁶ JSC “Dalur”, Uksyanskoe, Russian Federation

¹ Tatarnikov.A.V@vnipipt.ru

² Andreeva.S.I@vnipipt.ru

³ Soloviev.A.A@vnipipt.ru

⁴ Meshkov.E.J@vnipipt.ru

⁵ troshkina.i.d@muctr.ru

⁶ AnSeLavrov@rosatom.ru

Abstract. Solutions for underground uranium leaching are currently considered a promising source for recovering not only uranium, but also rare and rare earth elements that are highly valuable in various industries, from aerospace to electronics. However, the low concentrations of target components in such solutions, combined with the presence of a significant amount of associated and competing impurities, create serious technological difficulties in their selective extraction and subsequent production of compounds of the required degree of purity.

This paper substantiates the possibility of effective recovery of scandium from hydrofluoric acid solutions formed at the Dalur JSC scandium by-product extraction

site using secondary sorption technology on a weakly basic anion exchanger containing primary amino groups in its structure. It has been established that at a fluoride ion concentration of about 2 M, the total dynamic exchange capacity of the anionite for scandium reaches 49.7 g/dm³, which indicates the high selectivity of the material with respect to the target element.

The paper describes a complex of research works aimed at obtaining commercial-grade scandium compounds – scandium oxide and scandium trifluoride – from a carbonate-containing eluate formed after desorption of the metal from the saturated anionite phase. Two approaches are considered: direct acid precipitation to obtain scandium trifluoride, and alkaline precipitation with the formation of scandium oxihydroxide, suitable for further oxalate precipitation to obtain commercial-grade scandium oxide.

The use of the developed technology makes it possible to eliminate some of the intermediate precipitation operations and conversion stages characteristic of traditional schemes, which reduces the total losses of the target metal and increases the efficiency of processing. According to calculations, the overall recovery rate of scandium in the finished product reaches at least 95%, which is more than 30% higher than the rates achieved by the technology currently in use at the enterprise. In addition, the proposed method is technologically compatible with existing production lines, which simplifies its industrial implementation and minimises capital costs for equipment modernisation.

Keywords: scandium, weak base anion exchanger, sorption, selectivity, concentration

For citation: Tatarnikov, A.V., Andreeva, S.I., Soloviev, A.A., Meshkov, E.Yu., Troshkina I.D., Lavrov A.S. Sorption processing of scandium-containing uranium production solution with a weak base anionite with primary amino groups. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 42–56. doi: 10.17223/24135542/39/3

Введение

Использование скандия в качестве легирующей добавки алюминиевых, никелевых и других сплавов для повышения механических свойств лигатуры и сплавов нашло широкое применение в авиационной и ракетной промышленности, судостроении и реакторостроении [1, 2].

Мировое производство скандия реализуется его попутным извлечением при добыче и производстве таких металлов, как алюминий, титан, уран, поскольку скандий не имеет собственных минеральных источников, пригодных для промышленной разработки [3–5]. Наиболее перспективными источниками скандия могут быть красные шламы глиноземного производства, кеки вольфрамового производства, отработанные расплавы титановых хлораторов, маточные растворы отработки урановых месторождений и др. [6–8].

Помимо присутствия редкоземельных металлов в возвратных растворах (ВР), образующихся после процесса сорбционного извлечения урана из продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания (СПВ), фиксируется наличие скандия в небольших количествах – от долей миллиграмма до миллиграмм на литр. Несмотря на столь низкие концентрации, этот элемент представляет значительную ценность как сырье для различных высокотехнологичных отраслей. Поэтому возможность извлечения скандия из данного типа вторичных источников на протяжении длительного времени вызывает устойчивый интерес исследователей [6–11].

Ранее в ряде работ предпринимались попытки сорбционного извлечения скандия из ВР с применением различных типов ионообменных материалов, в частности фосфорсодержащих ионитов [12–16].

В настоящее же время на предприятии АО «Далур» на Далматовском урановом месторождении для селективного извлечения скандия из ВР подземного выщелачивания применяется сорбционная технология, основанная на использовании твердого экстрагента (ТВЭКС). Данный сорбционный материал представляет собой пористый сополимер стирола и дивинилбензола, в структуру которого внедрен жидкий экстрагент – ди-(2-этилгексил)fosфорная кислота (Д2ЭГФК), модифицированная три-н-октилфосфиноксидом и трибутилфосфатом. В качестве разбавляющей среды в составе экстрагента используется изододекан, обеспечивающий оптимальные условия для удержания и селективного извлечения целевого металла [17, 18].

После насыщения твердого экстрагента скандием его десорбция проводится обработкой фтористоводородной кислотой. Последующие этапы выделения скандия из полученных фтористоводородных элюатов реализуются посредством многоступенчатых осадительных операций, конверсии и экстракции. Однако многостадийность процесса и сопутствующие потери на каждом этапе приводят к заметному снижению степени извлечения металла, что является одним из основных технологических ограничений реализуемого метода и требует дальнейшей оптимизации.

В рамках представленной работы был проведен комплексный цикл лабораторных исследований, посвященных извлечению скандия из фтористоводородного элюата, образующегося после десорбции ТВЭКС на участке по-путной добычи скандия на урановом производстве АО «Далур». Основная цель проведенных экспериментов заключалась в разработке технологического подхода, позволяющего получать кондиционные формы соединений скандия – оксид или трифторид – с минимизацией числа стадий осаждения.

Методы измерений

Для анализа на содержание сорбированных металлов иониты растворяли известным в аналитической химии методом «мокрого сжигания» – совместным действием концентрированной серной кислоты и окислителя при повышенной температуре.

Металлы в полученном растворе, как и в исходных растворах, анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Varian Vista-Pro.

Определенное массовое содержание элемента в анионитах пересчитывали в единицах объемной емкости набухшего в рабочей среде анионита, для чего использовали ранее определенный коэффициент набухания ионита ($K_{уд}$), рассчитанный по формуле

$$K_{уд} = V_{наб} / m_{сух}$$

где $V_{наб}$ – объем набухшего в рабочей среде анионита, $m_{сух}$ – масса набухшего в рабочей среде анионита в сухом состоянии.

Результаты экспериментальной части

Сорбционное извлечение скандия из фтористоводородного раствора

Работу по сорбционному извлечению скандия из фтористоводородных растворов проводили в динамических условиях и использовали слабоосновные аниониты с первичными (Sunresin CT20, Purolite A110), вторичными (Purolite A170), третичными аминогруппами (Purolite A100) и полиаминные слабоосновные аниониты (Россион 25, Purolite S984), содержащие в своем составе смесь вышеперечисленных аминогрупп.

Через ионообменные колонки с анионитами пропускали реальные фторидные растворы скандия, в качестве которых использовали производственные десорбаты от десорбции на АО «Далур» насыщенного скандием ТВЭКС. Содержание скандия в растворе в различных опытах составляло 480–520 мг/дм³ при концентрации фторид-иона 2–4,5 М. Скорость подачи раствора во всех опытах была постоянной и составляла 1,6 объемов раствора на 1 колоночный объем анионита в час (1,6 к.о./ч). Растворы пропускали в нижнюю часть сорбционной колонки до выравнивания содержания скандия в исходном растворе и растворе после сорбции. После этого аниониты промывали водой, выгружали из колонок и анализировали на содержание скандия, определяя полную динамическую емкость анионита по скандию (ПДОЕ). Динамическую емкость анионита до проскака (ДОЕДП) скандия в маточник сорбции на уровне 1–3 мг/дм³ определяли по расчету из баланса сорбции по растворам. Результаты проведенного опыта отражены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость емкости анионитов по скандию от основности сорбента при сорбции скандия из фторидных растворов

Анионит	Ионообменная группа	Содержание F [−] в растворе, М	ДОЕДП по скандию, г/дм ³	ПДОЕ по скандию, г/дм ³
Purolite A100	Третичные аминогруппы	2,0	0,54	0,83
Purolite A170	Вторичный аминогруппы	3,5	1,57	3,25
Россион 25	Полиаминный – первичные, вторичные и третичные аминогруппы	3,5	8,08	22,25
Purolite S984	Полиаминный – первичные, вторичные и третичные аминогруппы	3,5	10,09	25,00
Sunresin CT20	Первичные аминогруппы	2,0	31,30	49,70
Purolite A110	Первичные аминогруппы	3,5	20,90	41,00
Sunresin CT20	Первичные аминогруппы	4,5	12,80	35,10

Результаты исследований показали, что аниониты, в составе которых присутствуют исключительно первичные аминогруппы, обладают значительно более высокими емкостными показателями по отношению к скандию. При этом значения ПДОЕ и ДОЕДП для остальных типов слабоосновных анионитов оказываются почти на порядок ниже.

Полиаминные аниониты также имеют сравнительно высокую ПДОЕ и ДОЕДП по скандию, поскольку содержат значительное количество первичных аминогрупп.

Для проведения последующих лабораторных исследований по извлечению скандия из фазы насыщенного ионита использовался анионит Sunresin CT20, поскольку он является более доступным аналогом Великобританского анионита Purolite A110 и при этом имеет примерно такую же полную обменную емкость.

Промывка насыщенного анионита

При проведении лабораторных исследований использовали анионит, который был предварительно насыщен в динамических условиях, аналогичных ранее описанному опыту по насыщению слабоосновных анионитов. В три однотипные сорбционные колонки загружали насыщенный скандием анионит, который содержал (г/дм³): 35,1 Sc; 0,749 U; 2,687 Fe; 5,859 Ti; 6,872 Mo; 1,718 Al; или 17,885 по сумме примесных элементов.

Через заполненные сорбционные колонки пропускали растворы серной кислоты концентрацией 1, 2, 6 и 8 н. со скоростью 1 объем раствора на объем анионита в час (1 к.о./ч) при подаче раствора в нижнюю часть сорбционной колонки. Всего пропускали 6 объемов раствора на один объем анионита, после чего аниониты из колонок выгружали и определяли в них содержание скандия и примесей. Рассчитывали потери скандия с промывными растворами и остаточное содержание примесей в анионитах в процентах от исходного содержания в насыщенном анионите, результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние концентрации серной кислоты в промывном растворе на эффективность отмычки насыщенного анионита от примесей и величину потерь скандия

Концентрация серной кислоты в промывном растворе, н.	Потери Sc с промывным раствором, %	Остаточное содержание примесей в анионите, % от исходного
1	Осадок гидратов в слое анионита	
2	1,91	8,33
6	2,37	8,12
8	1,89	11,4

Анализ полученных результатов показывает, что степень очистки анионита от примесных компонентов и уровень потерь скандия практически не зависят от концентрации серной кислоты в промывочном растворе. Минимально

допустимое значение концентрации серной кислоты определяется растворимостью примесей и ограничивается риском образования их гидратных форм в объеме анионита. Верхний предел концентрации обусловлен необходимостью рационального расходования кислоты и предотвращения ее избыточного использования.

Аналогичным способом исследовалась возможность промывки насыщенного анионита азотнокислым раствором. Повышение концентрации азотной кислоты в промывном растворе выше 4 н. не дает заметного улучшения степени удаления примесных элементов. Согласно данным, представленным на рис. 3, для достижения удовлетворительной очистки анионита от примесей достаточно подать от 3 до 6 удельных объемов промывочного раствора. Дальнейшее увеличение расхода промывочного реагента приводит лишь к лишнему потреблению кислоты без ощутимого положительного эффекта.

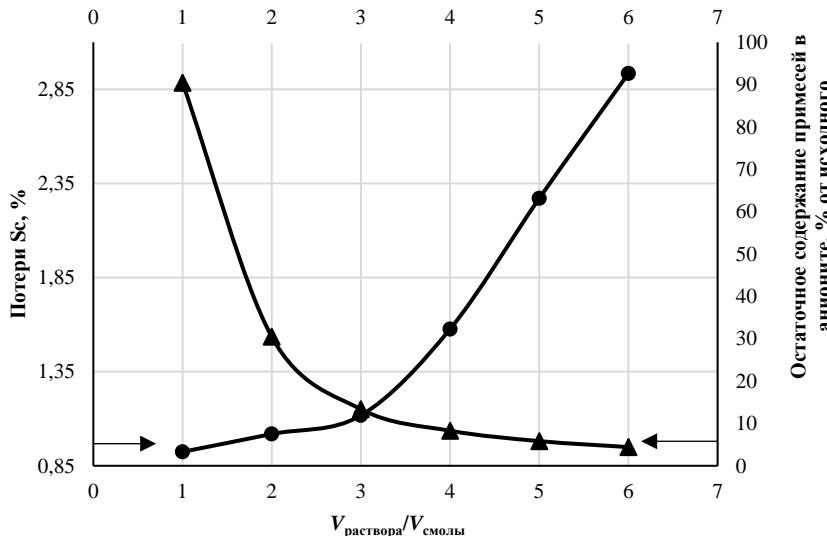


Рис. 1. Влияние соотношения объемов промывного раствора (4 н. HNO_3) и насыщенного анионита на эффективность отмывки насыщенного анионита от примесей и величину потерь скандия на операции

Применение азотнокислого раствора в качестве промывочного реагента для насыщенного анионита позволяет достичь максимальной степени удаления примесных ионов, накопившихся в процессе сорбции, при этом практически не вызывая вымывания целевого металла из матрицы сорбента. Высокая эффективность промывки анионита раствором азотной кислоты обусловлена тем, что нитрат-ионы проявляют более высокое сродство к ионообменным группам сорбента по сравнению с анионами примесей. При этом конкурирование нитрат-ионов с ионами скандия выражено слабо, что и предотвращает значительные потери целевого металла.

**Десорбция скандия из фазы насыщенного анионита
карбонатсодержащими растворами**

Насыщенный скандием и промытый кислотой анионит загружали в четыре однотипные сорбционные колонки. Анионит содержал 32,1 г/дм³ Sc. Через заполненные сорбционные колонки пропускали десорбирующй раствор (ДР) карбоната аммония концентрацией 100, 150, 200 и 300 г/дм³ со скоростью 1 к.о./ч. Всего пропускали 8 объемов десорбирующего раствора на один объем анионита. Каждый объем выходящего из колонки десорбата анализировали на содержание скандия. После этого аниониты из колонок выгружали и определяли в них содержание скандия. Рассчитывали степень извлечения скандия из насыщенного анионита в десорбат после каждого пропущенного удельного объема раствора. Остаточное содержание скандия во всех образцах анионитов после десорбции составляло 3–4 мг/дм³.

По полученным данным, представленным в табл. 3 можно видеть, что при концентрации карбоната аммония в десорбирующем растворе 100 г/дм³ в первых двух фракциях наблюдалось выпадение осадка. Это означает, что свободного карбоната аммония, остающегося в десорбате, не хватает для достаточной растворимости карбонатного комплекса скандия. Проведение процесса десорбции в указанных условиях представляет определенные трудности. Установлено, что при концентрации карбоната аммония от 150 г/дм³ и выше извлечение скандия из анионита происходит с одинаково высокой эффективностью. Дальнейшее повышение содержания карбоната аммония в десорбционном растворе свыше 200 г/дм³ нецелесообразно, так как это лишь приводит к избыточному расходу реагента. Более того, при последующем осаждении фторида скандия из десорбата возрастает потребность в дополнительном количестве кислоты для нейтрализации раствора, что увеличивает затраты на реагенты.

Таблица 3

Влияние концентрации раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и отношения объемов десорбирующего раствора (ДР) к сорбенту на эффективность извлечения скандия из анионита раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

$V_{\text{ДР}}/V_{\text{сорбента}}$	Степень десорбции Sc из анионита, %, при содержании карбоната аммония в десорбирующем растворе, г/дм ³			
	100	150	200	300
1	27,89 (осадок)	25,21	32,20	37,83
2	65,45 (осадок)	80,70	88,40	92,78
3	94,78	98,90	99,48	99,84
4	99,51	99,94	99,97	99,98
5	99,95	99,98	99,99	100,00
6	99,98	99,99	100,00	100,00
7	99,99	100,00	100,00	100,00
8	100	100	100	100

Следует подчеркнуть, что для достижения эффективной десорбции скандия из анионита при установленном диапазоне концентраций карбоната аммония

достаточно пропустить через колонну 3–4 объема десорбирующего раствора на один объем сорбента. Увеличение же объемного количества десорбирующего раствора приведет лишь к разбавлению десорбата по содержанию скандия и росту расхода реагентов, не обеспечивая при этом дополнительного положительного результата.

Аналогичным методом через заполненные сорбционные колонки пропускали растворы карбоната калия концентрацией 200, 250, 300 и 400 г/дм³ со скоростью 1 к.о./ч, рассчитывая степень извлечения скандия из насыщенного анионита в десорбат после каждого пропущенного удельного объема раствора (табл. 4).

Таблица 4

Влияние концентрации раствора K_2CO_3 и отношения объемов десорбирующего раствора к аниониту на эффективность извлечения скандия из анионита раствором K_2CO_3

V_{dp}/V_i	Степень десорбции Sc из анионита, %, при содержании карбоната калия в десорбирующем растворе, г/дм ³			
	200	250	300	400
1	0,35	3,21	5,43	27,75
2	1,77	69,71	78,13	73,31
3	14,89	81,24	89,78	84,84
4	34,76	92,43	93,08	92,13
5	59,41	95,15	95,08	96,41
6	81,65	97,57	95,70	99,14
7	92,47	97,71	95,97	99,75
8	96,35	98,14	96,16	99,90

По полученным результатам эксперимента возможно полагать, что при концентрации карбоната калия в десорбирующем растворе на уровне 200 г/дм³ процесс десорбции скандия протекает недостаточно эффективно. Для полного извлечения требуется пропускать через колонну не менее 8 объемов раствора на один объем анионита. При увеличении концентрации карбоната калия до 250 г/дм³ и выше эффективность десорбции стабилизируется, и для извлечения свыше 95% скандия достаточно использовать 5–6 объемов десорбирующего раствора на объем анионита. Таким образом, дальнейшее повышение концентрации карбоната калия свыше 300 г/дм³ и увеличение объема раствора сверх 5–6 объемов становится нецелесообразным, поскольку приводит к разбавлению десорбата по содержанию скандия и излишним затратам реагентов без заметного улучшения результатов.

Осаждение скандия из карбонатсодержащих десорбатов

Из аммонийно-карбонатного десорбата скандия проводили осаждение трифторида скандия путем добавления раствора концентрированной серной кислоты до достижения концентрации 1 н. в образующейся пульпе. Полученную пульпу трифторида скандия фильтровали с помощью вакуумного фильтра, затем промывали водой и сушили при температуре 98–99°C до постоянной массы.

Анализ полученного фторида скандия показал содержание скандия и контрольных примесей, соответствующее требованиям стандартов, например ОК «Русал» (табл. 5).

Таблица 5

Состав полученного образца трифторида скандия и нормативные показатели качественного состава, предъявляемые к коммерчески выпускаемому трифториду скандия

Элементы	Содержание во фториде скандия, %	
	Полученный трифторид скандия (АО «ВНИПИПт»)	Требования (ОК «Русал»)
Sc	39,81	> 35
Fe	0,007	< 0,1
Mg	0,023	< 0,1
Ti	< 0,001	< 0,1
Si	0,025	< 0,1
Zr	< 0,001	< 0,05
Ca	0,008	< 0,5
Th	0,008	—
U	< 0,001	—

Из скандийсодержащего десорбата с концентрацией карбоната калия 300 г/дм³ осуществляли осаждение оксигидроксида скандия путем добавления раствора едкого калия до достижения концентрации NaOH в пульпе 5 г/дм³. Полученную суспензию оксигидроксида фильтровали с использованием вакуумного фильтра, промывали водой и сушили при температуре 98–99°C до постоянной массы. Полученный оксигидроксид скандия анализировали на содержание скандия и лимитируемых примесей (табл. 6).

Таблица 6

Состав полученных образцов оксигидроксида скандия, оксида скандия и нормативные показатели качественного состава, предъявляемые к коммерчески выпускаемому оксиду скандия

Элементы	Содержание, %			
	Полученные образцы АО «ВНИПИПромтехнологии»		Требования к оксиду скандия ТУ 95.148–77	
	ScO(OH) (в пересчете на оксиды)	Sc ₂ O ₃	ОС-99,9	ОС-99,0
Sc ₂ O ₃	99,51	99,97	99,9	99,0
Al ₂ O ₃	0,0368	< 0,001	0,003	0,01
CuO	< 0,0015	< 0,001	0,005	0,01
Fe ₂ O ₃	0,0435	0,003	0,005	0,05
MgO	0,0217	< 0,001	0,003	0,01
MnO ₂	0,00019	< 0,001	0,003	0,01
P ₂ O ₅	0,0055	0,005	0,01	0,02
TiO ₂	0,243	< 0,001	0,005	0,05
SiO ₂	< 0,0026	< 0,001	0,01	0,05
Y ₂ O ₃	0,0153	0,002	0,005	0,05
Yb ₂ O ₃	0,0056	< 0,001	0,005	0,05
ZrO ₂	0,0016	< 0,001	0,005	0,1
CaO	0,080	0,005	0,01	0,05
ThO ₂	0,030	0,007	0,01 (СкО-3 ТУ 48-4-417-87)	

Далее осадок подвергали очистке путем однократного переосаждения в форме оксалата скандия с последующим прокаливанием до оксида скандия согласно отработанной технологии, описание некоторых условий процессов которого наиболее детально отражено в работе [19]. Анализ полученного после прокаливания оксигидроксида также включал определение содержания контролируемых примесей (см. табл. 6).

Согласно данным табл. 6, оксид скандия, полученный после одной стадии очистки оксалатом, соответствует требованиям ТУ 95.148-77 (ОС-99,9).

Заключение и выводы

Наиболее эффективные результаты по сорбции скандия из фтористоводородных десорбатов получены с использованием слабоосновного анионита, содержащего в качестве ионообменных групп первичные аминогруппы. ПДОЕ анионита при содержании фторид-иона во фтористоводородном растворе порядка 2 М составляет порядка 49,7 г/дм³.

На основании экспериментальных результатов установлены оптимальные параметры промывки насыщенного слабоосновного анионита раствором серной или азотной кислоты, а также условия десорбции скандия с использованием растворов карбоната калия и карбоната аммония. Установлена возможность прямого осаждения скандийсодержащих продуктов из полученных карбонатных элюатов.

Результаты проведенных исследований показали, что трифторид скандия, полученный по предложенной схеме, полностью соответствует техническим требованиям, предъявляемым к фториду скандия ОК «Русал», а образующийся при щелочном осаждении оксигидроксид скандия пригоден для дальнейшей переработки методом однократного оксалатного переосаждения. Оксид скандия, выделенный из карбонатного десорбата, отвечает стандартам по содержанию основного вещества и примесей для оксида чистотой 99,9%, необходимой для последующего получения алюмо-скандиевых лигатур и металлического скандия. По результатам проведенных лабораторных работ в Федеральную службу по интеллектуальной собственности подана заявка на изобретение: «Способ переработки скандийсодержащего раствора уранового производства» № 2024118203 от 26.06.2024.

Таким образом, на основании полученных данных предложен новый способ сорбционного извлечения скандия из фтористоводородных скандийсодержащих элюатов участка попутной добычи скандия на урановом производстве АО «Далур». Подобный подход направлен на сокращение потерь целевого металла на промежуточных этапах, что, в свою очередь, обеспечивает повышение степени извлечения скандия в готовый продукт. Расчетное сквозное извлечение скандия из плавиковокислого десорбата как в трифторид скандия, так и в оксигидроксид скандия составляет не менее 95%, что более чем на 30% превышает показатели действующей схемы.

Реализация предложенной схемы также предполагает возможность интеграции процесса в существующую технологическую линию скандиевого

производства без существенной реконструкции оборудования, что повышает ее промышленную применимость.

Список источников

1. Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А. Получение богатых алюминиевых лигатур, содержащих скандий, иттрий, цирконий, для цветной и черной металлургии // Цветные металлы. 2020. № 8. С. 49–55.
2. Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А., Овсянников Б.В. Цикл производства алюмоскандиевой лигатуры и сплавов // Цветные металлы. 2020. № 3. С. 68–73.
3. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М., Яценко С.П. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания // Экология и промышленность России. 2013. № 6. С. 36–38.
4. Costis S., Mueller K., Coudert L., Neculita C.M., Reynier N., Blais J. Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies // Journal of Geochemical Exploration. 2021. Vol. 221. P. 1–14.
5. Weng Z., Mudd G., Haque N., Jowitt S. Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts // Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B). 2013. Vol. 122. P. 83–96.
6. Смышляев В.Ю. О попутной добыче скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания на Далматовском месторождении урана // Горный журнал. 2017. № 8. С. 28–32.
7. Татарников А.В., Михайленко М.А., Мешков Е.Ю., Андреева С.И. Изучение некоторых фосфорсодержащих ионитов применительно к гидрометаллургии редкоземельных металлов // Цветные металлы. 2023. № 6. С. 25–30.
8. Лаверов Н.П., Лисицын А.К., Соловьев И.Н. Урансодержащие полиэлементные экзогенные эпигенетические месторождения: условия образования и источники металлов, извлекаемых методами подземного выщелачивания // Геология рудных месторождений. 2000. № 42. С. 5–24.
9. Тураев С. и др. Распределение и формы нахождения элементов в технологических растворах подземного выщелачивания. Ташкент : Ин-т ядерной физики, 1989. 19 с. (Препринт АН УзССР, Ин-т ядер. физики; Р-3-446).
10. Соловьев А.А., Мешков Е.Ю., Бобыренко Н.А., Парыгин И.А. Определение возможности сорбционного концентрирования скандия и редкоземельных металлов из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана // Цветные металлы. 2018. № 7. С. 6–12.
11. Мешков Е.Ю., Акимова И.Д., Бобыренко Н.А., Соловьев А.А., Клочкова Н.В., Савельев А.А. Разделение скандия и тория при переработке чернового скандиевого концентрата, полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана // Радиохимия. 2020. № 62. С. 440–445.
12. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. № 15. С. 563–570.
13. Altinsel Y. et al. Extraction of Scandium from Lateritic Nickel-Cobalt Ore Leach Solution by Ion Exchange: A Special Study and Literature Review on Previous Works // Light Metals 2018 : Conferences Paper. P. 1545–1553. (The Minerals, Metals & Materials Series).
14. Шокобаев Н.М. Разработка технологий комплексной переработки руд экзогенных месторождений урана с попутным извлечением рения, скандия и редкоземельных металлов : дис. ... PhD. Алматы, 2015.
15. Ouardi Y.E. et al. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – a review // Hydrometallurgy. 2023. Vol. 218. P. 1–20.

16. Shenxu B. et al. Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2017. Vol. 36. P. 100–113.
17. Кондруцкий Д.А., Кириллов Е.В. и др. Твердый экстрагент с высокой динамической обменной емкостью для извлечения скандия и способ его получения : изобретение RU2650410 С1 РФ, 2017.
18. Буньков Г.М. Разработка технологии извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана : дис. канд. техн. наук. Екатеринбург, 2019.
19. Pat. US 10968112 B2. Method for producing high-purity scandium oxide / Tatsuya Higaki, Hiroshi Kobayashi. Filed Jan. 23, 2019. Published Apr. 6, 2021.

References

1. Yatsenko S. P., Skachkov V. M., Pasechnik L. A. Poluchenie bogatykh alyuminievykh ligatur, soderzhashchikh skandiy, ittriy, tsirkoniyya, dlya tsvetnoy i chernoy metallurgii [Obtaining rich aluminum alloys containing scandium, yttrium, zirconium for non-ferrous and ferrous metallurgy] // *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals]. 2020. No. 8. P. 49–55.
2. Yatsenko S. P., Skachkov V. M., Pasechnik L. A., Ovsyannikov B. V. Tsikl proizvodstva alyumoskandievoy ligatury i splavov [Production cycle of aluminum-scandium alloy and alloys] // *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals]. 2020. No. 3. P. 68–73.
3. Pasechnik L. A., Pyagay I. N., Skachkov V. M., Yashchenko S. P. Izvlechenie redkikh elementov iz otval'nogo shlama glinozemnogo proizvodstva s ispol'zovaniem otkhodyashchikh gazov pechey spekaniya [Extraction of rare elements from alumina production tailings using waste gases from sintering furnaces] // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia]. 2013. No. 6. P. 36–38.
4. Costis, S.; Mueller, K.; Coudert, L.; Neculita, C.M.; Reynier, N.; Blais, J. Recovery potential of rare earth elements from mining and industrial residues: A review and cases studies. *Journal of Geochemical Exploration*. 2021, 221, 1–14.
5. Weng, Z.; Mudd, G.; Haque, N.; Jowitt, S. Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*. 2013, 122, 83–96.
6. Smyshlyayev V. Yu. O poputnoy dobyche skandiya iz produktivnykh rastvorov podzemnogo vyshchelachivaniya na Dalmatovskom mestorozhdenii urana [On the by-product recovery of scandium from productive solutions of underground leaching at the Dalmatovskoye uranium deposit] // *Gornyy zhurnal* [Mining Journal]. 2017. No. 8. P. 28–32.
7. Tatarnikov A. V., Mikhaylenko M. A., Meshkov E. Yu., Andreeva S. I. Izuchenie nekotorykh fosforsoderzhashchikh ionitov primenitel'no k gidrometallurgii redkozemel'nykh metallov [Study of certain phosphorus-containing ion exchangers for use in hydrometallurgy of rare earth metals] // *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals]. 2023. No. 6. P. 25–30.
8. Laverov N. P., Lisitsin A. K., Solodov I. N. Uransoderzhashchie polielementnye ekzogennye epigeneticheskie mestorozhdeniya: usloviya obrazovaniya i istochniki metallov, izvlekaemykh metodami podzemnogo vyshchelachivaniya [Uranium-bearing polyelement exogenous epigenetic deposits: conditions of formation and sources of metals extracted by underground leaching methods] // *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy* [Geology of Ore Deposits]. 2000. Vol. 42. P. 5–24.
9. Turaev S. et al. *Raspredelenie i formy nakhozhdeniya elementov v tekhnologicheskikh rastvorakh podzemnogo vyshchelachivaniya* [Distribution and forms of elements in underground leaching solutions]. Tashkent: Institute of Nuclear Physics, 1989. 19 p.
10. Solov'ev A. A., Meshkov E. Yu., Bobyrenko N. A., Parygin I. A. Opredelenie vozmozhnosti sorbcionnogo kontsentrirovaniya skandiya i redkozemel'nykh metallov iz vozvratnykh rastvorov skvazhinnogo podzemnogo vyshchelachivaniya urana [Determination of the possibility of sorption concentration of scandium and rare earth metals from return solutions of underground uranium leaching wells] // *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals]. 2 Desktop. No. 7. P. 6–12.

11. Meshkov E. Yu., Akimova I. D., Bobyrenko N. A., Solov'ev A. A., Klochkova N. V., Savel'ev A. A. Razdelenie skandiya i toriya pri pererabotke chernovogo skandievogo kontsentrata, poluchennogo iz vozvratnykh rastvorov podzemnogo vyshchelachivaniya urana [Separation of scandium and thorium during the processing of crude scandium concentrate obtained from return solutions from underground uranium leaching] // *Radiokhimiya* [Radiochemistry]. 2020. Vol. 62. P. 440–445.
12. Sokolova Yu. V., Pirozhenko K. Yu. Sorbtsia skandiya iz sernokislykh rastvorov s ispol'zovaniem fosforsoderzhashchikh ionitov promyshlennyykh marok [Sorption of scandium from sulfuric acid solutions using phosphorus-containing ion exchangers of industrial grades] // *Sorbionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptive and Chromatographic Processes]. 2015. Vol. 15. P. 563–570.
13. Altinsel, Y. et al. *Extraction of Scandium from Lateritic Nickel-Cobalt Ore Leach Solution by Ion Exchange: A Special Study and Literature Review on Previous Works*. Light Metals; The Minerals, Metals & Materials Series, 2018. pp. 1545–1553.
14. Shokobaev N. M. *Razrabotka tekhnologiy kompleksnoy pererabotki rud ekzogennykh mestorozhdeniy urana s poputnym izvlecheniem reniya, skandiya i redkozemel'nykh metallov* [Development of technologies for the comprehensive processing of ores from exogenous uranium deposits with the simultaneous extraction of rhenium, scandium, and rare earth metals]. PhD thesis. Almaty, 2015.
15. Ouardi, Y. E. et al. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review. *Hydrometallurgy*. 2023, 218, 1–20.
16. Shenxu, B. et al. Scandium Loading on Chelating and Solvent Impregnated Resin from Sulfate Solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2017, 36, 100–113.
17. Kondruckiy D. A., Kirillov E. V. et al. *Tverdyy ekstragent s vysokoy dinamicheskoy obmennoy emkost'yu dlya izvlecheniya skandiya i sposob ego polucheniya* [Solid extractant with high dynamic exchange capacity for the extraction of scandium and method for its preparation]. Patent RU2650410 C1, Russian Federation, 2017.
18. Bun'kov G. M. *Razrabotka tekhnologii izvlecheniya skandiya iz rastvorov podzemnogo vyshchelachivaniya urana* [Development of technology for extracting scandium from underground uranium leaching solutions]. Candidate of Technical Sciences thesis. Yekaterinburg, 2019.
19. Patent US 10968112 B2. *Method for producing high-purity scandium oxide* / Tatsuya Higaki, Hiroshi Kobayashi. Filed Jan. 23, 2019. Published Apr. 6, 2021.

Сведения об авторах:

Татарников Алексей Викторович – начальник группы ионного обмена АО «ВНИПИ-промтехнологии» (Москва, Россия). E-mail: Tatarnikov.A.V@vnipipt.ru

Андреева Софья Иннокентьевна – старший специалист АО «ВНИПИПромтехнологии» (Москва, Россия). E-mail: Andreeva.S.I@vnipipt.ru

Соловьев Алексей Александрович – кандидат технических наук, начальник научно-исследовательского отдела комплексной переработки сырья АО «ВНИПИПромтехнологии» (Москва, Россия). E-mail: Solovev.A.A@vnipipt.ru

Мешков Евгений Юрьевич – начальник научно-исследовательской лаборатории гидрометаллургических технологий АО «ВНИПИПромтехнологии» (Москва, Россия). E-mail: Meshkov.E.J@vnipipt.ru

Трошкова Ирина Дмитриевна – доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия). E-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Лавров Антон Сергеевич – начальник производственного отдела – заместитель директора по производству АО «Далур» (Москва, Россия). E-mail: AnSeLavrov@rosatom.ru

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

Information about the authors:

Tatarnikov Alexey V. – Head of the Ion Exchange Group, JSC “Design-Prospecting and Scientific Research Institute of Industrial Technologies” (Moscow, Russian Federation). E-mail: Tatarnikov.A.V@vnipipt.ru

Andreeva Sofia I. – Senior Specialist, JSC “Design-Prospecting and Scientific Research Institute of Industrial Technologies” (Moscow, Russian Federation). E-mail: Andreeva.S.I@vnipipt.ru
Solovyov Alexey A. – Candidate of Technical Sciences, Head of the Research Department for Comprehensive Raw Material Processing, JSC “Design-Prospecting and Scientific Research Institute of Industrial Technologies” (Moscow, Russian Federation). E-mail: Solovev.A.A@vnipipt.ru

Meshkov Evgeny Yu. – Head of the Research Laboratory for Hydrometallurgical Technologies, JSC “Design-Prospecting and Scientific Research Institute of Industrial Technologies” (Moscow, Russian Federation). E-mail: Meshkov.E.J@vnipipt.ru

Troshkina Irina D. – Doctor of Technical Sciences, Professor, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russian Federation). E-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Lavrov Anton S., Head of Production Department – Deputy Director for Production, JSC “Dalu” (Uksyanskoe, Russian Federation). E-mail: AnSeLavrov@rosatom.ru

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

The authors declare no conflicts of interests.

The article was submitted 12.09.2025; accepted for publication 07.11.2025
Статья поступила в редакцию 12.09.2025; принята к публикации 07.11.2025

Научная статья
УДК 541.1, 544.2, 544.7
doi: 10.17223/24135542/39/4

Изучение термодинамических особенностей имидаэзолинового ингибитора адсорбционного принципа действия в сероводородсодержащих средах

Даниил Юрьевич Карабечевский¹, Ахат Газизьянович Мустафин²

*^{1, 2} Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия*

¹ *DY_Karachevskii@bnipi.rosneft.ru*

² *agmustafuin@gmail.com*

Аннотация. В продолжение работ с целью повышения эффективности азотсодержащих ингибиторов коррозии изучены ингибирующие способности, а также основные кинетические и термодинамические показатели современного имидазолинового ингибитора в сероводородсодержащих средах. Исследовано влияние ингибирующей активности ингибиторной композиции в процессе защиты от коррозии металлической поверхности в зависимости от концентрации ингибитора (20–400 мг/л), температуры (20–70°C), экспозиции (24–720 ч). Представлены изображения поверхности металла в процессе коррозии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа. На основании построения изотерм Ленгмюра, Темкина, Эль-Авади, Фрейндлиха адсорбции различных моделей показан механизм сорбции и предложен механизм действия данного ингибитора. Ингибиование коррозии протекает по смешанному механизму физической и химической адсорбции, что доказано с помощью полученных экспериментально значений энергии активации, энタルпии и энтропии активации, энергии Гиббса, а также зависимости величины сорбции от равновесной концентрации ингибитора на поверхности сорбента.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, кинетика, физическая химия, адсорбция, термодинамика

Благодарности: Работа выполнена по теме госзадания № 122031400278-2.

Для цитирования: Карабечевский Д.Ю., Мустафин А.Г. Изучение термодинамических особенностей имидазолинового ингибитора адсорбционного принципа действия в сероводородсодержащих средах // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 57–72. doi: 10.17223/24135542/39/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/4

Study of thermodynamic features of an imidazoline inhibitor of the adsorption principle of action in hydrogen sulfide-containing environment

Daniil Yu. Karachevsky¹, Akhat G. Mustafin²

^{1, 2} Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

¹ DY_Karachevskii@bnipi.rosneft.ru

² agmustafuin@gmail.com

Abstract. In continuation of the work in order to increase the effectiveness of nitrogen-containing corrosion inhibitors, the inhibitory properties, as well as the main kinetic and thermodynamic parameters of a modern imidazoline inhibitor in hydrogen sulfide-containing media, were studied. The effect of the inhibitory activity of the inhibitory composition in the process of corrosion protection of a metal surface was studied, depending on the concentration of the inhibitor (20-400 mg/l), temperature (20-70), exposure (24-720 h). Images of the metal surface in the process of corrosion, obtained using a scanning electron microscope, are presented. Based on the construction of Langmuir, Temkin, El-Awadi, and Freundlich adsorption isotherms of various models, the sorption mechanism is shown and the mechanism of action of this inhibitor is proposed. Corrosion inhibition proceeds by a mixed mechanism of physical and chemical adsorption, which is proved by experimentally obtained values of activation energy, enthalpy and entropy of activation, Gibbs energy, and the dependence of the sorption value on the equilibrium concentration of the inhibitor on the sorbent surface.

Keywords: inhibitor, corrosion, kinetics, physical chemistry, adsorption, thermodynamics

Acknowledgments: The work was carried out on the topic of state assignment No. 122031400278-2.

For citation: Karachevsky, D.Yu., Mustafin, A.G. Study of thermodynamic features of an imidazoline inhibitor of the adsorption principle of action in hydrogen sulfide-containing environment. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 57–72. doi: 10.17223/24135542/39/4

Введение

В настоящее время существует достаточно большое количество промышленных марок ингибиторов коррозии на основе различных по строению имидазолинов [1–3]. Данный тип ингибиторов обладает достаточно большим количеством положительных свойств и может применяться в различных по кислотности средах. Среди представителей ингибиторов, применяемых в сероводородсодержащих средах, на рынке представлены следующие: Нефтехим 1М, Нефтехим НС, СНПХ, Нефтехим-15. Эти ингибиторы характеризуются относительно невысокой дозировкой и аналогичной массовой долей активной основы ингибитора. Также следует отметить, что данные

ингибиторы могут работать в различных модельных средах, с большим содержанием соляной и серной кислот, сероводорода, а также в условиях с присутствием сульфат-восстанавливающих бактерий. Состав исследуемого ингибитора представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав и характеристика ингибитора

Состав	Массовая доля, мас. %
Активная основа	15
Вода	35
Соляная кислота	5
Уротропин	45
Массовая доля органических хлоридов	0,1

Процесс получения композиции не требует сложного материально-технического исполнения и может производится в условиях сложной экономической ситуации. Ингибитор является продуктом взаимодействия хлорсодержащих производных предельных углеводородов и третичных аминов с образованием соединений имидазолинового ряда.

Состав активной основы изучаемого ингибитора представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав активной основы ингибитора

Компонент	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈₋₃₀
Массовая доля, мас. %	23	18,3	15,1	9,6	7,9	5,4	4,2	2,6	13,9

Активная основа представляет собой смесь имидазолинов ряда C₁₀–C₃₀ с наибольшим содержанием более легких компонентов. В качестве добавки, повышающей ингибирующую способность, используют уротропин [2]. Соляная кислота в данной композиции выступает в качестве антифриза для использования продукта при низких температурах: до –35°C [3].

Цель данной работы – установление закономерности коррозионного поведения имидазолинового ингибитора коррозии в сероводородсодержащих средах.

Модельная среда представляет собой среду NACE с добавлением H₂S в дозировке 200 мг/л [1]

Изучение кинетических закономерностей растворения железа

Изучение кинетических закономерностей растворения железа и сталей представляет интерес как для практики защиты металлоконструкций, так и для развития фундаментальных представлений о коррозионных процессах при низких электродных потенциалах. С практической точки зрения исследования процессов такого рода важны и в связи с тем, что в данных условиях на металле протекает реакция катодного выделения водорода, вызывающая наводороживание материала. Общеизвестным фактом является то, что наводороживание – одна из основных причин коррозионного растрескивания сталей, приводящая к снижению надежности в эксплуатации [2, 3].

Проведение эксперимента. Для исследования скорости коррозионного разрушения в сероводородсодержащих средах изучен эффект изменения массы образца при температурах 20, 45, 70°C. Для оценки влияния ингибитора на процесс коррозии выбран довольно широкий интервал концентраций: 20–400 мг/л. Образец стали после исследования коррозии опускали в дистиллированную воду и погружали в раствор метанола, который очищали для удаления оставшихся кислот и остаточной концентрации ингибитора. После этого металлическую пластинку тщательно обрабатывали промывочным раствором, ополаскивали дистиллированной водой и затем сушили в ацетоне перед повторным взвешиванием [4].

Уравнения, использованные для изучения кинетических закономерностей коррозии:

Уравнение для изучения степени защиты:

$$\mathcal{E}, \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где m_0 – масса металлической пластиинки исходная, г; m_1 – масса металлической пластиинки конечная, г.

Уравнение для изучения изменения массы образца:

$$\Delta W, \text{ г} = m_0 - m_1. \quad (2)$$

Уравнение для измерения скорости коррозии:

$$\text{СК, (г} \times \text{см}^{-2} \times \text{ч}^{-1}) = \Delta W/St, \quad (3)$$

где S – площадь поверхности, м^2 , t – время экспозиции, ч.

Указанные уравнения позволяют изучить основные показатели коррозии.

Гравиметрические измерения. Потерю веса образца определяли при различных концентрациях ингибитора с использованием уравнения (2). Полученные результаты приведены на рис. 1. В присутствии ингибитора по сравнению с образцами без ингибитора наблюдается уменьшение потери массы металлических образцов.

Во многих работах [5, 6] указано, что механизм ингибирования имидазолинов основан на их способности поглощаться (сорбироваться) поверхностью корродирующих металлов с протекающим одновременно процессом десорбции реагентов с поверхности металла [6]. При этом данный тип взаимодействия осуществляется лишь на доступной для молекул реагентов реакционной металлической поверхности. При этом на поверхности одних веществ может происходить только физическая адсорбция, в других случаях можно наблюдать хемосорбцию с образованием прочной химической связи. Также может наблюдаться одновременное сочетание физической и химической сорбции при взаимодействии реагентов с твердой поверхностью. Тип и прочность поверхностного взаимодействия реагентов (ингибиторов) с твердым веществом обусловливаются химическим строением твердого тела, а также сродством активных центров на поверхности металла по отношению к молекулам реагентов.

Экспериментально было доказано, что эффективность ингибитора увеличивается при повышении концентрации ингибитора, но снижается со временем воздействия.

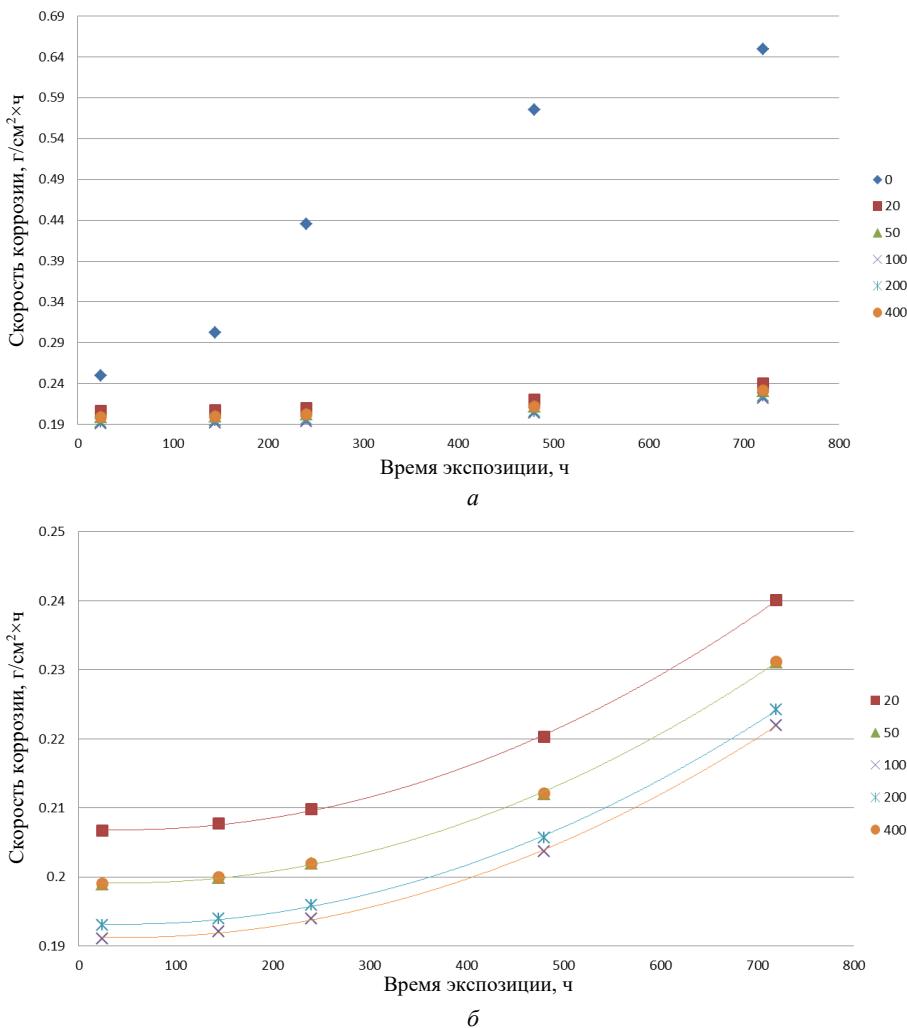


Рис. 1. Изменение массы образцов по времени: *a* – с точками без ингибитора; *б* – значения в присутствии ингибитора

По времени экспозиции можно сделать заключение, что длительное нахождение ингибитора приводит к образованию постоянной пленки, предотвращающей дальнейшую коррозию поверхности металла. При этом следует учесть, что одновременное снижение эффективности ингибитора может быть вызвано десорбцией ингибитора коррозии с поверхности металла.

По итогам исследования была определена наиболее эффективная концентрация ингибитора – 200 мг/л, так как последующее увеличение дозировки не приводило к значительному снижению скорости коррозии. На основании проведенных экспериментов установлено, что увеличение концентрации ингибитора значительно влияет на кинетические параметры скорости коррозии,

при этом в определенный момент скорость коррозии остается практически неизменной, и дальнейшее увеличение концентрации приводит лишь к повышенному расходу ингибитора.

Кинетика и термодинамика процесса коррозии. На рис. 2 показана зависимость логарифма потери веса от времени воздействия в часах в присутствии и при отсутствии ингибитора коррозии. В данном случае наблюдается линейная зависимость между наклоном к оси абсцисс и константой скорости k . Это свидетельствует о протекании реакции первого порядка коррозионного процесса в сероводородсодержащей среде, о чём говорит экспериментально полученный коэффициент корреляции. Константа скорости и параметры периода полураспада приведены в табл. 3.

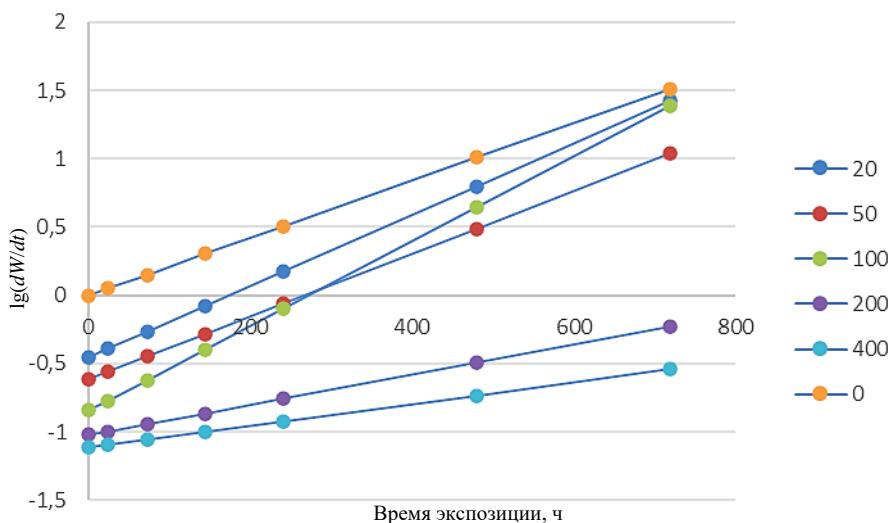


Рис. 2. Кинетические кривые зависимости реакции первого порядка ингибиции стали 10

Таблица 3

Период полураспада и основные параметры скорости коррозии при различных концентрациях ингибитора коррозии

Концентрация, мг/л	Скорость коррозии, $\text{г}/\text{см}^2 \times \text{ч}$	Период полураспада, с	Показатель корреляции
Без ингибитора	0,013941	49,71	0,963
20	0,013841	50,07	0,9804
50	0,013573	51,06	0,975
100	0,013466	51,46	0,9762
200	0,013396	51,73	0,9383
300	0,013281	52,18	0,9883
400	0,013082	52,97	0,9863

Энергия активации (E_a), энタルпия активации (ΔH°) и энтропия активации (ΔS°) – важные условия для осуществления взаимодействия между

реактантом и активными центрами на поверхности стали, которые позволяют также установить характер взаимодействия ингибитора с металлической поверхностью в процессе коррозии [6].

Положительные значения энтропии и энталпии активации часто указывают на диссоциативный механизм, в котором неустойчивый активированный комплекс, образованный ингибитором и активными центрами на поверхности стали, слабо связан и может диссоциировать (разложиться). Отрицательные значения энтропии и энталпии активации указывают, что два партнера по взаимодействию образуют прочный активированный комплекс [7]. В данном случае указанные показатели рассчитывались с учетом следующих условий: без ингибитора, а также при дозировке ингибитора 50, 200, 400 мг/л.

Энергия активации рассчитывалась согласно уравнению

$$\log C_R = \log A - E_a/2,303RT, \quad (4)$$

где C_R – скорость коррозии, г/см²·ч; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – температура среды, °С.

Для расчета энталпии и энтропии адсорбции процесса коррозии в присутствии и при отсутствии ингибитора в сероводородсодержащей среде использовалось уравнение теории переходного состояния

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 K), \text{ кДж/моль.} \quad (5)$$

На рис. 3 приведена зависимость $\log CR/T$ от обратной температуры ($1/T$), по углу наклона которой определена энергия активации процесса коррозии (табл. 4).

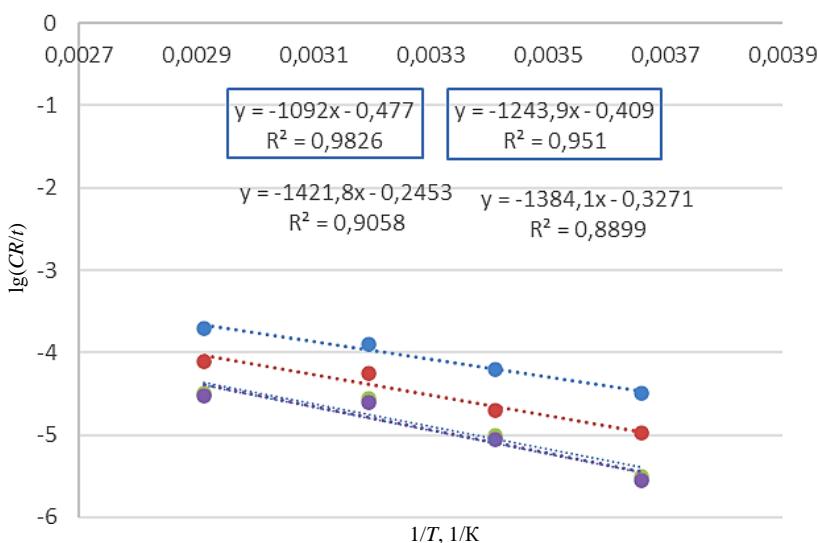


Рис. 3. Зависимость $\log CR/T$ от обратной температуры при отсутствии и присутствии ингибитора

Исходя из приведенных в табл. 4 результатов, можно утверждать, значения энергии активации коррозии увеличивались с повышением концентрации

ингибитора. Эта тенденция сохраняется в зависимости эффективности ингибирования от температуры. Значение энергии активации E_a в растворе без ингибитора равно 65,87 кДж/моль и повышается при увеличении концентрации ингибиторов с 50 мг/л (77,45 кДж/моль) до 400 мг/л (100,14 кДж/моль). Наблюдаемый эффект можно связать с образованием физического барьера, образованного адсорбированными молекулами на поверхности мягкой стали, что увеличивает расход энергии, необходимой для протекания коррозионной реакции.

Таблица 4

Кинетические E_a и термодинамические величины ΔH° , ΔS° адсорбции процесса ингибирования

Концентрация, мг/л	E_a , кДж \times моль $^{-1}$	ΔH° , кДж \times моль $^{-1}$	ΔS° , Дж \times моль $^{-1} \times$ К $^{-1}$
Без ингибитора	65,87	63,28	297,10
50	77,45	74,77	324,72
200	91,81	89,13	363,66
400	100,14	97,55	388,07

Известно, что низкие значения E_a (не более 10 кДж \times моль $^{-1}$) свидетельствуют о протекании физической сорбции за счет электростатических сил между активными сорбционными центрами на поверхности металла и реагентами (ингибиторами) [8]. В свою очередь, более высокие значения E_a , как правило, свидетельствуют о протекании хемосорбции. В данном случае наблюдаемые значения E_a в присутствии ингибитора можно объяснить протеканием химической сорбции наряду с одновременно протекающей физической сорбцией. При этом реакция коррозии будет подавляться на поверхности металла и происходить на непокрытых ингибитором металлических поверхностях, что приводит к увеличению E_a . Таким образом, в процессе взаимодействия имидазолинов с поверхностью стали в серосодержащих средах протекает как физическая, так и химическая сорбция.

Энтропия активации (ΔS°) при отсутствии и в присутствии ингибитора показала положительные значения, что свидетельствует о так называемом диссоциативном механизме, в котором нестабильный активированный комплекс, образованный ингибитором и активными центрами на поверхности стали, слабо связан и может диссоциировать. При этом чем выше концентрация ингибитора, тем большее количество активированного комплекса образуется на металлической поверхности, что также влияет на скорость коррозионного процесса. Следует отметить, что упорядоченность в системе повышается по мере перехода ингибиторов в активированный комплекс при взаимодействии с активными центрами на поверхности металла.

Значения энталпии активации (ΔH°) в присутствии и при отсутствии ингибитора также показали близкие по значениям положительные величины, что указывает на протекание одновременно хемосорбции и физической сорбции имидазолинов с частью активных центров на поверхности стали, обладающих высоким сродством к молекулам ингибитора.

Таким образом, можно сделать вывод, что скорость коррозии металла в кислых средах зависит от значений энергии активации: чем выше значение энергии активации, тем более высокая температура необходима для снижения эффективности ингибиции [9–15].

Изотермы адсорбции. Для оценки сорбционных характеристик и анализа процессов на поверхности границы раздела фаз были построены и протестированы линеаризованные изотермы различных моделей сорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Эль-Авади (рис. 5–7).

Коэффициент детерминации линейной регрессии (R^2) использовался для определения модели, которая наилучшим образом соответствовала экспериментальным значениям.

Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, при этом все активные центры обладают равной энергией. Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет следующий вид:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C, \quad (6)$$

где K – константа адсорбции; C – концентрация ингибитора, мг/л.

В основе модели адсорбции Фрейндлиха лежит положение, что масса адсорбата, приходящаяся на единицу массы адсорбента, пропорциональна равновесной концентрации адсорбата. Адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, поэтому в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

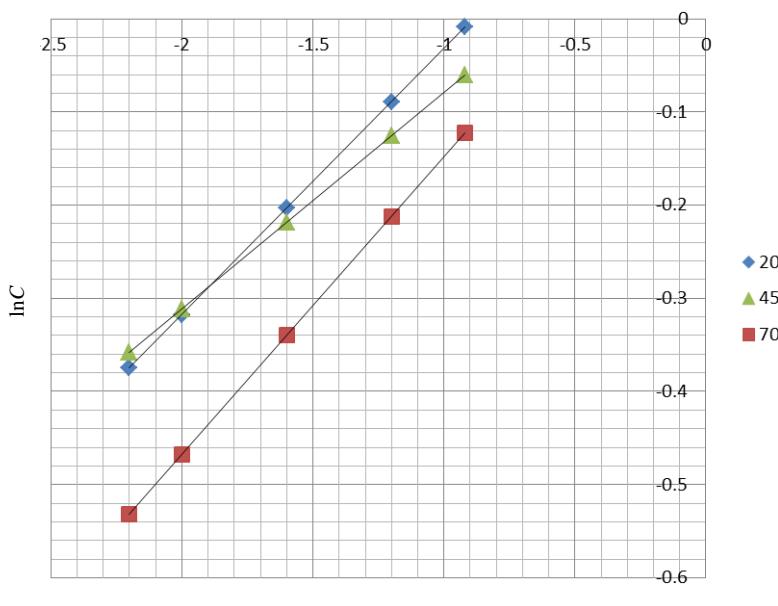


Рис. 5. Линеаризованная изотерма Фрейндлиха для ингибитора на основе имидазолинов в процессе коррозии стали 10 в серосодержащих средах

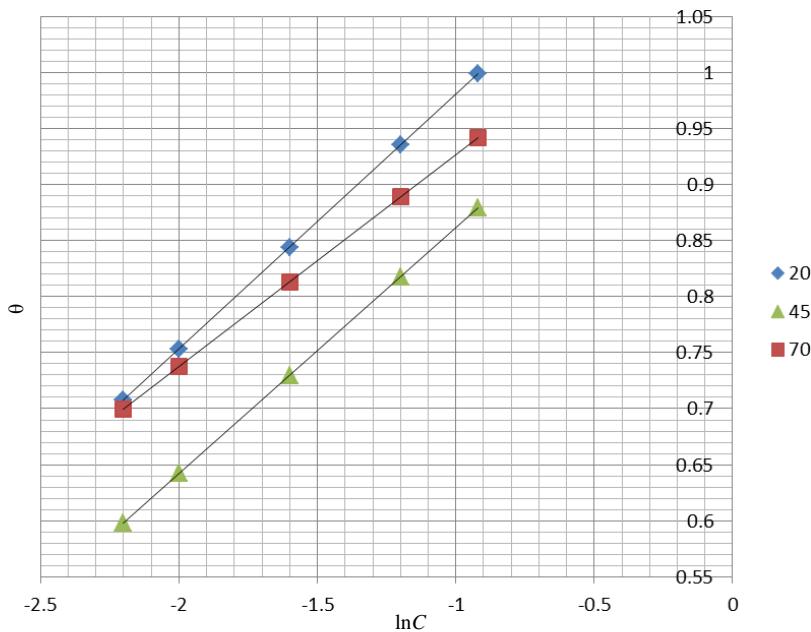


Рис. 6. Линеаризованная изотерма Темкина для ингибитора на основе имидазолинов в процессе коррозии стали 10 в серосодержащих средах

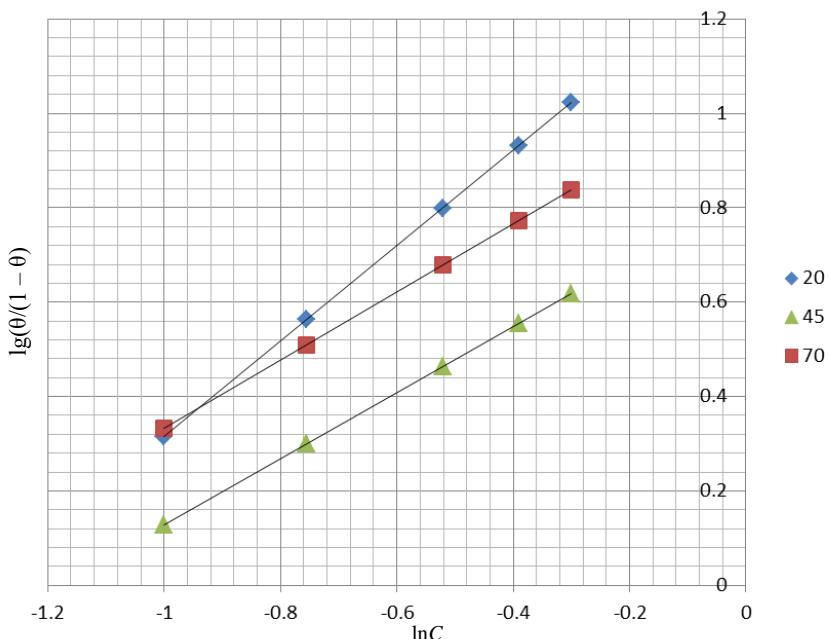


Рис. 7. Линеаризованная изотерма Эль-Авади для ингибитора на основе имидазолинов в процессе коррозии стали 10 в серосодержащих средах

Модель Темкина содержит параметр K_{ads} , который учитывает взаимодействие между адсорбционными центрами и ионами. Кроме того, данная модель предполагает, что теплота адсорбции молекул в слое линейно уменьшается по мере заполнения слоя из-за отталкивания ионов железа:

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln(K_{ads} C), \quad (7)$$

где f – конфигурационный фактор, который зависит от физической модели и предположения, лежащего в основе вывода изотермы; K_{ads} – константа адсорбции ингибитора на поверхности, кДж/моль; C – концентрация ингибитора, мг/л.

Для расчета изотермы Эль-Авари пользовались уравнением

$$\log(\Theta/(1 - \Theta)) = \log k + y \log C. \quad (8)$$

Данная модель отражает адсорбционное поведение ингибитора на поверхности железа [14, 16].

С учетом математических уравнений вышеуказанных моделей сорбции построены линеаризованные изотермы сорбции. Графическим методом рассчитаны константы с учетом угла наклона прямой к оси абсцисс отсечения прямых на оси ординат в соответствующих координатах линейного уравнения.

Значения коэффициентов корреляции (R^2), приведенные в табл. 5–8, показывают, что исследованный сорбционный процесс наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

По данным табл. 5–8 видно, что полученные в соответствии со всеми вышеуказанными моделями сорбции константы имеют довольно большие значения, что свидетельствует о высоком сродстве адсорбата к адсорбенту. Величины параметров сорбции выше 20 при 20°C (табл. 5) и выше 1 при 20°C (табл. 6) свидетельствуют о высокой эффективности сорбции ингибитора на поверхности стали.

Полученные отрицательные значения ΔG_{ads} (от $-10,93$ до $-18,64$ кДж·моль $^{-1}$) объясняют высокую сорбционную эффективность стали по отношению к ингибитору.

Таблица 5

Параметры изотермы Ленгмюра

$T, \text{К}$	$K_{ads}, \text{моль/г}$	R^2	$\Delta G^0, \text{кДж/моль}$
20	21,46	0,9996	-18,14
45	10,47	0,9973	-16,83
70	16,78	0,9988	-18,64

Таблица 6

Параметры изотермы Фрейндлиха

$T, \text{К}$	$K_{ads}, \text{моль/г}$	R^2	$\Delta G^0, \text{кДж/моль}$
20	1,289	0,9925	-10,93
45	1,165	0,9803	-11,02
70	1,187	0,9578	-11,42

Таблица 7

Параметры изотермы Темкина

T, K	K_{ads} , моль/г	R^2	$\Delta G^0, \text{кДж/моль}$
20	202,42	0,9349	-23,88
45	460,73	0,9465	-26,83
70	137,72	0,9158	-24,38

Таблица 8

Параметры изотермы Эль-Авади

T, K	K_{ads} , моль/г	R^2	$\Delta G^0, \text{кДж/моль}$
20	21,24	0,9858	-18,11
45	11,34	0,9808	-17,04
70	6,74	0,9625	-16,16

Таким образом, из результатов табл. 5–8 можно сделать вывод, что высокие значения констант адсорбции, коэффициентов регрессии R^2 , отрицательных значений изобарно-изотермического потенциала ΔG^0 указывают на эффективное ингибирование поверхности и сильное взаимодействие между слоем, существующим на границе раздела фаз, и адсорбированными молекулами ингибитора.

Для уточненного описания явления адсорбции построена экспериментальная изотерма сорбции.

Данные, полученные после построения линеаризованных изотерм, использовались для расчета константы сорбции по модели Фрейндлиха.

Данная изотерма (рис. 8) согласуется с 1-м типом изотермы адсорбции, что характерно для мономолекулярного механизма сорбции [3].

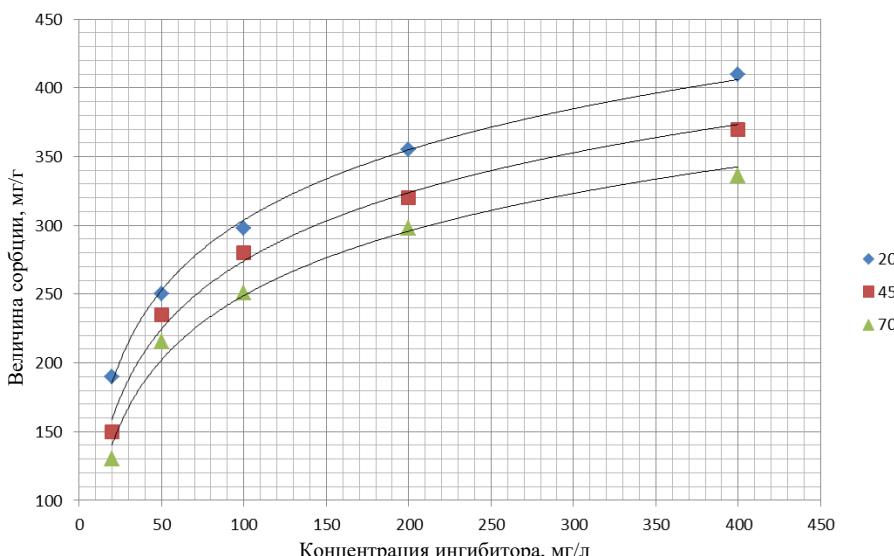


Рис. 8. Изотерма сорбции для исследуемого ингибитора

Исследование поверхности образцов стали 10. Для более точной оценки коррозионных процессов, протекавших на поверхности металла, был исследован химический состав продуктов коррозии на поверхности металлического образца методами энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа. Поверхность стали без и с ингибитором, а также состав отложений, полученный энергодисперсионным микрорентгеноспектральным методом, показаны на рис. 9–11.

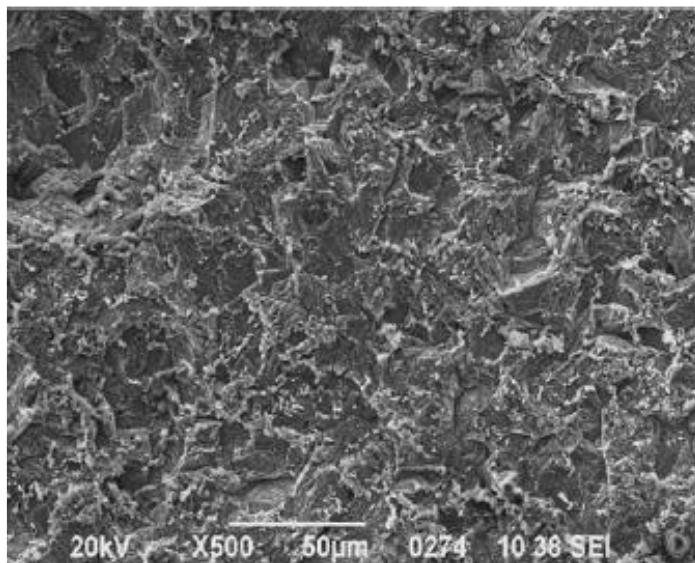


Рис. 9. Поверхность стали без ингибитора

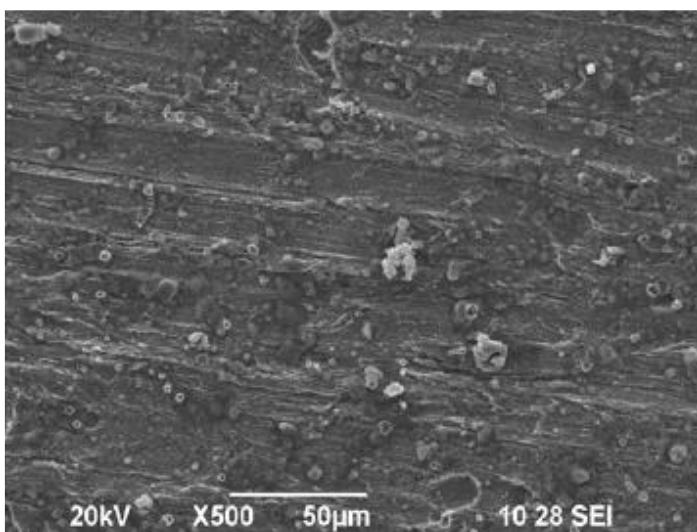


Рис. 10. Поверхность металла в среде ингибитора

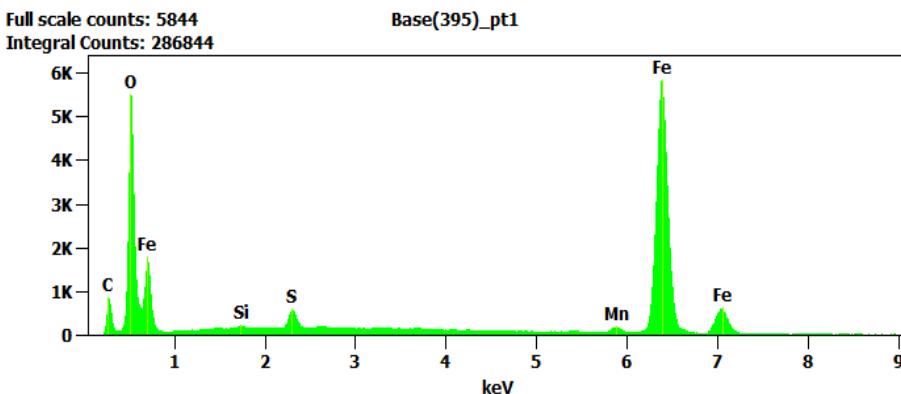


Рис. 11. Состав отложений, полученный энергодисперсионным микрорентгеноспектральным методом

За объект исследования было выбрано два образца, представляющих собой крайние значения скорости коррозии и степени защиты (0 и 200 мг/л ингибитора). Время экспозиции 720 ч.

Как показал анализ, поверхность металла без ингибитора в кислой среде представляет собой большое количество кратеров. Также на одной из поверхностей обнаружен значительный скол, откуда была отобран образец продукта коррозии.

Отложения на поверхности стали 10 состоят из оксидов железа и соединений серы (в основном сульфид железа). После использования имидазолиновой композиции количество серы значительно сократилось, что указывает на хорошее ингибирующее воздействие. Также более гладкая поверхность стали, которая находилась в среде ингибитора, свидетельствует, что имидазолиновая композиция обладает высокими адсорбционными свойствами и хорошо защищает от воздействия среды.

Заключение

В настоящей работе были изучены кинетические и термодинамические величины процесса ингибирования, получены зависимости ингибирования от температуры и концентрации. Проведена предварительная оценка ингибирующей способности от времени и степени защиты, которые являются основополагающими показателями при выборе ингибитора.

Определены константы сорбции при различных температурах, энергия активации и значения энтропии и энталпии реакции.

Ингибирование коррозии с использованием композиции на основе имидазолинов на поверхности стали 10 протекает по смешанному механизму физической и химической адсорбции, что доказано с помощью полученных экспериментально значений энергии активации, энталпии и энтропии активации, энергии Гиббса, а также зависимости величины сорбции от равновесной концентрации ингибитора на поверхности сорбента.

Список источников

1. Kharitonov D.S., Kurilo I.I., Wrzesinska A., Zharskii I.M. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline-copper composite coatings // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2017. Vol. 48. P. 646–652. doi: 10.1002/mawe.201700127
2. Kharitonov D.S., Kurilo I.I., Zharskii I.M. Electrochemical deposition of polyaniline-copper composite coatings: kinetics and mechanism // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. P. 1089–1096. doi: 10.1134/S1070427217070161
3. Деэмульгаторы, ингибиторы коррозии, бактерициды // ООО «Корундовый завод». URL: <https://korundhim.ru/dejemulgatory-ingibitory-korrozii-baktericidy.html> (дата обращения: 29.05.2025).
4. Пат. 2487193 РФ, МПК C23F11/04. Ингибитор коррозии металлов в серной и соляной кислотах / Кравцов Е.Е., Вострикова Д.А., Исмайлова Ф.Г. и др.; патентообладатели: ФГОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Кравцов Е.Е., Вострикова Д.А. № 2011151252/02; заявл. 14.12.2011; опубл. 10.07.2013.
5. Jones L.W. *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*. Tulsa: Oil & Gas Consultants International, Inc., 1998. 202 p.
6. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М. : ВНИИОЭНГ, 2005. 332 с.
7. Шкодин А.А., Тлехусеж М.А. Коррозия и методы борьбы с ней в нефтепромысловых отраслях // *Наука и образование: новое время*. 2019. № 4 (33). URL: <https://s.science-pedagogy.ru/pdf/2019/4-4/2153.pdf> (дата обращения: 29.05.2025).
8. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М. : Недра, 1976. 192 с.
9. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : пер. с англ. 2-е изд. М. : Мир, 1984. 306 с.
10. Abdel-Rehim S.S., Sayyabh S.M., El-Deeb M.M., Kamalb S.M., Azoozb R.E. Synthesis and characterization of novel poly(urethane-urea)s based on dianhydride and aromatic diisocyanates // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 123. P. 20–27.
11. Vargel C., Jacques M., Schmidt D.M.P. *Corrosion of Aluminium*. Amsterdam : Elsevier, 2004. 700 p.
12. Kharitonov D.S., Dobryden I.B., Sefer B. et al. Electrochemical behavior of copper in polyaniline-containing electrolytes: in situ AFM and theoretical study // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*. 2018. Vol. 54. P. 291–299. doi: 10.1134/S2070205118020114
13. McCafferty E. Introduction to corrosion theory // *Corros. Sci.* 1995. Vol. 37. P. 481–484.
14. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum and its alloys // *Corros. Sci.* 1999. V. 41. P.1743–1767.
15. Revilla R.I., De Graeve I. Influence of chloride ions on the passivation and pitting corrosion of carbon steel in alkaline solutions // *J. Electrochem. Soc.* 2018. Vol. 165. P. C926–C935. DOI: 10.1149/2.3514118jes
16. Воды нефтяных и газовых месторождений СССР : справочник / под ред. Л.М. Зорькина. М. : Недра, 1989. 382 с.

References

1. Kharitonov D.S., Kurilo I.I., Wrzesinska A., Zharskii I.M. Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline-copper composite coatings // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* [Materials Science and Engineering]. 2017. Vol. 48. P. 646–652. (DOI: 10.1002/mawe.201700127)
2. Kharitonov D.S., Kurilo I.I., Zharskii I.M. Electrochemical deposition of polyaniline-copper composite coatings: kinetics and mechanism // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. Vol. 90, No. 7. P. 1089–1096. (DOI: 10.1134/S1070427217070161)
3. ООО «Корундовый завод». *Deemulgatory, ingibitory korrozii, bakteritsidy* [Demulsifiers, corrosion inhibitors, bactericides] [Electronic resource]. URL: <https://korundhim.ru/dejemulgatory-ingibitory-korrozii-baktericidy.html> (accessed: 29.05.2025).

4. Pat. No. 2487193, *Russian Federation, IPC C23F11/04. Ingibitor korrozii metallov v sernoy i solyanoy kislotakh* [Corrosion inhibitor for metals in sulfuric and hydrochloric acids] / Kravtsov E.E., Vostrikova D.A., Ismailova F.G. et al; patent holders: FGOU VPO «Astrakhansky gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet», Kravtsov E.E., Vostrikova D.A. No. 2011151252/02; filed 14.12.2011; publ. 10.07.2013.
5. Jones L.W. *Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers*. Tulsa: Oil & Gas Consultants International, Inc. 1998. 202 p.
6. Zav'yalov V.V. *Problemy ekspluatatsionnoy nadezhnosti truboprovodov na pozdney stadii razrabotki mestorozhdeniy* [Problems of operational reliability of pipelines at the late stage of field development]. M.: VNIIIOENG, 2005. 332 p.
7. Shkodin A. A., Tlekhusezh M. A. *Korroziya i metody bor'by s ney v neftepromyslovyykh otrazlyakh* [Corrosion and methods of combating it in oilfield industries] // *Nauka i obrazovanie: novoe vremya* [Science and Education: New Time]. 2019. No. 4 (33). URL: <https://s.science-pedagogy.ru/pdf/2019/4-4/2153.pdf> (accessed: 29.05.2025).
8. Gonik A.A. *Korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya i mery eye preduprezhdeniya* [Corrosion of oilfield equipment and measures for its prevention]. Moscow: Nedra, 1976. 192 p.
9. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area, and Porosity*. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 303 p.
10. Abdel-Rehim S.S., Sayyah S.M., El-Deeb M.M., Kamal S.M., Azooz R.E. Synthesis and characterization of novel poly(urethane-urea)s based on dianhydride and aromatic diisocyanates // *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 123, No. 1. P. 20–27. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.04.057
11. Vargel C., Jacques M., Schmidt D. M. P. *Corrosion of Aluminium*. Amsterdam: Elsevier, 2004. 700 p.
12. Kharitonov D. S., Dobryden I. B., Sefer B. et al. Electrochemical behavior of copper in polyaniline-containing electrolytes: in situ AFM and theoretical study // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54, No. 2. P. 291–299. DOI: 10.1134/S2070205118020114
13. McCafferty E. Introduction to corrosion theory // *Corrosion Science*. 1995. Vol. 37, No. 3. P. 481–494. DOI: 10.1016/0010-938X(95)00002-7
14. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum and its alloys // *Corrosion Science*. 1999. Vol. 41, No. 9. P. 1743–1767. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00035-8
15. Revilla R. I., De Graeve I. Influence of chloride ions on the passivation and pitting corrosion of carbon steel in alkaline solutions // *Journal of the Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165, No. 14. P. C926–C935. DOI: 10.1149/2.3514118jes
16. *Vody neftyanykh i gazovykh mestorozhdeniy SSSR: spravochnik* [Waters of oil and gas fields of the USSR: reference book] / ed. by L. M. Zor'kin. Moscow: Nedra, 1989. 382 p.

Сведения об авторах:

Карабеевский Даниил Юрьевич – аспирант Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: DY_Karachevskii@bnipi.rosneft.ru

Мустафин Ахат Газизьянович – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (Уфа, Россия). E-mail: agmustafuin@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Karachevsky Daniil Yu. – Postgraduate Student, Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: DY_Karachevskii@bnipi.rosneft.ru

Mustafin Akhat G. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory, Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russian Federation). E-mail: agmustafuin@gmail.com

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 13.05.2024; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 13.05.2024; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья

УДК 615.451.16.074:543.24:633.88:582.28

doi: 10.17223/24135542/39/5

Влияние условий экстракции на свойства препараторов березового гриба (чаги)

**Олеся Викторовна Шабалина¹, Кристина Витальевна Григорьева²,
Елизавета Григорьевна Чернигова³, Борис Николаевич Баженов⁴**

^{1, 2, 3, 4}Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

¹olive1990@inbox.ru

⁴scorpio1956@mail.ru

Аннотация. Активное использование березового гриба – чаги – в качестве общеукрепляющего препарата объясняется наличием биологически активных водорастворимых полимеров нерегулярного строения, синтезируемых из лигниновых фрагментов древесины, которые составляют хромогенный комплекс. В Государственной Фармакопее предусмотрена численная оценка содержания хромогенного комплекса в чаге, но нет определения его биологической активности, хотя содержание комплекса, а, значит, и его биоактивность, зависят не только от природных факторов, но и от техногенных, в том числе от процесса обработки чаги перед употреблением. Поэтому в данной работе проверено, как условия экстракции, а именно температура и время, влияют на качество водорастворимых препаратов, выделяемых из чаги. На основе методики фармакопеи предложен способ обработки чаги, позволяющий сократить время осаждения хромогенного комплекса без потерь качества экстрактов. Найдена зависимость содержания хромогенного комплекса от возраста березового гриба, а также его слоя, из которого осаждали хромогенный комплекс. По степени ингибиования стабильного катион-радикала ABTS⁺ методом TEAC проведена оценка антиоксидантной активности всех полученных экстрактов, содержащих хромогенный комплекс, и без него. Проведена статистическая обработка результатов определения антиоксидантной активности экстрактов чаги, приготовленных при разной температуре.

Ключевые слова: березовый трутовик, чага, *Inonotus Obliquus*, хромогенный комплекс, экстракция, метод TEAC, катион-радикал ABTS⁺ антиоксидантная активность

Для цитирования: Шабалина О.В., Григорьева К.В., Чернигова Е.Г., Баженов Б.Н. Влияние условий экстракции на свойства препаратов березового гриба (чаги) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 73–84. doi: 10.17223/24135542/39/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/5

Influence of extraction conditions on the properties of birch mushroom (chaga) preparations

**Olesya V. Shabalina¹, Kristina V. Grigoryeva²,
Elizaveta G. Chernigova³, Boris N. Bazhenov⁴**

^{1, 2, 3, 4} Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

¹ olive1990@inbox.ru

⁴ scorpio1956@mail.ru

Abstract. The active use of birch fungus - chaga - is associated with the presence of biologically active water-soluble polymers of irregular structure, synthesized from lignin fragments of wood, which called the chromogenic complex. The Pharmacopoeia has an assessment of the quantitative content of the chromogenic complex in chaga, but there is no definition of its biological activity. Although the content of the complex and its bioactivity, depends on both from natural factors and man-made ones, including pre-treatment of chaga before using. This research shows the depends on the quality of water-soluble preparations isolated from chaga of the extraction conditions. The method of treatment of chaga has been changed, that allow to reduce the time of precipitation of the chromogenic complex without reducing the quality of the extracts. The dependence of the content of the chromogenic complex on the both age of the birch fungus and its layer was found. The inhibition of the ABTS^{•+} radical by the TEAC method was used to evaluate the antioxidant activity of all obtained extracts with and without the chromogenic complex. Statistical processing of the results of determining the antioxidant activity of chaga extracts prepared at different temperatures, with and without the chromogenic complex, was carried out.

Keywords: birch fungus, chaga, *Inonotus Obliquus*, chromogenic complex, extraction, TEAC method, ABTS^{•+} radical cation, antioxidant activity

For citation: Shabalina, O.V., Grigoryeva, K.V., Chernigova, EG., Bazhenov, B.N. Influence of extraction conditions on the properties of birch mushroom (chaga) preparations. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 73–84. doi: 10.17223/24135542/39/5

Введение

Чага – трутовик скошенный – паразитный гриб *Inonotus Obliquus* (Pers.) Pil., (*Fungus betulinus*) сем. Гименохетовых, состоящий из двух слоев [1, 2], впитывает в себя все биологически активные вещества, направляемые деревом к пораженному месту (рис. 1).

Inonotus Obliquus произрастает на разных деревьях, лечебным же считается лишь бересковый трутовик [3]. Чага, обладая высокой биологической активностью, привлекает к себе внимание исследователей по всему миру как продукт, способный помочь в решении ряда вопросов, связанных в том

числе и с заболеваниями, инициируемыми избытком свободных радикалов в организме. Об этом свидетельствует внушительное количество публикаций [4–6].



Рис. 1. Вид внешнего (черного) и внутреннего (коричневого) слоев чаги на березе

Установлено, что биологическую активность обеспечивают соединения, входящие в состав водорастворимого хромогенного полифенолкарбонового (ПФК) или хромогенного комплекса (ХК) – полимера нерегулярного строения, синтезируемого из лигниновых фрагментов древесины [7–9]. Содержание этого комплекса в употребляемом лекарственном сырье зависит от природных (условия произрастания березы, возраст дерева и гриба) и техногенных факторов (время сбора, хранение и обработка сырья). Стоит отметить, что в нормах национальной Системы сертификации ГОСТ Р (ГСС), в Государственной Фармакопее предусмотрена численная оценка качества выпускаемой продукции по массовой доле ($m, \%$) некоего контролируемого показателя, но не по величине биологической активности, так как в этом случае для каждой серии препарата требовалось бы исследовать весь комплекс ингредиентов и факторов внешнего воздействия на ожидаемый биологический эффект [10]. Поэтому данная работа – попытка поиска зависимости содержания хромогенного комплекса, отвечающего за биологическую активность чаги, от возраста и слоя гриба, оптимальных температурных условий для получения водных экстрактов чаги с наибольшими содержанием ХК, а также численной оценки качества биопродукции по величине антиоксидантной активности (АОА)¹ для дальнейших исследований компонентов чаги в качестве актуального продукта природного происхождения.

¹ Термин «антиоксидантная активность» включает в себя в том числе и рассматриваемую в данной работе антирадикальную активность.

Материалы и методы

Для установления зависимости количественного выделения ХК от условий экстракции использовали аптечный препарат компании «ФитоФарм» (ПКФ «Фитофарм» ООО, г. Анапа).

Для определения зависимости содержания ХК от слоя и возраста гриба было взято три образца разного возраста [11].

Сбор и пробоподготовку осуществляли в соответствии с требованиями фармакопеи, а также методом, предложенным авторами статьи [12–14].

Влажность сырья определяли на влагомере фирмы AND ML-50, Япония.

АОА оценивали *in vitro* методом TEAC по ингибираванию стабильного катион-радикала 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS⁺). Измерения проводили на спектрофотометре ПЭ-5300В компании Промэколаб (Санкт-Петербург) при длине волны 730 нм в терmostатируемых кюветах при температуре 37°C [15].

Определение содержания хромогенного комплекса

Для установления зависимости содержания ХК от условий экстракции готовили водные вытяжки из аптечных препаратов [16].

Сырея крупного помола предварительно измельчали до порошкообразного состояния. 2,5 г измельченной пробы помещали в колбу, добавляли 75 мл дистиллированной воды и оставляли на 1 ч при комнатной температуре. Далее в течение 2 ч нагревали с обратным холодильником до температур 65, 75, 85 и 95°C (фармакопея дает указание проводить выделение ХК при температуре слабого кипения).

Полученные экстракты отфильтровывали через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 250 мл. Водное извлечение охлаждали до комнатной температуры и доводили водой до метки.

12,5 мл фильтрата досуха выпаривали на водяной бане и выдерживали в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре 100–105°C в предварительно взвешенных чашках. Получали вес сухого остатка, содержащего ХК (m_1). К 50 мл фильтрата добавляли 25%-ный раствор HCl до pH 1–2, перемешивали и оставляли на 30 мин отстаиваться. Выпавший темно-коричневый осадок, который является хромогенным комплексом, отфильтровывали через бумажный фильтр, а 12,5 мл фильтрата, полученного после осаждения ХК, досуха выпаривали на водяной бане и выдерживали в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре 100–105°C в предварительно взвешенных фарфоровых чашках: получали вес сухого остатка без ХК (m_2).

Содержание хромогенного комплекса, %, рассчитывали по формуле

$$X = \frac{V_1(m_1 - m_2) \times 100 \times 100}{m \times V_2(100 - W)}, \quad (1)$$

где m – масса сырья, г; m_1 – масса сухого остатка с ХК, г; m_2 – масса сухого остатка без ХК, г; V_1 – объем экстракта, мл; V_2 – объем фильтрата, взятый для осаждения ХК, мл; W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

При обработке результатов оказалось, что ХК эффективнее извлекается при температуре 85°C, поэтому дальнейшее исследование проводили, опираясь на полученные данные.

Нами было предложено вести осаждение ХК при слабом нагревании в течение 5 мин без отстаивания. Эффективность такого решения доказали следующим образом: для каждого из пяти образцов приготовили водные экстракты при температурах 85°C (как более эффективная) и 95°C (методика фармакопеи). Фильтрат разделили на две равные части: из одной части ХК осаждали по методике фармакопеи (выдерживая 30 мин при комнатной температуре), а другую часть после добавления HCl нагревали в течение 5 мин до 30°C.

Модифицированную методику использовали для нахождения зависимости содержания ХК от возраста и слоя гриба.

Определение антиоксидантной активности экстрактов чаги

Для оценки антиоксидантной активности водных экстрактов чаги к 2 мл водного раствора ABTS⁺ с начальной оптической плотностью 0,7–0,8 ед. каждые 4 мин добавляли по 2 мкл исследуемого раствора, разведенного 1:20 дистиллированной водой. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. По полученным значениям оптических плотностей рассчитали степень ингибирования радикала:

$$ing, \% = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где A_0 – оптическая плотность раствора ABTS⁺ без антиоксиданта; A_i – оптическая плотность раствора ABTS⁺ антиоксиданта, и построили график $ing(\%) = f(C_n)$, где C_n рассчитывалась на начальную навеску чаги по формуле

$$C_n = \frac{C_0 \times 20n}{2000 + 20n}, \quad (3)$$

C_0 – начальная концентрация антиоксиданта, мкг/мл, n – количество добавлений 20 мкл антиоксиданта.

Величину АОА экстрактов определяли по формуле

$$AOA = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{\text{экстракт}}}{\operatorname{tg} \alpha_{\text{тролокс}}}, \quad (4)$$

где $\alpha_{\text{экстракт}}$, $\alpha_{\text{тролокс}}$ – углы наклонов графиков $ing(\%) = f(C_n)$ для исследуемого антиоксиданта и тролокса соответственно.

Статистическая обработка экспериментальных данных

Экспериментальные данные по определению антиоксидантной активности были получены в пяти повторностях. Оценка достоверности результатов проводилась с использованием t-критерия Стьюдента. Различие считали достоверным при вероятности 95%.

Результаты

В результате проведенного исследования установлено, что наиболее полное осаждение хромогенного комплекса происходит при 85°C (рис. 2).

Об этом же свидетельствуют высокая степень ингибиования (рис. 3) и рассчитанные значения АОА водных экстрактов чаги с XK при этой температуре (рис. 4). Дальнейшее нагревание может вести к окислительной деструкции полифенолов комплекса, что и наблюдается при 95°C (см. рис. 2, 3) [17].

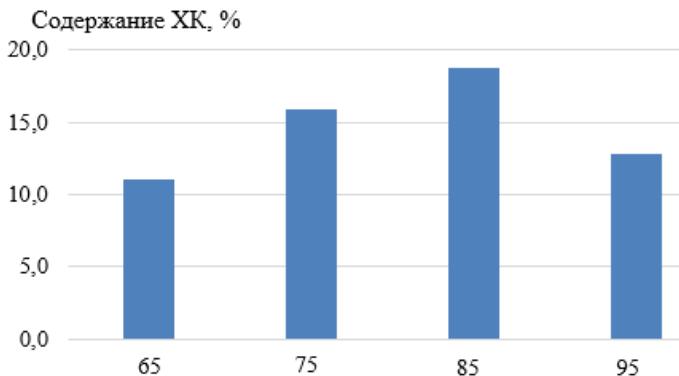


Рис. 2. Зависимость содержания хромогенного комплекса (%) от температуры извлечения

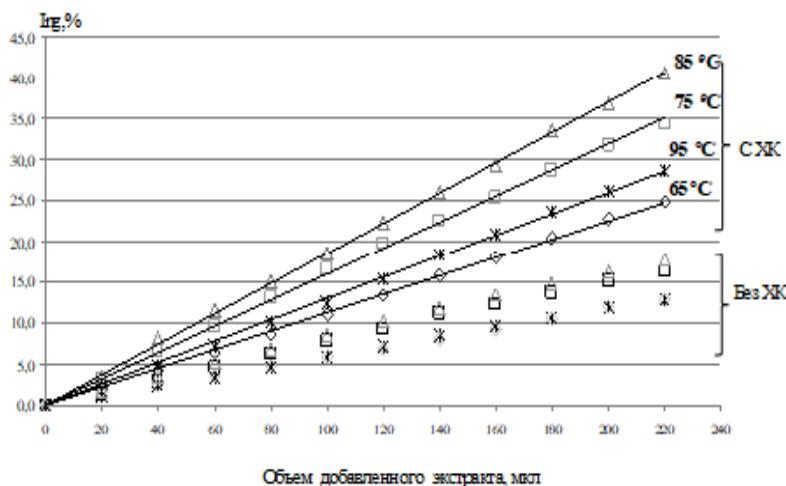


Рис. 3. Ингибиование катион-радикала

Невозможно оценить антиоксидантную активность самого комплекса, так как при его осаждении происходит окисление фенольных фрагментов, отвечающих за ингибиование радикалов, кроме того, соединения XK переходят в гидрофобное состояние [18]. Поэтому для оценки антиоксидантной активности XK рассчитывали АОА растворов с XK и без него, а разницу приписывали антиоксидантным свойствам XK. По рис. 4 видно, что фильтрат, оставшийся после отделения XK, также обладает высокой антиоксидантной активностью. Согласно фармакопее, водные экстракты содержат не менее 0,1% (в пересчете на резорцин) фенольных соединений (не входящие

в состав ХК), что, видимо, и дает такой весомый вклад в общую АОА чаги [12, 19]. Считается [9, 20], что биологическая активность чаги обеспечивается соединениями именно хромогенного комплекса; данная работа не опровергает этот факт, так как биологическая активность – это совокупность фармакологических эффектов и механизмов, в том числе и антиоксидантных, поэтому по оценке только лишь АОА нельзя судить о всей биологической активности экстракта.

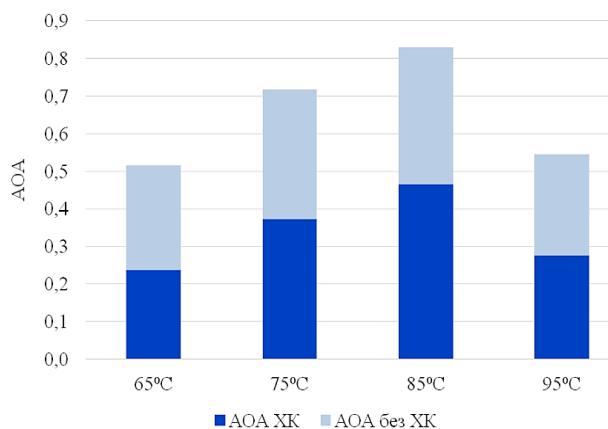


Рис. 4. Зависимость антиоксидантной активности экстрактов от температуры извлечения

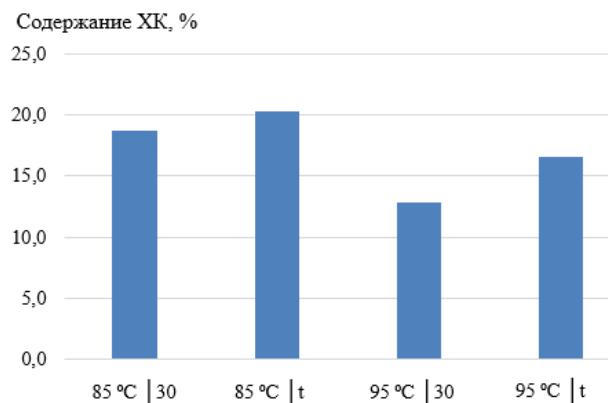


Рис. 5. Зависимость содержания хромогенного комплекса (%) от методики осаждения, нагретые (t) и поставшие 30 минут

При выполнении данной работы нами было предложено изменить методику осаждения ХК фармакопеи. Так, вместо 30 мин отстаивания экстракта после добавления кислоты раствор нагревали в течение 5 мин. На рис. 5 видно, что качество экстрактов, приготовленных при нагревании, мало отличается от таковых при отстаивании. Таким образом, это изменение позволило значительно сократить время обработки сырья без снижения его качества.

Основываясь на методике, опробованной на аптечных образцах, были исследованы образцы чаги, отличающиеся по возрасту. При благоприятных условиях чага живет около 10–20 лет, прикрепляясь внутренним (коричневым) слоем к дереву [11]. Этот слой меньше подвержен внешним влияниям, чем наружный (черный) слой (см. рис. 1), значит, содержание XK в слоях будет отличаться. Поэтому для каждого образца определяли содержание XK во внешнем и внутреннем слоях, значения АОА полученных водных экстрактов.

Как видно из рис. 6, содержание хромогенного комплекса во внутреннем слое с возрастом гриба почти не меняется, однако значительно возрастает для наружного. При этом АОА во внутреннем слое ниже, чем в наружном. В обоих слоях с возрастом наблюдается увеличение содержания как фенольных соединений, не входящих в состав XK, так и самого комплекса, однако, для наружного слоя эта зависимость выражена более ярко (рис. 7, 8). Таким образом, судя по АОА, XK формируется во внутреннем слое из фенольных соединений, поставляемых деревом к месту контакта, но накапливается в наружном слое (см. рис. 8).

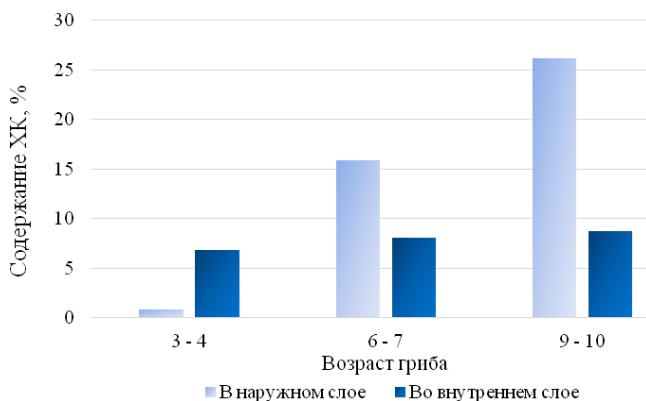


Рис. 6. Содержание хромогенного комплекса в зависимости от возраста гриба в наружном и внутреннем слоях

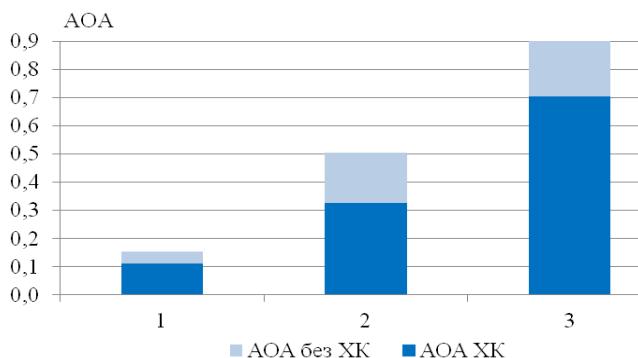


Рис. 7. Зависимость антиоксидантной активности от возраста гриба в водных экстрактах наружного слоя с хромогенным комплексом и без него

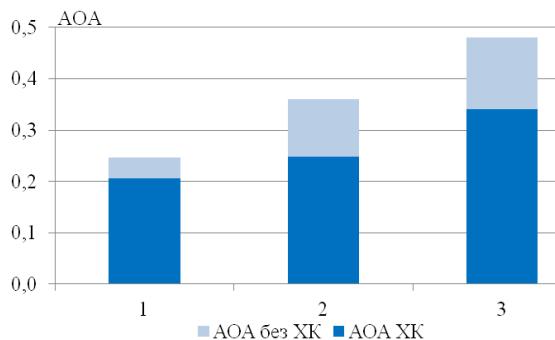


Рис. 8. Зависимость антиоксидантной активности от возраста гриба в водных экстрактах внутреннего слоя с хромогенным комплексом и без него

Статистическая обработка результатов определения антиоксидантной активности экстрактов чаги, приготовленных при разной температуре, с хромогенным комплексом и без него отображена в таблице [21].

Статистическая обработка результатов определения антиоксидантной активности экстрактов чаги, приготовленных при разной температуре с хромогенным комплексом и без него

Содержание XK	$t, ^\circ\text{C}$	N	X	S	S_x	$t (95, f)$	Δx
Без XK	65	5	0,277	0,027	0,012	2,776	0,03
	75		0,344	0,044	0,020		0,06
	85		0,362	0,043	0,019		0,05
	95		0,268	0,032	0,014		0,04
С XK	65	5	0,514	0,054	0,024	2,776	0,07
	75		0,716	0,097	0,043		0,12
	85		0,828	0,072	0,032		0,09
	95		0,544	0,050	0,022		0,06

Примечание. N – число повторностей, X – среднее значение определяемой величины, S – стандартное отклонение, S_x – стандартное отклонение средней величины, $t (95, f)$ – критерий Стьюдента, Δx – доверительная вероятность.

Выводы

В данной работе оптимизировано получение водорастворимых экстрактов чаги с максимальной антиоксидантной активностью извлекаемых соединений. Изменение способа осаждения хромогенного комплекса привело к сокращению времени обработки экстрактов без потери их качества. Доказано, что антиоксидантная активность водных экстрактов чаги зависит в большей мере от содержания фенольных соединений, не входящих в состав хромогенного комплекса. А содержание самого комплекса во внутреннем слое ниже, чем в наружном, и практически не зависит от возраста гриба, но значительно возрастает в наружном слое. Таким образом, полученные результаты могут стать хорошей опорой для дальнейшего исследования как соединений хромогенного комплекса, так и использования самой чаги в составе смеси антиоксидантов.

Список источников

1. Муравьёва Д.А., Самылина И.А., Яковлева Г.П. Фармакогнозия. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Медицина, 2007. 657 с.
2. Телятьев В.В. Полезные растения Центральной Сибири. Иркутск : Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1985. 384 с.
3. Атлас ареалов и ресурсов лекарственных растений СССР / гл. ред. П.С. Чиков. М. : ГУГК, 1980. 322 с.
4. Szychowski K.A., Skóra B., Pomianek T., Gmiński J. *Inonotus obliquus* – from folk medicine to clinical use // Journal of Traditional and Complementary Medicine. 2021. Vol. 11, is. 4. P. 293–302. doi: 10.1016/j.jtcme.2020.08.003
5. Yan-Mei Wei, Li Yang, Wen-Li Mei, Hui-Qin Chen, Cai-Hong Cai, Wei Li, Wen-Hua Dong, Zhi-Bao Chen, Hao-Fu Dai. Phenolic compounds from the sclerotia of *Inonotus obliquus* // Natural Product Research. 2022. Vol. 36, is. 9. P. 2413–2417. doi: 10.1080/14786419.2020.1833202
6. Thomas P.W., Elkhatib W.A., Daba G.M. Chaga (*Inonotus obliquus*): a medical marvel but a conservation dilemma? // Sydowia. 2020. Vol. 72. P. 123–130. doi: 10.12905/0380.sydowia72-2020-0123
7. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Химические и медико-биологические свойства чаги (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2006. Т. 40, № 10. С. 37–44.
8. Калашникова Е.А. Изучение химического состава и стандартизация сырья и лекарственного препарата «Бефунгин» : автореф. дис. ... д-ра фарм. наук. Пятигорск, 2003. 23 с.
9. Сысоева М.А., Кузнецова О.Ю., Гамаюрова В.С., Суханов П.П., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Структурная организация и свойства полифенолов чаги // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 1. С. 244–250.
10. Востоков В.М., Смирнова В.М., Пачурин Г.В. Биологическая активность – важнейший показатель качества лекарственной биопродукции // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 12, ч. 1. С. 17–21.
11. Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. Чага, чаговит, чагалюкс в лечебной и профилактической практике. М. : Эдас, 2008. 66 с.
12. Государственная фармакопея Российской Федерации / науч. ред. С.В. Емшанова и др. 14-е изд. М. : М-во здравоохранения РФ, 2018. Т. IV: Биологические лекарственные препараты. Растительные средства и препараты. Гомеопатические фармацевтические субстанции. 7019 с.
13. Heinrich M., Pozharitskaya O.N., Shikov A.N., Wagner H., Makarov V.G., Verpoorte R. Medicinal Plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications // Journal of Ethnopharmacology. 2014. Vol. 154 (3). P. 481–536. doi: 10.1016/j.jep.2014.04.007
14. Чернигова Е.Г., Григорьева К.В., Баженов Б.Н., Шабалина О.В. Влияние условий экстракции на свойства препаратов березового гриба *Inonotus obliquus* (чага) // Вестник Иркутского университета. 2022. № 25. С. 66–67.
15. Хасанов В.Б., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 63–75.
16. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. Вып. 1, 2. М. : М-во здравоохранения РФ, 1987. 333, 397 с.
17. Терлецкая В.А., Рубанка Е.В., Зинчеко И.Н. Влияние технологических факторов на процесс экстракции плодов рябины черноплодной // Техника и технология пищевых производств. 2013. № 4. С. 127–131.
18. Комплексное изучение физиологически активных веществ низших растений : сб. ст. / Акад. наук СССР. Ботан. ин-т им. В. Л. Комарова. М.–Л. : Наука, 1961. 280 с.
19. Lee In-Kyoung, Kim Young-Sook, Jang Yoon-Woo, Jung Jin-Young, Yun Bong-Sik. New antioxidant polyphenols from the medicinal mushroom *Inonotus obliquus* // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2007. Vol. 17. P. 6678–6681. doi: 10.1016/j.bmcl.2007.10.072

20. Zheng W., Zhang M., Zhao Y., Miao K., Jiang H. NMR-based metabonomic analysis on effect of light on production of antioxidant phenolic compounds in submerged cultures of *Inonotus obliquus* // *Bioresource Technol.* 2009. Vol. 100 (19). P. 4481–4487.
21. Гордон А., Форд Р. Спутник химика : пер. с англ. М. : Мир, 1976. 542 с.

References

1. Murav'eva D.A., Samylina I.A., Yakovleva G. P. *Farmakognziya* [Pharmacognosy]. 4th ed., rev. and augm. Moscow: Meditsina, 2007. 657 p.
2. Telyat'ev V.V. *Poleznye rasteniya Tsentral'noy Sibiri* [Useful Plants of Central Siberia]. Irkutsk: Vostochno-Sibirskoye knizhnoe izdatel'stvo, 1985. 384 p.
3. *Atlas arealov i resursov lekarstvennykh rasteniy SSSR* [Atlas of Ranges and Resources of Medicinal Plants of the USSR] / ed. by P.S. Chikov. Moscow: GUGK, 1980. 322 p.
4. Szychowski K.A., Skóra B., Pomianek T., Gmiński J. *Inonotus obliquus* – from folk medicine to clinical use. *Journal of Traditional and Complementary Medicine.* 2021. Vol. 11, is. 4. P. 293–302. doi: 10.1016/j.jtcme.2020.08.003
5. Yan-Mei Wei, Li Yang, Wen-Li Mei, Hui-Qin Chen, Cai-Hong Cai, Wei Li, Wen-Hua Dong, Zhi-Bao Chen, Hao-Fu Dai. Phenolic compounds from the sclerotia of *Inonotus obliquus*. *Natural Product Research.* 2022. Vol. 36, is. 9. P. 2413–2417. doi: 10.1080/14786419.2020.1833202
6. Thomas P.W., Elkhateeb W.A., Daba G.M. Chaga (*Inonotus obliquus*): a medical marvel but a conservation dilemma? *Sydowia.* 2020. Vol. 72. P. 123–130. doi: 10.12905/0380-sydowia72-2020-0123
7. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. Khimicheskie i mediko-biologicheskie svoystva chagi (obzor) [Chemical and medicobiological properties of chaga (review)] // *Khimiko-farmatsevticheskiy zhurnal* [Pharmaceutical Chemistry Journal]. 2006. Vol. 40, No. 10. P. 37–44.
8. Kalashnikova E.A. *Izuchenie khimicheskogo sostava i standartizatsiya syrya i lekarstvennogo preparata «Befungin»* [Study of the chemical composition and standardization of raw materials and the medicinal product «Befungin»]: abstr. of Dr. Pharm. Sci. diss. Pyatigorsk, 2003. 23 p.
9. Sysoeva M.A., Kuznetsova O.Yu., Gamayurova V.S., Sukhanov P.P., Ziyatdinova G.K., Budnikov G.K. Strukturnaya organizatsiya i svoystva polifenolov chagi [Structural organization and properties of chaga polyphenols] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2004. No. 1. P. 244–250.
10. Vostokov V. M., Smirnova V. M., Pachurin G. V. Biologicheskaya aktivnost' – vazhneyshiy pokazatel' kachestva lekarstvennoy bioproduktov [Biological activity as the key indicator of medicinal bioproduct quality] // *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii* [International Journal of Applied and Fundamental Research]. 2017. No. 12, pt. 1. P. 17–21.
11. Shashkina M.Ya., Shashkin P.N., Sergeev A.V. Chaga, chagovit, chagaluks v lechebnoy i profilakticheskoy praktike [Chaga, Chagovit, Chagalux in therapeutic and preventive practice]. Moscow: Edas, 2008. 66 p.
12. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossийskoy Federatsii* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation] / ed. by S. V. Emshanova et al. 14th ed. Moscow: Ministry of Health of the Russian Federation, 2018. Vol. IV: Biologicheskie lekarstvennye preparaty. Rastitel'nye sredstva i preparaty. Gomeopaticheskie farmatsevticheskie substantsiy [Biological Medicinal Preparations. Herbal Remedies and Preparations. Homeopathic Pharmaceutical Substances]. 7019 p.
13. Heinrich M., Pozharitskaya O.N., Shikov A.N., Wagner H., Makarov V.G., Verpoorte R. Medicinal Plants of the Russian Pharmacopoeia; their history and applications. *Journal of Ethnopharmacology.* 2014. Vol. 154 (3). P. 481–536. doi: 10.1016/j.jep.2014.04.007

14. Chernigova E.G., Grigorieva K.V., Bazhenov B.N., Shabalina O.V. Vliyanie usloviy ekstraktsii na svoystva preparatov berezovogo griba *Inonotus obliquus* (chaga) [Influence of extraction conditions on the properties of preparations of the birch mushroom *Inonotus obliquus* (chaga)] // *Vestnik Irkutskogo universiteta* [Bulletin of Irkutsk University]. 2022. No. 25. P. 66–67.
15. Khasanov V.V., Ryzhova G.L., Maltseva E.V. Metody issledovaniya antioksidantov [Methods for studying antioxidants] // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials]. 2004. No. 3. P. 63–75.
16. *Gosudarstvennaya farmakopeya SSSR* [State Pharmacopoeia of the USSR]. 11th ed. Iss. 1, 2. Moscow: Ministry of Health of the USSR, 1987. 333 p., 397 p.
17. Terletskaya V. A., Rubanka E. V., Zinchenko I. N. Vliyanie tekhnologicheskikh faktorov na protsess ekstraktsii plodov ryabiny chernoplodnoy [Influence of technological factors on the extraction process of black chokeberry fruits] // *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv* [Food Processing: Techniques and Technology]. 2013. No. 4. P. 127–131.
18. *Kompleksnoe izuchenie fiziologicheskikh aktivnykh veshchestv nizshikh rasteniy*. Moscow–Leningrad: Nauka, 1961. 280 p.
19. Lee In-Kyoung, Kim Young-Sook, Jang Yoon-Woo, Jung Jin-Young, Yun Bong-Sik. New antioxidant polyphenols from the medicinal mushroom *Inonotus obliquus*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2007. Vol. 17. P. 6678–6681. doi: 10.1016/j.bmcl.2007.10.072
20. Zheng W., Zhang M., Zhao Y., Miao K., Jiang H. NMR-based metabonomic analysis on effect of light on production of antioxidant phenolic compounds in submerged cultures of *Inonotus obliquus*. *Bioresource Technol*. 2009. Vol. 100 (19). P. 4481–4487.
21. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist's Companion] / transl. from Engl. Moscow, 1976. 542 p.

Сведения об авторах:

Шабалина Олеся Викторовна – преподаватель Иркутского государственного университета (Иркутск, Россия). E-mail: olive1990@inbox.ru

Григорьева Кристина Витальевна – студент Иркутского государственного университета (Иркутск, Россия).

Чернигова Елизавета Григорьевна – студент Иркутского государственного университета (Иркутск, Россия).

Баженов Борис Николаевич – кандидат химических наук, доцент Иркутского государственного университета (Иркутск, Россия). E-mail: scorpio1956@mail.ru

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

Information about the authors:

Shabalina Olesya V. – Teacher, Irkutsk State University (Irkutsk, Russian Federation). E-mail: olive1990@inbox.ru

Grigorieva Kristina V. – Student, Irkutsk State University (Irkutsk, Russian Federation).

Chernigov Elizaveta G. – Student, Irkutsk State University (Irkutsk, Russian Federation).

Bazhenov Boris N – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Irkutsk State University (Irkutsk, Russian Federation). E-mail: scorpio1956@mail.ru

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

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 10.04.2025; принята к публикации 07.11.2025

The article was submitted 10.04.2025; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья
УДК 615.015.11:547.57:547.82
doi: 10.17223/24135542/39/6

***In silico* анализ производных 2'-аминохалкона: биодоступность, острая токсичность и фармакокинетика**

Алексей Михайлович Колобков¹, Виктор Иванович Павловский²

^{1, 2} Томский государственный университет, Томск, Россия

² Томский политехнический университет, Томск, Россия

¹ kolobkov2000@gmail.com

² victor_pavlovsky@mail.ru

Аннотация. Одним из инструментов медицинской химии XXI в. является применение *in silico* анализа ряда фармакологических характеристик соединений. Первичный скрининг представляет собой важный этап доклинических исследований и в ряде случаев позволяет оценить целесообразность дальнейшей разработки новых биологически активных соединений. В данной работе были проведены оценка *in silico* биодоступности и прогнозирование фармакокинетики производных 2'-аминохалкона с помощью интернет-ресурса SwissADME (SwissDrugDesign). На основании данных, полученных при использовании онлайн-сервисов Way2DrugGusar, admetSAR 3.0, Deep-PK, а также ProTox-3.0, на модели организма крыс оценено значение LD₅₀ при пероральном введении с последующим отнесением изучаемых соединений к определенному классу токсичности в соответствии с Глобальной согласованной системой классификации и маркировки химических веществ (СГС). Исследуемые производные 2'-аминохалкона получены по реакции конденсации Кляйзена–Шмидта в условиях сонохимической активации с последующим их ацилированием и взаимодействием ряда ацилированных производных с соответствующим амином, структура целевых соединений подтверждена данными ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также ВЭЖХ-МС. В результате установлено, что все полученные соединения соответствуют эмпирическим правилам Липински и Вебера, что может говорить о их потенциально приемлемой биодоступности при пероральном приеме. Анализ острой цитотоксичности показал, что все исследуемые соединения могут относиться к IV классу токсичности. Прогнозирование фармакокинетики исследуемых соединения показало, что все полученные производные 2'-аминохалкона могут иметь высокую вероятность всасывания через ЖКТ, способность осуществлять диффузию через ГЭБ, не имеют ингибирующей активности Р-гликопротеина и не являются субстратом для данного белка. Все исследуемые производные 2'-аминохалкона потенциально могут быть ингибиторами активности различных изоформ цитохрома P450, а также не проявлять ингибирующего действия относительно белков-транспортеров OATP1B1, OATP1B3 и OATP2B1.

Ключевые слова: 2'-аминохалконы, биологическая активность, *in silico*, биодоступность, острая токсичность, фармакокинетика

Благодарности: Анализ полученных соединений методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и ВЭЖХ-МС проводился на базе лаборатории физико-химических методов анализа химического факультета Томского государственного университета.

Для цитирования: Колобков А.М., Павловский В.И. *In silico* анализ производных 2'-аминохалкона: биодоступность, острая токсичность и фармакокинетика // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 85–93. doi: 10.17223/24135542/39/6

Original article
doi: 10.17223/24135542/39/6

In silico analysis of 2'-aminochalcone derivatives: bioavailability, acute toxicity and pharmacokinetics

Alexey M. Kolobkov¹, Viktor I. Pavlovsky²

^{1, 2} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

² Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

¹ kolobkov2000@gmail.com

² victor_pavlovsky@mail.ru

Abstract. One of the instruments of medicinal chemistry of the XXI century is the application of in silico analysis of a number of pharmacological characteristics of compounds. Primary screening represents an important stage of preclinical studies and in some cases helps to evaluate the feasibility of further development of new biologically active compounds. In this work, in silico evaluation of bioavailability and prediction of pharmacokinetics of 2'-aminochalcone derivatives was performed using the online resource SwissADME (SwissDrugDesign). Based on the data obtained using online services Way2Drug Gusal, admetSAR 3.0, Deep-PK, and ProTox-3.0, the LD₅₀ value at oral administration was estimated on the model of rat organism with subsequent assignment of the studied compounds to a certain class of toxicity in accordance with the globally harmonized system of classification and labeling of chemical substances (GHS). The studied 2'-aminochalcone derivatives were obtained by the Kleisen-Schmidt condensation reaction under sonochemical activation conditions followed by their acylation and interaction of a number of acylated derivatives with the corresponding amine; the structure of the target compounds was confirmed by NMR and IR spectroscopy data, and also by HPLC-MS. As a result, it was found that all obtained compounds conform to the empirical rules of Lipinski and Weber, which may indicate their potentially acceptable bioavailability in oral administration. Analysis of acute cytotoxicity showed that all studied compounds may belong to class IV toxicity. Prediction of pharmacokinetics of the studied compounds showed that all derivatives of 2'-aminochalcone obtained may have a high probability of absorption through the GI tract, ability to diffuse through the BBB, lack of inhibitory activity of P-glycoprotein and are not a substrate for this protein. All investigated derivatives of 2'-aminochalcone can potentially be inhibitors of the activity of various isoforms of cytochrome P450, and also do not show inhibitory action with respect to transporter proteins OATP1B1, OATP1B3 and OATP2B1.

Keywords: 2'-aminochalcones, biological activity, in silico, bioavailability, acute toxicity, pharmacokinetics

Acknowledgments: The obtained compounds were analyzed by NMR, IR spectroscopy and HPLC-MS methods at the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, Faculty of Chemistry, Tomsk State University.

For citation: Kolobkov, A.M., Pavlovsky, V.I. In silico analysis of 2'-aminochalcone derivatives: bioavailability, acute toxicity and pharmacokinetics. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 85–93. doi: 10.17223/24135542/39/6

Введение

В настоящее время синтез и модификация оригинальных синтетических и природных органических соединений с целью создания новых биологически активных веществ (БАВ) представляет собой актуальную задачу медицинской химии. Однако разработка новых высокоеффективных фармацевтических субстанций – сложный, дорогой и длительный процесс, который на сегодняшний день оценивается в 2,6 млрд долл. США и занимает в среднем более 10 лет [1]. С развитием технологий одним из первых этапов в разработке нового БАВ стали его дизайн и первичный скрининг, представляющие собой важный этап доклинических испытаний, который в ряде случаев формирует четкое понимание целесообразности дальнейшей разработки нового биологически активного соединения, а также позволяет провести предварительную оценку физико-химических и фармакокинетических свойств будущих молекул.

Основной характеристикой, которая дает необходимую информацию о исследуемом соединении, является ADMET. Под аббревиатурой подразумевается совокупность фармакологических характеристик вещества, отражающих его адсорбцию, распределение, метаболизм, выведение и токсичность для организма (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, Toxicity). Животные модели (мыши, крысы, кролики, рыбы и др.) уже долгое время используются для тестирования различных видов биологической активности и токсичности. Однако испытания на животных *in vivo* ограничивают исследователей во времени, этических соображениях и финансовой составляющей. Возможность оценки *in silico* различных параметров ADMET новых биологически активных молекул позволяет прогнозировать их ожидаемые токсикологические и фармакокинетические профили, что может значительно дополнять тесты *in vitro* и *in vivo*, чтобы свести к минимуму время тестирования, этические нормы и финансовые затраты. Это делает анализ *in silico* важным инструментом в исследовании новых групп соединений, обладающих высоким потенциалом. Одной из таких групп молекул, представляющих собой перспективных кандидатов для синтеза новых высокоеффективных и малотоксичных БАВ, являются халконы [2, 3].

1,3-Диарил(гетарил)-2-пропен-1-оны (халконы) – это органические соединения, в которых два ароматических или гетероароматических кольца соединены α,β -ненасыщенной карбонильной системой, относящиеся к группе флавоноидов с незамкнутым пирановым кольцом (рис. 1) [4].

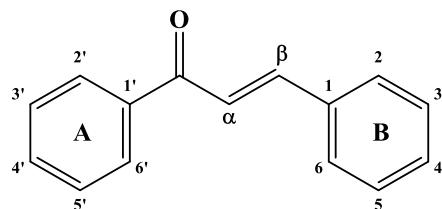


Рис. 1. Структурная формула простейшего халкона (1,3-дифенил-2-пропен-1-она)

Халконы обладают широким спектром биологической активности, что обусловлено присутствием различных заместителей в кольцах (метокси-, амино-, гидроксильные группы, галогены и др.) и делает данную группу соединений потенциальным высокоэффективным лигандом к различным биологическим мишеням [5]. Так, было установлено, что природные и синтетические халконы могут проявлять противовоспалительную [6], противоопухолевую [7], нейропротекторную [8] и другие виды биологической активности [9].

Таким образом, целью данного исследования является проведение первичного фармакологического скрининга производных 2'-аминохалкона с использованием *in silico* анализа основных ADMET характеристик – биодоступности, острой токсичности и фармакокинетики.

Методы исследования

Исследуемые соединения получены по реакции конденсации Кляйзена–Шмидта в условияхsonoхимической активации с последующим их ацилированием и взаимодействием ряда ацилированных производных с соответствующим амином. Структуры синтезированных соединений были подтверждены данными ЯМР-, ИК-спектроскопии и ВЭЖХ-МС.

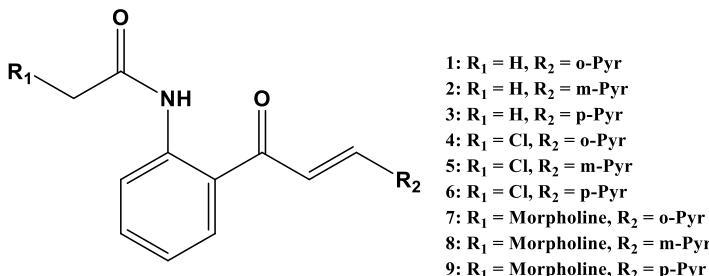


Рис. 2. Общая структурная формула производных 2'-аминохалкона

Для исследуемых соединений (рис. 2) были проведены оценка *in silico* биодоступности и прогнозирование фармакокинетики с помощью интернет-ресурса SwissADME (SwissDrugDesign) [10]. На основании данных, полученных с использованием онлайн-сервисов Way2Drug Gusrar [11], admetSAR 3.0 [12], Deep-PK [13] и ProTox-3.0 [14], на модели организма крыс оценено значение LD₅₀ при пероральном введении с последующим отнесением исследуемых соединений к определенному классу токсичности.

Результаты и обсуждение

Оценка биодоступности проводилась на основании двух эмпирических правил. Правило Липинского («правило пяти») состоит в том, что наибольшей биологической доступностью при пероральном введении характеризуются молекулы с молекулярной массой до 500 Да, содержащие не более 5 доноров

и 10 акцепторов водородной связи, а также имеющие коэффициент распределения в системе октанол–вода ($\log P_{oct/wat}$), не превышающий 5. Правило Вебера говорит о том, что соединение с высокой биодоступностью должно иметь 10 или менее подвижных связей и площадь полярной поверхности не более 140 \AA^2 . Полученные результаты по биодоступности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оценка биодоступности производных 2'-аминохалкона при пероральном введении

Характеристики	Соединения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
M, г/моль	266,29	266,29	266,29	300,74	300,74	300,74	351,40	351,40	351,40
Число доноров водородных связей	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Число акцепторов водородных связей	3	3	3	3	3	3	5	5	5
Площадь полярной поверхности, \AA^2	59,06	59,06	59,06	59,06	59,06	59,06	71,53	71,53	71,53
$\log P_{oct/wat}$	2,65	2,61	2,60	2,95	2,88	2,86	1,98	1,96	1,95
Количество подвижных связей	5	5	5	6	6	6	7	7	7

Согласно данным, представленным в табл. 1, можно сделать вывод о соответствии всех соединений критериям, предъявляемым правилами Липинского и Вебера. Следовательно, полученные производные 2'-аминохалкона могут характеризоваться высоким значением биологической доступности при пероральном введении. Это позволяет сделать предположение, что исследуемые молекулы могут иметь возможность абсорбироваться и доставляться по всему организму в случае использования в качестве лекарственного средства.

Классы токсичности определялись в соответствии с Глобальной согласованной системой классификации и маркировки химических веществ (СГС), значения LD₅₀ указаны в мг/кг:

Класс I: чрезвычайно токсично (LD₅₀ ≤ 5).

Класс II: высоко токсично (5 < LD₅₀ ≤ 50).

Класс III: умеренно токсично (50 < LD₅₀ ≤ 300).

Класс IV: мало токсично (300 < LD₅₀ ≤ 2 000).

Класс V: практически нетоксично (2 000 < LD₅₀ ≤ 5 000).

Класс VI: относительно безвредно (LD₅₀ > 5 000).

Прогнозируемые величины LD₅₀ изучаемых соединений 1–9 при пероральном введении в организм крыс с последующим отнесением их к одному из классов токсичности представлены в табл. 2.

На основании данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что все исследуемые производные 2'-аминохалкона могут относиться к IV классу токсичности (являются малотоксичными), так как их LD₅₀ находится в пределах от 300 до 2 000 мг/кг.

Таблица 2

**Прогнозирование острой токсичности производных 2'-аминохалкона
при их пероральном введении**

Соединения	LD ₅₀ , мг/кг					Класс токсичности
	admetSAR	Deep-PK	ProTox	Gusar	Среднее значение	
1	1 288,25	804,18	1 450,00	1 015,00	1 139,36	IV
2	1 122,02	923,33	1 000,00	1 259,00	1 076,09	IV
3	1 071,52	902,31	1 296,00	1 004,00	1 068,46	IV
4	912,01	773,05	2 025,00	254,30	991,09	IV
5	1 288,25	828,33	1 000,00	1 261,00	1 094,40	IV
6	1 096,48	828,33	2 025,00	1 473,00	1 355,70	IV
7	2 187,76	610,66	1 000,00	1 251,00	1 262,36	IV
8	1 148,15	544,25	1 000,00	1 214,00	976,60	IV
9	1 548,82	610,66	1 000,00	1 433,00	1 148,12	IV

Прогнозирование фармакокинетики проводилось по следующим показателям: диффузия через желудочно-кишечный тракт (ЖКТ), диффузия через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ), субстрат Р-гликопротеина, ингибиение активности Р-гликопротеина, ингибирование различных изоформ цитохрома P450 (CYP1A2, CYP2C19, CYP2C9, CYP2D6, CYP3A4), а также ингибирование активности белков ОАТР1В1, ОАТР1В3 и ОАТР2В1. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Прогнозирование фармакокинетики производных 2'-аминохалкона

Характеристики	Соединения								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Диффузия через ЖКТ	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Диффузия через ГЭБ	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Субстрат Р-гликопротеина	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ингибиение активности Р-гликопротеина	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ингибиение активности изоформ цитохрома P450	CYP1A2	+	+	+	+	+	-	-	-
	CYP2C19	+	+	+	+	+	+	+	+
	CYP2C9	-	-	+	-	-	+	-	+
	CYP2D6	-	-	-	-	-	-	-	-
	CYP3A4	-	-	+	-	-	+	-	+
Ингибиение активности ОАТР1В1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ингибиение активности ОАТР1В3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ингибиение активности ОАТР2В1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Согласно полученным результатам, представленным в табл. 3, можно говорить о том, что все исследуемые производные 2'-аминохалкона имеют высокую вероятность всасывания через ЖКТ, также может проходить диффузия через ГЭБ, однако ни одно из производных 2'-аминохалкона не является субстратом или ингибитором активности для Р-гликопротеина, что может

обуславливать пролонгированное действие данных соединений. У всех полученных производных 2'-аминохалкона может отсутствовать ингибирующая активность относительно изоформы цитохрома P450 – CYP2D6, однако относительно изоформы CYP2C19 все полученные производные имеют высокую вероятность проявления ингибирующей активности. Производные 2'-аминохалкона, в структуре которых присутствует морфолильный фрагмент, имеют вероятность отсутствия ингибирующей активности относительно CYP1A2. Производные, содержащие орта- и мета-пиридильные фрагменты, имеют вероятность отсутствия ингибирующей активности относительно изоформ CYP2C9 и CYP3A4, однако соединения с пара-пиридильным фрагментом имеют вероятность проявления ингибирирования активности данных изоформ. Все полученные производные 2'-аминохалкона имеют высокую вероятность отсутствия ингибирующей активности относительно белков-транспортеров OATP1B1, OATP1B3 и OATP2B1.

Заключение

Таким образом, при помощи современных онлайн-сервисов проведен *in silico* анализ биодоступности, острой токсичности и фармакокинетики производных 2'-аминохалкона. Установлено, что полученные производные 2'-аминохалкона могут характеризоваться высокой биодоступностью при пероральном введении и являться малотоксичными (IV класс токсичности). В результате прогнозирования фармакокинетики показано, что большая часть исследуемых производных 2'-аминохалкона имеет высокую вероятность всасывания через ЖКТ, способна осуществлять диффузию через ГЭБ, а также все полученные 2'-аминохалконы не являются ни субстратами, ни ингибиторами активности Р-гликопротеина. Исследуемые производные 2'-аминохалкона имеют вероятность проявления ингибирующей активности относительно изоформ цитохрома P450 – CYP2C19 и CYP1A2, исключение относительно последней изоформы составляют соединения с морфолильным фрагментом. Отсутствие ингибирующей активности может наблюдаться относительно изоформы CYP2D6, а также CYP2C9 и CYP3A4 для соединений с орта- и мета-пиридильными фрагментами. Все производные 2'-аминохалкона имеют вероятность отсутствия ингибирующей активности относительно белков-транспортеров OATP1B1, OATP1B3 и OATP2B1. Полученные данные показывают, что исследуемые производные 2'-аминохалкона могут являться перспективными кандидатами для синтеза новых оригинальных лекарственных препаратов.

Список источников

1. Chan H.S., Shan H., Dahoun T., Vogel H., Yuan S. Advancing drug discovery via artificial intelligence // Trends in pharmacological sciences. 2019. Vol. 40 (8). P. 592–604.
2. Raies A.B., Bajic V.B. *In silico* toxicology: computational methods for the prediction of chemical toxicity // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2016. Vol. 6 (2). P. 147–172.

3. Tsaioun K., Kates S.A. *ADMET for Medicinal Chemists: A Practical Guide*. New York : Wiley, 2011. 516 p.
4. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдрасилов Б.С., Музрафов Е.Н. *Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина*. Пущино : Synchrobook, 2013. 310 с.
5. Rammohan A., Sravya G., Zyryanov G.V., Reddy J.S., Rao C.N. Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2020. Vol. 18. (1). P. 433–458.
6. Nowakowska Z.A. A review of anti–infective and anti–inflammatory chalcones // *Eur. J. Med. Chem.* 2007. Vol. 42 (2). P. 125–137.
7. Bruyere C., Genovese S., Lallemand B., Ionescu-Motatu A., Curini M., Kiss R., Epifano F. Growth inhibitory activities of oxyprenylated and non–prenylated naturally occurring phenylpropanoids in cancer cell lines // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. Vol. 21 (14). P. 4174–4179.
8. Jeon K.H., Lee E., Jun K.Y., Eom J.E., Kwak S.Y., Na Y., Kwon Y. Neuroprotective effect of synthetic chalcone derivatives as competitive dual inhibitors against μ -calpain and cathepsin B through the downregulation of tau phosphorylation and insoluble A β peptide formation // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 121. P. 433–444.
9. Степкина Н.Н., Великородов А.В. Зависимость биологической активности халконов от их строения // *Фундаментальные исследования // Технические науки*. 2015. Т. 11 (3). С. 505–510.
10. SwissADME (SwissDrugDesign). URL: <http://www.swissadme.ch/>
11. Way2Drug Gusal. URL: <https://www.way2drug.com/gusal/>
12. admetSAR 3.0. URL: <https://lmmr.ecust.edu.cn/admetsar3/>
13. Deep-PK. URL: <https://biosig.lab.uq.edu.au/deeppk/>
14. ProTox-3.0. URL: <https://tox.charite.de/protox3/>

References

1. Chan H.S., Shan H., Dahoun T., Vogel H., Yuan S. Advancing drug discovery via artificial intelligence. *Trends in pharmacological sciences*. 2019. Vol. 40 (8). P. 592–604.
2. Raies A.B., Bajic V.B. In silico toxicology: computational methods for the prediction of chemical toxicity. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2016. Vol. 6 (2). P. 147–172.
3. Tsaioun K., Kates S.A. *ADMET for Medicinal Chemists: A Practical Guide*. New York: Wiley, 2011. 516 p.
4. Tarakhovsky Y.S., Kim Y.A., Abdrasilov B.S., Muzafarov E.N. *Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine*. Pushchino: Synchrobook, 2013. 310 p.
5. Rammohan A., Sravya G., Zyryanov G.V., Reddy J.S., Rao C.N. Chalcone synthesis, properties and medicinal applications: a review. *Environ. Chem. Lett.* 2020. Vol. 18. (1). P. 433–458.
6. Nowakowska Z.A. A review of anti–infective and anti–inflammatory chalcones. *Eur. J. Med. Chem.* 2007. Vol. 42 (2). P. 125–137.
7. Bruyere C., Genovese S., Lallemand B., Ionescu-Motatu A., Curini M., Kiss R., Epifano F. Growth inhibitory activities of oxyprenylated and non–prenylated naturally occurring phenylpropanoids in cancer cell lines. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2011. Vol. 21 (14). P. 4174–4179.
8. Jeon K.H., Lee E., Jun K.Y., Eom J.E., Kwak S.Y., Na Y., Kwon Y. Neuroprotective effect of synthetic chalcone derivatives as competitive dual inhibitors against μ -calpain and cathepsin B through the downregulation of tau phosphorylation and insoluble A β peptide formation. *Eur. J. Med. Chem.* 2016. Vol. 121. P. 433–444.
9. Stepkina N.N., Velikorodov A.V. Dependence of biological activity of chalcones on their structure. *Fundamental Research. Technical Sciences*. 2015. Т. 11 (3). P. 505–510.
10. SwissADME (SwissDrugDesign). URL: <http://www.swissadme.ch/>

11. *Way2Drug Gusar*. URL: <https://www.way2drug.com/gusar/>
12. *admetSAR 3.0*. URL: <https://lmmd.ecust.edu.cn/admetsar3/>
13. *Deep-PK*. URL: <https://biosig.lab.uq.edu.au/deeppk/>
14. *ProTox-3.0*. URL: <https://tox.charite.de/protox3/>

Сведения об авторах:

Колобков Алексей Михайлович – магистрант, лаборант лаборатории физико-химических методов анализа химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kolobkov2000@gmail.com

Павловский Виктор Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры природных соединений, фармацевтической и медицинской химии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия); профессор НОЦ Н.М. Кижнера Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: victor_pavlovsky@mail.ru

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

Information about the authors:

Kolobkov Alexey M. – Master's Student, Laboratory Assistant at the Laboratory of Physico-chemical Methods of Analysis, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kolobkov2000@gmail.com

Pavlovsky Viktor I. – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medical Chemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation); Professor of the Kizhner Research Center, National Research Tomsk Polytechnic University, (Tomsk, Russian Federation). E-mail: victor_pavlovsky@mail.ru

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

Статья поступила в редакцию 16.05.2025; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 16.05.2025; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья
УДК 543.544.5.068.7
doi: 10.17223/24135542/39/7

Выбор ароматического селектора стационарной фазы для реализации смешанного режима жидкостной хроматографии с применением подхода Welch

**Евгений Витальевич Упыренко¹, Дмитрий Андреевич Кургачев²,
Абдигали Абдиманапович Бакибаев³**

^{1, 2, 3} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ eugeniy.ipurenko@gmail.com

² kurgachev.tsu@gmail.com

³ bakibaev@mail.ru

Аннотация. Несмотря на разнообразие существующих хроматографических режимов, лабораторно синтезированных и коммерчески доступных стационарных фаз, обращенно-фазовый режим жидкостной хроматографии со спектрофотометрическим детектированием остается наиболее популярным и распространенным режимом жидкостной хроматографии, особенно в области фармацевтической промышленности, пищевой отрасли и токсикологической экспертизы. Это связано с тем, что подавляющее большинство известных органических соединений, в том числе физиологически активных, токсичных и эндогенных веществ, содержат в своем составе ароматическую функциональную группу. Ароматическая группа, как правило, поглощает излучение в ультрафиолетовой области, позволяя использовать простой, дешевый и чувствительный метод УФ-детектирования. Гидрофобный характер ароматической группы дает возможность реализовать хорошо изученный и простой механизм разделения, основанный на гидрофобном эффекте и дисперсионных взаимодействиях. При этом наиболее популярными являются гидрофобные стационарные фазы, такие как октилсилильные (C8) и октадецилсилильные (C18).

Один из эффективных способов решения данной проблемы – использование мультимодальных стационарных фаз, содержащих несколько функциональных групп для комбинации механизмов удерживания и селективности нескольких хроматографических режимов. Одним из типов мультимодальных стационарных фаз являются фазы, содержащие ароматические группы. Однако наиболее используемые стационарные фазы с ароматическими группами (фенильная, пентафтторфенильная) не обеспечивают достаточно сильные π -взаимодействия. Согласно обзору литературы, электронодефицитные ароматические группы, содержащие электроноакцепторные заместители, как правило, обеспечивают более сильные π -взаимодействия, чем электрононасыщенные ароматические группы.

В данной работе с применением подхода Welch «иммобилизованный гость» выбрана структура ароматического селектора, обеспечивающего сильные π -взаимодействия в смешанном обращенно-фазовом режиме жидкостной хроматографии. В ходе проведения эксперимента установлено, что динитроароматические группы демонстрируют сильное удерживание в широком диапазоне. Наибольшее удерживание продемонстрировал N-алкилзамещенный 2,4-динитроанилин, который выбран в качестве ароматического селектора.

Стационарная фаза, содержащая данную ароматическую группу, продемонстрировала возможность более сильного удерживания и селективного определения для полярных веществ на примере новокaina по сравнению с коммерчески доступными стационарными фазами C8 и C18. Показано более высокое удерживание на примере кетопрофена и напроксена по сравнению с коммерчески доступной пентафтторфенильной стационарной фазой за счет реализации π -взаимодействий. Продемонстрирована возможность практического применения разработанной стационарной фазы для определения действующих веществ и родственных примесей в комбинированном лекарственном препарате «Аскофен-П». Разработанная стационарная фаза обеспечивает более высокие селективность и удерживание для полярных соединений, таких как кофеин, теофиллин и парацетамол, по сравнению с коммерчески доступной стационарной фазой C8.

Ключевые слова: высокоеффективная жидкостная хроматография, мульти-модальная жидкостная хроматография, обращенно-фазовая хроматография, π -взаимодействия, динитроароматические группы, подход «иммобилизованного гостя» Welch

Для цитирования: Упрыенко Е.В., Кургачев Д.А., Бакибаев А.А. Выбор ароматического селектора стационарной фазы для реализации смешанного режима жидкостной хроматографии с применением подхода Welch // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 94–113. doi: 10.17223/24135542/39/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/7

Selecting of the stationary phase aromatic selector for the implementation of mixed mode liquid chromatography using the Welch mode

Evgeny V. Upyrenko¹, Dmitry A. Kurgachev², Abdigali A. Bakibaev³

^{1, 2, 3} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ eugeniy.upyrenko@gmail.com

² kurgachev.tsu@gmail.com

³ bakibaev@mail.ru

Abstract. Despite the variety of the chromatographic modes, laboratory-synthesized and commercially available stationary phases, the reversed-phase liquid chromatography with spectrophotometric detection remains the most popular and widespread liquid chromatography mode, especially in the pharmaceutical industry, food industry and forensic chemistry. This is due to the fact that the vast majority of known organic compounds, including physiologically active, toxic and endogenous substances, contain an aromatic functional group. The aromatic group, as a rule, absorbs radiation in the ultraviolet region, allowing the use of a simple, cheap and sensitive method of UV detection. The hydrophobic nature of the aromatic group allows the implementation of a well-studied and handling separation mechanism based on the hydrophobic effect and dispersion interactions. In this case, the most popular are hydrophobic stationary phases, such as octylsilyl (C8) and octadecylsilyl (C18) stationary phases. One of the effective ways to solve this issue is to use multimodal stationary phases containing several functional groups to combine retention mechanisms and selectivity of several

chromatographic modes. One of the types of multimodal stationary phases are phases containing aromatic groups. However, the most commonly used stationary phases with aromatic groups (phenyl, pentafluorophenyl) do not provide sufficiently strong π -interactions. According to the literature review, electron-deficient aromatic groups containing electron-withdrawing substituents, as a rule, provide stronger π -interactions than electron-saturated aromatic groups.

In this work, using the Welch "immobilized guest" approach, the structure of the aromatic selector providing strong π -interactions in the mixed reversed-phase liquid chromatography mode was selected. During the experiment, it was found that dinitroaromatic groups demonstrate strong retention in a wide range. The highest retention was demonstrated by N-alkyl-substituted 2,4-dinitroaniline, which was chosen as an aromatic selector.

The obtained stationary phase containing *N*-propyl-substituted 2,4-dinitroaniline group demonstrated the possibility of stronger retention and selective determination for polar substances using novocaine as an example compared to commercially available C8 and C18 stationary phases. Advanced retention was demonstrated for ketoprofen and naproxen compared to the commercially available pentafluorophenyl stationary phase due to the implementation of π -interactions. The possibility of practical application of the developed stationary phase for the determination of active pharmaceutical ingredients and related impurities in the combination drug "Askofen-P" was demonstrated. The developed stationary phase provides higher selectivity and retention for polar compounds such as caffeine, theophylline and paracetamol compared to the commercially available C8 stationary phase.

Keywords: high performance liquid chromatography, multimodal liquid chromatography, reversed-phase liquid chromatography, π -interactions, dinitroaromatic groups, Welch "immobilized guest"

For citation: Upyrenko, E.V., Kurgachev, D.A., Bakibaev, A.A. Selecting of the stationary phase aromatic selector for the implementation of mixed mode liquid chromatography using the Welch mode. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 94–113. doi: 10.17223/24135542/39/7

Введение

Значительное количество физиологически активных, токсичных и эндогенных веществ содержит в своем составе ароматическую функциональную группу [1–6]. Ароматическая группа, как правило, имеет гидрофобный характер и поглощает излучение в ультрафиолетовой области, что делает распространенным обращенно-фазовый режим ВЭЖХ (ОФ-ВЭЖХ) со спектрофотометрическим детектированием для исследования органических соединений, содержащих ароматическую группу [7–10].

В основе механизма удерживания ОФ-ВЭЖХ лежат гидрофобный эффект и дисперсионные взаимодействия, которые имеют универсальный и ненаправленный характер [11]. Это обуславливает не только преимущества данного режима, такие как простота эксплуатации и хорошо изученный механизм разделения, но и недостатки, к которым можно отнести низкую селективность для разделения региоизомерных анализаторов [12–15]. Кроме того, существует проблема недостаточного удерживания на сорбенте для некоторых полярных органических соединений.

Одно из самых эффективных решений данных проблем – использование мультимодальных стационарных фаз, содержащих одновременно несколько функциональных групп (селекторов) на поверхности сорбента [16–18]. Такого рода фазы позволяют реализовать одновременно несколько типов взаимодействий сорбент–сорбат, например ионообменные, диполь–дипольные, дисперсионные, взаимодействия посредством водородных связей и др. [18–22].

Мультимодальные стационарные фазы, содержащие ароматические функциональные группы, позволяют реализовать специфичные π -взаимодействия между сорбатом и сорбентом. Согласно обзору литературы, одни из наиболее распространенных и сильных подтипов π -взаимодействий являются параллельно-смещенные стэкинговые π -взаимодействия. При этом электронодефицитные ароматические группы, содержащие электроноакцепторные заместители, как правило, обеспечивают более сильные π -взаимодействия, чем электрононасыщенные ароматические группы [23]. Однако наиболее часто используемые в аналитической практике стационарные фазы для ВЭЖХ содержат фенильные или пентафторфенильные ароматические группы, не обеспечивающие достаточно сильные π -взаимодействия. Кроме того, ацетонитрил (CH_3CN) – наиболее распространенный растворитель – в значительной степени подавляет π -взаимодействия между сорбатом и сорбентом, содержащими ароматические группы [24–27].

Несмотря на то, что сегодня существует широкое разнообразие стационарных фаз с ароматическими группами (табл. 1), наиболее используемыми остаются стационарные фазы с фенильными и пентафторфенильными ароматическими группами.

Таблица 1

Стационарные фазы для ВЭЖХ с ароматическими селекторами

Ароматические группы	Производители или научно-исследовательские группы
Фенил	
Бифенил	
Дифенил	
Пентафторфенил	Agilent Technologies, Phenomenex, GL Sciences, ACE, Restek, Thermo Fisher Scientific, Helix, Halo, COSMOSIL и др.
Фениламинопропил	M.G. Kiseleva, P.N. Nesterenko [28]
Нафталин	“ π NAP COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
<i>N</i> (9-Метилантрацен)аминопропил	M. Verzele, N. Van de Velde [29]
Фенотиазин	“Buckyprep-M COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
Пиреналкил	“PYE COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
	“Buckyprep COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
	B. Lin, H.-B. He, Z.-G. Shi et al. [30]
	C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, L.M. Hunnicutt et al. [31]
Пентабромфенил	“PBB COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
Пентафторбензамид	G. Félix, C. Bertrand [32]
Кофеин	G. Félix, C. Bertrand [33]
	G. Félix, C. Bertrand, F. Van Gastel [34]
Фталимид	“Acclaim Phenyl-1” Thermo Fisher Scientific

Окончание табл. 1

Ароматические группы	Производители или научно-исследовательские группы
Тетрахлорфталимид	Ph. Jadaud, M. Caude, R. Rosset [35]
	L. Nondek [36]
	W. Holstein, H. Hemetsberger [37]
	W. Holstein [38]
Пиридин	“PY COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
	“BEH 2EP” Waters
	“2-PIC” Waters
	“Epic HILIC-Pi” Perkin Elmer
2-Хиназолин	C.H. Lochmüller, S.F. Marshall, D.R. Welder [39]
8-Хинолинол	A. Marshall, H.A. Mottola [40]
Нитрофенилэтил	“NPE COSMOSIL” Nacalai Tesque Inc.
4-Нитропропилбензол	“Nucleosil-NO ₂ ” MACHEREY-NAGEL
(4-Нитрофенил)мочевина	“CD-Screen” CycloLab Cyclodextrin R&D Laboratory Ltd.
Нитро-1,8-нафталимид	N. Kuroda, A. Sako, K. Ohyama, et al. [41]
	Y. Yamada, K. Ohyama, G. Onodera et al. [42]

Несмотря на свою привлекательность, стационарные фазы, содержащие несколько электроноакцепторных групп, ограничены несколькими примерами. Они представлены стационарными фазами, содержащими две и более нитрогрупп, и включают всего несколько коммерчески доступных примеров (таб. 2). Однако данные фазы не имеют описанных в литературе случаев практического применения для анализа реальных объектов в ОФ-ВЭЖХ, а также брошюр или руководств по эксплуатации и примеров применения на сайте производителя.

Таблица 2

Стационарные фазы для жидкостной хроматографии с ароматическими селекторами, замещенными двумя и более нитрогруппами

Ароматические группы	Производители или научно-исследовательские группы
2,4-Динитроанилин	PrincetonSFC DNP, Princeton Chromatography
3,5-Динитрофенил	SUMIPAX DI-NO ₂ SG, Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.
3,5-Динитробензамид	Whelk-O®1, Regis Technologies DACH-DNB, Regis Technologies
2,4-Динитрофеналанин	V. Schurig, D. Wistuba, G. Jung et al. [43]
2,4-Динитроанилин	L. Nondek, J. Málek [44] P. Ghosh, B. Chawla, P. Joshi et al. [45]
2,4-Динитроанилин и Толуолсульфонат серебра	J.C. Putman, S.M. Rowland, D.C. Podgorski et al. [46]
Тетранитробифенил	J.T. Ayres, C.K. Mann [47] G. Smets, V. Balogh, Y. Castrill [48]
2,4-Динитроанилин	K.J. Welch, N.E. Hoffman [49]
3,5-Динитробензоил-мераклопропил	
2,4-Динитрофенил-мераклопропил	
Пикрилмераклопропил	

Окончание табл. 2

Ароматические группы	Производители или научно-исследовательские группы
2,4-Динитроанилин	L. Nondek [36]
2,4,6-Тринитроанилин	
3,5-Динитробензамид	
2,4,6-Тринитрофенил-пропиловый эфир	
2,4,7,9-Тетранитро-флуореноксим	H. Klaar, H. Hemetsberger, H. Ricken [50]
2,4,7,9-Тетранитро-флуореноксим	
2,4,5,7-Тетранитро-флуоренимин	C.H. Lochmüller, R.R. Ryall, C.W. Amoss [51]

Стационарная фаза PrincetonSFC DNP используется для сверхкритической флюидной хроматографии. Стационарная фаза SUMIPAX DI-NO2 SG позиционируется для ВЭЖХ-анализа, но в литературе не описано примеров ее практического применения. Стационарная фаза CD-Screen направлена на определение циклодекстринов. Серия стационарных фаз компании Regis Technologies используется для хиральной хроматографии.

Несмотря на то, что в литературе описано большое количество работ по разработке и исследованию стационарных фаз, содержащих несколько нитрогрупп (см. табл. 2), их применение ограничено работами прошлого века для определения преимущественно полиароматических углеводородов в нормально-фазовом режиме ВЭЖХ.

В связи с этим разработка стационарных фаз с ароматическими группами, обеспечивающими реализацию сильных π -взаимодействий, в частности с электронодефицитными ароматическими группами, для реализации более сильных π -взаимодействий в смешанных режимах жидкостной хроматографии является актуальной задачей.

Методы

1. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Исследование удерживания ароматических веществ различной природы для выбора селектора, обеспечивающего наиболее сильные π -взаимодействия, а также исследование полученной стационарной фазы с динитроароматическим селектором проводились с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1260 Infinity LC, оснащенного диодно-матричным детектором (Agilent Technologies). Для исследования полученной стационарной фазы AWE-21 RP использовались коммерчески доступные стационарные фазы: XBridge C8 50 × 4,6 мм, 3,5 мкм (Waters); Spherisorb ODS2 150 × 4,6 мм, 5 мкм (Waters); Luna PFP(2) 150 × 4,6 мм, 3 мкм (Phenomenex); Zorbax Eclipse Plus Phenyl-Hexyl Rapid Resolution 150 × 4,6 мм, 3,5 мкм (Agilent); COSMOSIL 5PYE 250 × 4,6 мм, 5 мкм (Nacalai Tesque Inc.).

2. Схема и условия эксперимента для выбора ароматического селектора с применением подхода С.J. Welch «иммобилизованный гость»

Для выбора ароматического селектора, позволяющего реализовать сильные π -взаимодействия, был проведен эксперимент с применением подхода С. Welch «иммобилизованный гость» [52]. Суть данного подхода заключается в иммобилизации на поверхности сорбента аналита, который необходимо селективно определять (так называемый «иммобилизованный гость»), и исследовании удерживания различных веществ (потенциальных селекторов) на данном сорбенте (рис. 1). Вещество, демонстрирующее наибольшее удерживание, представляет собой наиболее перспективный селектор по отношению к «иммобилизованному гостю» с точки зрения удерживания и селективности.

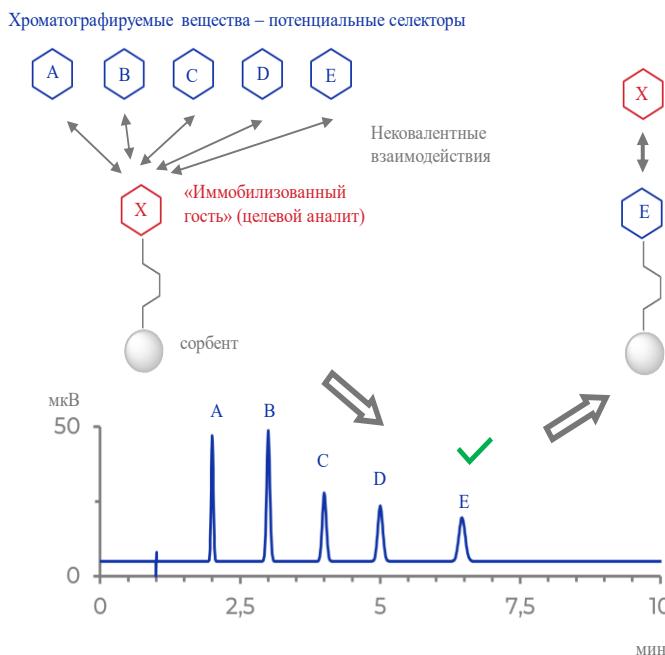


Рис. 1. Схема подхода С.J. Welch «иммобилизованный гость», использованного для выбора ароматического селектора стационарной фазы [52]

В настоящей работе в качестве «иммобилизованного гостя» использованы стационарные фазы, содержащие ароматические группы: пентафторфенильникю, фенилгексильникю и пиренэтильникю (рис. 2).

В качестве потенциальных селекторов исследован ряд ароматических веществ различной природы (подробно описаны в разд. «Результаты»). В качестве подвижной фазы использован состав *n*-гексан-изопропанол в объемном соотношении (60:40), который позволяет реализовать сильные π -взаимодействия и минимизировать вклад гидрофобного эффекта в удерживание потенциальных селекторов.

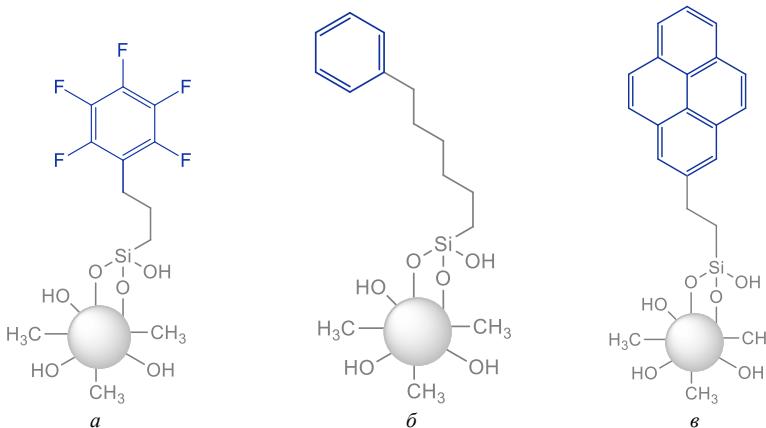


Рис. 2. Структурные формулы использованных стационарных фаз, содержащих ароматические группы: *а* – Luna PFP(2) 150 × 4,6 мм, 3 мкм (Phenomenex); *б* – Zorbax Eclipse Plus Phenyl-hexyl 150 × 4,6 мм, 3 мкм (Agilent Technologies); *в* – COSMOSIL 5PYE 250 × 4,6 мм, 5 мкм (Nacalai Tesque Inc.)

3. Процедура получения стационарной фазы с *N*-пропилзамещенным 2,4-динитроанилиновым селектором

Для получения стационарной фазы с *N*-пропилзамещенным 2,4-динитроанилиновым селектором, получившей название AWE-21 RP, на первом этапе получали модификатор, содержащий силанизирующую группу и ароматическую группу (рис. 3). Реакцию вели в полипропиленовой пробирке постепенно приливая (3-аминопропил)триметоксисилан (АПТМС) (0,95 моль) к раствору 1-хлоро-2,4-динитробензола (1 моль) и триэтиламина (ТЭА) (2 моль) в толуоле. Реакционную смесь подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 мин.

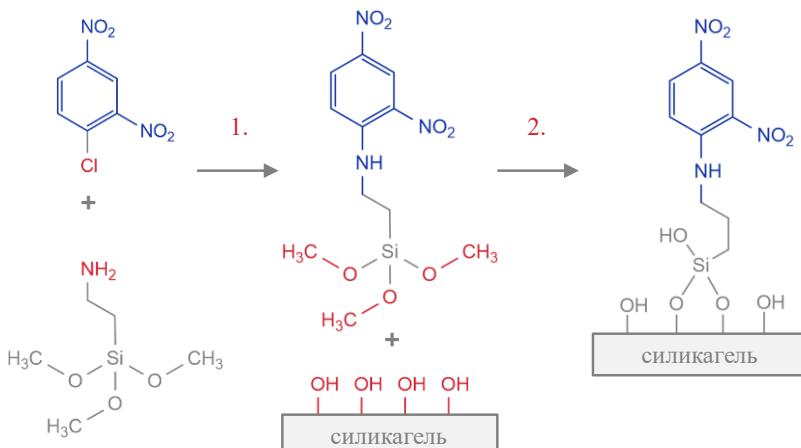


Рис. 3. Схема получения стационарной фазы AWE-21 RP:
 1 – АПТМС, 1-хлор-2,4-динитробензол, триэтиламин, толуол, УЗО 30 мин;
 2 – силикагель, модификатор AWE-21 RP, толуол–метанол (50:50), 80°C, 8 ч

На втором этапе (см. рис. 3) к реакционной смеси добавляли метанол, силикагель для ВЭЖХ и подвергали реакционную смесь нагреву при 80°C и ультразвуковому воздействию в течение 8 ч. По окончании воздействия модифицированный силикагель помещали в пустую хроматографическую колонку объемом 14 мл и с помощью ВЭЖХ-насоса промывали ацетонитрилом, метанолом и водой для удаления непрореагированного модификатора.

Промытый силикагель суспендировали в растворителе, переносили в пакер объемом 30 мл и с помощью ВЭЖХ-насоса упаковывали хроматографическую колонку размером 150 × 4,6 мм, поддерживая постоянное давление около 600 бар.

Результаты

В ходе исследования удерживания ароматических веществ на стационарных фазах, содержащих ароматические группы, обнаружено, что вещества, содержащие электронодонорные заместители и конденсированные ароматические группы, демонстрируют слабое удерживание (коэффициент удерживания $k' < 1$; табл. 3, рис. 4). Исключение составляют ароматические группы, содержащие атом азота, которые демонстрируют более сильное удерживание, связанное с взаимодействиями $\text{NH}-\pi$, и асимметричную форму пика (в табл. 3 отмечены знаком «*»). Данные ароматические группы не подходят для использования в качестве потенциальных селекторов.

Таблица 3

Значения коэффициента удерживания k' веществ, содержащих электрононасыщенные и конденсированные ароматические группы, для исследованных стационарных фаз, содержащих ароматические группы

Группа	Вещество	Коэффициент удерживания k'		
		Пиренэтиль- ная фаза	Фенилгек- сильная фаза	Пентафторфе- нильная фаза
Электрононасы- щенные ароматические группы	Фенол	0,21	0,04	0,31
	Метилбензол	0,25	0,13	0,38
	Метоксибензол	0,34	0,19	0,44
	Аминобензол	0,47*	0,21*	0,88*
	Дифениламин	0,38	0,20	0,32
	<i>N,N</i> -Диэтиланилин	0,38	0,25*	0,51
	1,2-Диметилбензол	0,27	0,15	0,39
	2-Метоксифенол	0,33	0,13	0,43
	1,2-Диамиnobензол	3,80*	0,82*	8,83*
	2-Изопропил- 5-метилфенол	0,20	0,04	0,25
Конденсированные ароматические группы	1-Нафтиламин	0,52	0,25	0,68
	Нафталин	0,36	0,22	0,44
	Антрацен	0,59	0,30	0,50
	Фенантрен	0,58	0,30	0,52
	1-Нитронафталин	1,01	0,33	0,60

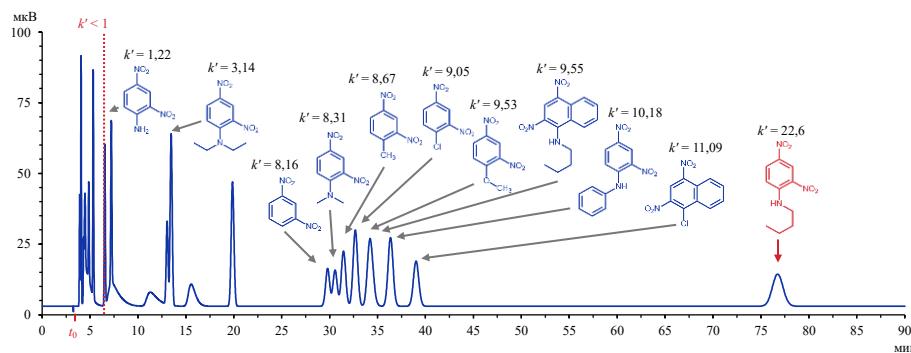


Рис. 4. Смоделированная наложенная хроматограмма удерживания ароматических веществ различной природы на пиренэтильной стационарной фазе при работе в подвижной фазе *n*-гексан–изопропанол 60:40, скорость потока 0,8 мл/мин, температура колонки 25°C

Конденсированные ароматические группы также демонстрируют слабое удерживание, которое незначительно увеличивается при увеличении числа сопряженных ароматических систем и введении нитрогруппы (см. табл. 3).

Ароматические группы, содержащие один или несколько электроноакцепторных заместителей, также демонстрируют слабое удерживание (табл. 4). Увеличение удерживания наблюдается при введении двух сильных электроноакцепторных заместителей (например, для 1,2-дицианобензола) и для антрахинонов.

Таблица 4

Значения коэффициента удерживания k' веществ, содержащих электронодефицитные ароматические группы, для исследованных стационарных фаз, содержащих ароматические группы

Группа	Вещество	Коэффициент удерживания k'		
		Пиренэтильная фаза	Фенилтексильная фаза	Пентафторфенильная фаза
Электронодефицитные ароматические группы	Цианобензол	0,63	0,23	0,59
	Нитробензол	0,64	0,26	0,55
	Пиридин	1,28*	0,37*	2,32*
	1,2-Дихлорбензол	0,35	0,20	0,40
	Пиразин-2-карбоксамид	2,52*	0,85*	11,31*
	1,2-Дицианобензол	3,01	0,36	0,56
	2-Нитробензойная кислота	0,44*	0,18*	—
	3-Нитробензойная кислота	0,50	0,13	3,26*
	4-Нитробензойная кислота	0,49	0,14	3,10*
	1-Аминоантрахинон	1,21	0,22	0,53
	1-Хлороантрахинон	5,11	0,50	0,59

Наибольшее удерживание в широком диапазоне продемонстрировали ароматические системы, замещенные двумя нитрогруппами (табл. 5). Удерживание данной группы веществ в значительной степени зависит от типа третьего заместителя, который может выступать в роли линкера, связывающего

ароматическую группу с силикагелевой подложкой. Наибольшее удерживание наблюдается для *N*-бутилзамещенного 2,4-динитроанилина, что делает его наиболее перспективным селектором для реализации π -взаимодействий.

Таблица 5

Значения коэффициента удерживания k' веществ, содержащих динитрозамещенные ароматические группы, для исследованных стационарных фаз, содержащих ароматические группы

Группа	Вещество	Коэффициент удерживания k'		
		Пиренэтиль- ная фаза	Фенилгексиль- ная фаза	Пентафторфе- нильная фаза
Динитрозаме- щенные ароматические группы	1,3-Динитробензол	8,16	0,45	0,60
	2,4-Динитро- хлорбензол	9,05	0,53	0,49
	2,4-Динитро- метилбензол	8,67	0,44	0,60
	2,4-Динитро- метоксибензол	9,53	0,44	0,78
	2,4-Динитроанилин	1,22	0,17	0,64
	2,4-Динитро- дифениламин	10,18	0,65	0,74

Для более наглядного представления результаты проведенных экспериментов представлены в виде хроматограммы, смоделированной на основе значений коэффициентов удерживания k' и коэффициента асимметрии As исследованных ароматических веществ (см. рис. 4). На хроматограмме изображены структурные формулы веществ, содержащих динитроароматическую группу и соответствующие значения k' .

Полученная стационарная фаза AWE-21 RP позволяет удерживать полярные вещества, содержащие ароматическую группу, что является сложной задачей для ОФ-ВЭЖХ. Данное преимущество стационарной фазы AWE-21 RP продемонстрировано в сравнении с коммерчески доступными стационарными фазами на примере субстанции новокаина (рис. 5).

Как видно из рис. 5, разработанная стационарная фаза демонстрирует преимущество не только перед обращенно-фазовыми стационарными фазами, такими как C8 и C18 (см. рис. 5, б, г), но и коммерчески доступными стационарными фазами, содержащими ароматические группы. При этом для разработанной стационарной фазы AWE-21 RP при использовании подвижной фазы состава MeOH–фосфат аммония (pH 2,7; 50:6 М) 70:40 наблюдалось слишком долгое удерживание, которое потребовало добавления ацетонитрила как более сильного элюента для элюирования новокаина.

Реализация π -взаимодействий подтверждается на примере определения с помощью стационарной фазы AWE-21 RP субстанций кетопрофена на-проксена (рис. 6). Как видно из рисунка, напроксен демонстрирует более сильное удерживание, несмотря на меньшее значение гидрофобности $\log P$, что связано с наличием конденсированной ароматической группы, обеспечивающей более сильные π -взаимодействия. Удерживание и кетопрофена,

и напроксена в значительной степени зависит от состава подвижной фазы. Так, удерживание обоих веществ резко уменьшается при замещении части метанола в составе подвижной фазы на ацетонитрил, который значительно сильнее подавляет π -взаимодействия.

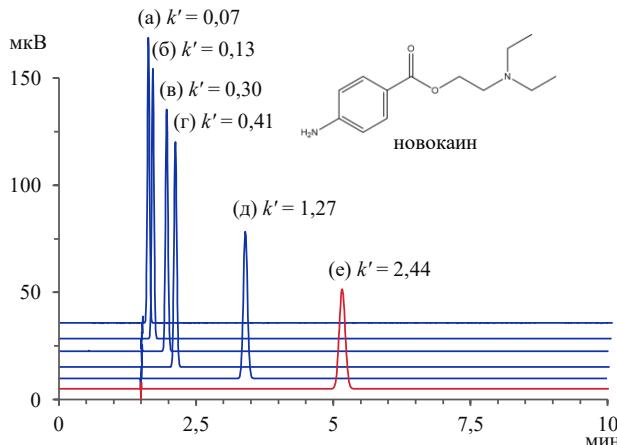


Рис. 5. Наложенные хроматограммы новокаина и соответствующие значения коэффициента удерживания k' , полученные на различных стационарных фазах, подвижная фаза: $\text{MeOH}-\text{CH}_3\text{CN}$ -фосфат аммония (рН 2,7; 50 мМ) 50:10:40, длина волны УФ-детектора 294 нм: *а* – ZORBAX Phenyl-hexyl 150 × 4,6 мм, 3,5 мкм (Agilent Technologies) (синяя линия); *б* – Spherisorb ODS2 150 × 4,6 мм, 5 мкм (Phenomenex) (синяя линия); *в* – Luna PFP(2) 150 × 4,6 мм, 3 мкм (Phenomenex) (синяя линия); *г* – XBridge C8 50 × 4,6 мм, 3,5 мкм (Waters) (синяя линия); *д* – COSMOSIL 5PYE 250 × 4,6 мм, 5 мкм (Nacalai Tesque Inc.) (синяя линия); *е* – AWE-21 RP 150 × 4,6 мм, 5 мкм (красная линия)

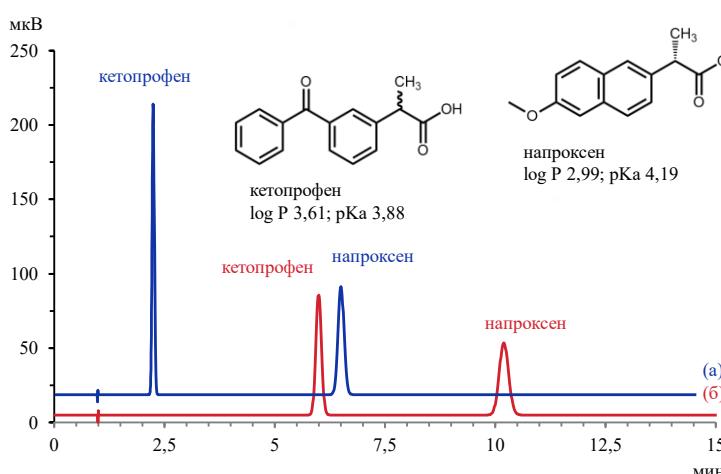


Рис. 6. Наложенные хроматограммы субстанций напроксена и кетопрофена на стационарной фазе AWE-21 RP 150 × 4,6 мм, 5 мкм, скорость потока 1 мл/мин, температура колонки 30°C, длина волны УФ-детектора 265 нм, подвижная фаза:
а – метанол–ацетонитрил–0,1% муравьиная к-та 60:20:20 (синяя линия);
б – метанол–0,1 % муравьиная к-та 80:20 (красная линия)

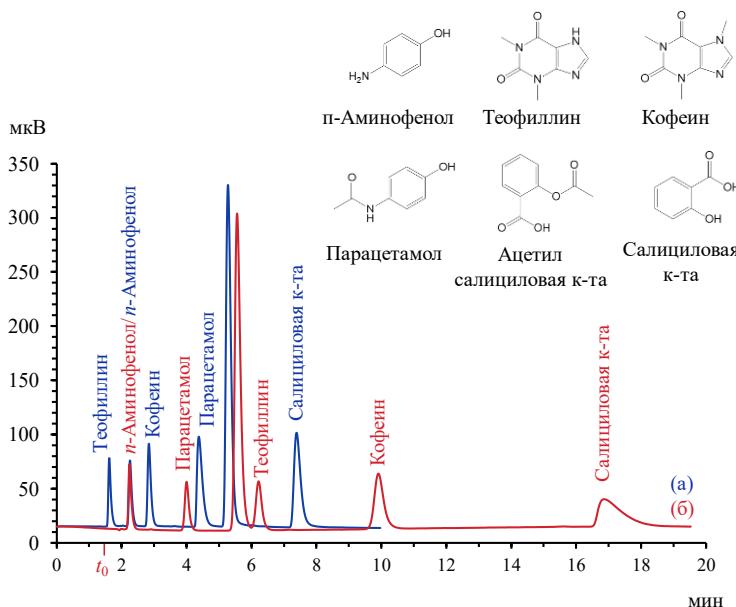


Рис. 7. Наложенные хроматограммы многокомпонентного лекарственного препарата «Аскофен-П» таблетки на стационарных фазах: *а* – Spherisorb ODS2 150 × 4,6 мм, 5 мкм (Waters), подвижная фаза метанол–фосфат аммония (рН 2,5; 50 мМ) 30:70 (синяя линия); *б* – AWE-21 RP 150 × 4,6 мм, 5 мкм, подвижная фаза метанол–фосфат аммония (рН 2,5; 50 мМ) 40:60 (красная линия). Скорость потока 1 мл/мин, температура колонки 35°C, длина волны УФ-детектора 265 нм

Возможность практического применения разработанной стационарной фазы продемонстрирована на примере определения действующих веществ и родственных примесей многокомпонентного лекарственного средства «Аскофен-П» в сравнении с октадецилсилильной стационарной фазой (рис. 7). Разработанная стационарная фаза AWE-21 RP обеспечивает значительно более сильное удерживание для слабополярных веществ, таких как парацетамол, кофеин, ацетилсалicyловая кислота, теофиллин (примесь кофеина), *n*-аминоференол (примесь парацетамола) и салициловая кислота, а также обеспечивает ортогональную селективность по сравнению с одномодальными фазами для обращенно-фазового режима ВЭЖХ.

Заключение

Для выбора ароматического селектора стационарной фазы, обеспечивающего реализацию сильных π -взаимодействий проведена серия экспериментов с применением подхода Welch «иммобилизованный гость». Установлено, что динитроароматические группы являются наиболее перспективными потенциальными селекторами.

На основе данных результатов получена и исследована стационарная фаза, содержащая *N*-пропилзамещенный 2,4-динитроанилиновый селектор.

Разработанная стационарная фаза обеспечивает реализацию более сильных π-взаимодействий на примере полярного вещества, содержащего ароматическую группу (субстанции новокаина) по сравнению с коммерчески доступными стационарными фазами, содержащими ароматические группы (фенильная, пентафторфенильная и пиренэтильная).

Практическое применение разработанной стационарной фазы продемонстрировано на примере определения действующих веществ и родственных примесей многокомпонентного лекарственного препарата «Аскофен-П». Разработанная стационарная фаза обеспечивает значительно более сильное удерживание для данных слабополярных веществ, содержащих ароматическую группу, по сравнению с более гидрофобной октадецилсилильной стационарной фазой.

Список источников

1. Kazakevich Y., LoBrutto R. HPLC for Pharmaceutical Scientists. Dolan–Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2007. 1136 p.
2. Lunn G., Schmuff N.R. Methods for Pharmaceutical Analysis. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 1997. 1609 p.
3. Ahuja S., Dong M. Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC. Cambridge, MA : Academic Press, 2005. 600 p.
4. Bradley L.R. Food Analysis: High-Performance Liquid Chromatography / ed. by S.S. Nielsen. Cham : Springer, 2017. 672 p.
5. Pragst F. High performance liquid chromatography in forensic toxicological analysis / ed. by M.J. Bogusz. Amsterdam : Elsevier, 2008. 1046 p.
6. Bayne S., Carlin M. Forensic Applications of High Performance Liquid Chromatography. Boca Raton, FL : CRC Press, 2010. 276 p.
7. Hyde A. Chromatographic separation technologies: an overview of the Bioanalysis Zone survey // Bioanalysis. 2020. Vol. 12 (8). P. 505–508. doi: 10.4155/bio-2020-0111
8. Fanali S., Haddad P.R., Poole C. et al. Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation. Amsterdam : Elsevier, 2013. 520 p.
9. Vitha M.F. Chromatography: principles and instrumentation. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2017. 280 p.
10. Moldoveanu S.C., David V. Essentials in Modern HPLC Separations. Amsterdam : Elsevier, 2022. 716 p.
11. Israelachvili J.N. Van der Waals Forces // Intermolecular and Surface Forces. 3rd ed. New York ; Burlington, MA : Academic Press, 2011. P. 107–132. doi: 10.1016/B978-0-12-375182-9.10006-5
12. Снайдер Л.Р., Кирклэнд Дж.Дж., Долан Д.У. Введение в современную жидкостную хроматографию. М. : Техносфера, 2020. 960 с.
13. Carr P.W., Dolan J.W., Neue U.D. et al. Contributions to reversed-phase column selectivity. I. Steric interaction // Journal of Chromatography A. 2011. Vol. 1218 (13). P. 1724–1742. doi: 10.1016/j.chroma.2011.01.047
14. Marchand D.H., Carr P.W., McCalley D.V. et al. Contributions to reversed-phase column selectivity. II. Cation exchange // Journal of Chromatography A. 2011. Vol. 1218 (40). P. 7110–7129. doi: 10.1016/j.chroma.2011.07.085
15. Rafferty J.L., Zhang L., Siepmann J.I. et al. Retention Mechanism in Reversed-Phase Liquid Chromatography: A Molecular Perspective // Analytical Chemistry. 2007. Vol. 79 (17). P. 6551–6558. doi: 10.1021/ac0705115
16. Wang P.G., He W. Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC) and Advanced Applications. Boca Raton, FL : CRC Press, 2017. 616 p.

17. Kumar A., Heaton J.C., McCalley D.V. Practical investigation of the factors that affect the selectivity in hydrophilic interaction chromatography // Journal of Chromatography A. 2013. Vol. 1276. P. 33–46. doi: 10.1016/j.chroma.2012.12.037
18. Wan Q. Mixed-Mode Chromatography: Principles, Methods, and Applications. Singapore : Springer, 2021. 495 p.
19. Lämmerhofer M., Richter M., Wu J. et al. Mixed-mode ion-exchangers and their comparative chromatographic characterization in reversed-phase and hydrophilic interaction chromatography elution modes // Journal of Separation Science. 2008. Vol. 31 (14). P. 2572–2588. doi: 10.1002/jssc.200800178
20. Lämmerhofer M., Nogueira R., Lindner W. Multi-modal applicability of a reversed-phase / weak-anion exchange material in reversed-phase, anion-exchange, ion-exclusion, hydrophilic interaction and hydrophobic interaction chromatography modes // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011. Vol. 400 (8). P. 2517–2530. doi: 10.1007/s00216-011-4755-3
21. Lemasson E., Richer Y., Bertin S. Characterization of Retention Mechanisms in Mixed-Mode HPLC with a Bimodal Reversed-Phase/Cation-Exchange Stationary Phase // Chromatographia. 2018. Vol. 81 (3). P. 387–399. doi: 10.1007/s10337-018-3477-5
22. Mansour F.R., Danielson N.D. Multimodal liquid chromatography of small molecules // Analytical Methods. 2013. Vol. 5 (19). P. 4955–4972. doi: 10.1039/c3ay40302e
23. Matsumoto K., Hayashi N. Heterocyclic Supramolecules II // Topics in Heterocyclic Chemistry. Springer, 2009. –ol. 18. P. 1–36.
24. Yang M., Fazio S., Munch D. et al. Impact of methanol and acetonitrile on separations based on π – π interactions with a reversed-phase phenyl column // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1097. P. 124–129. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.028
25. Croes K., Steffens A., Marchand D. et al. Relevance of π – π and dipole–dipole interactions for retention on cyano and phenyl columns in reversed-phase liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1098 (1-2). P. 123–130. doi: 10.1016/j.chroma.2005.08.090
26. Stevenson P.G., Kayillo S., Dennis G.R. et al. Effects of π – π Interactions on the Separation // Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2008. Vol. 31. P. 324–347. doi: 10.1080/10826070701780607
27. Gamez P. The anion– π interaction: naissance and establishment of a peculiar supramolecular bond // Inorganic Chemistry Frontiers. 2014. Vol. 1 (1). P. 35–43. doi: 10.1039/C3QI00055A
28. Kiseleva M.G., Nesterenko P.N. Phenylaminopropyl silica – a new specific stationary phase for high-performance liquid chromatography of phenols // Journal of Chromatography A. 2000. Vol. 898. P. 23–34. doi: 10.1016/s0021-9673(00)00872-4
29. Verzele M., Van de Velde N. Anthracene Silica Gel, a New Polycyclic-Aromatic-Bonded Stationary Phase // Chromatographia. 1985. Vol. 20 (4). P. 239–241. doi: 10.1007/BF02259695
30. Yu Q.-W., Lin B., He H.-B., Shi Z.-G., Feng Y.-Q. Preparation of pyrenebutyric acid bonded silica stationary phases for the application to the separation of fullerenes // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1083 (1-2). P. 23–31. doi: 10.1016/j.chroma.2005.05.104
31. Lochmüller C.H., Colborn A.S., Hunnicutt M.L. Organization and distribution of molecules chemically bound to silica // Analytical Chemistry. 1983. Vol. 55 (8). P. 1344–1348. doi: 10.1021/ac00259a036
32. Félix G., Bertrand C. HPLC on pentafluorobenzamidopropyl silica gel // Journal of High Resolution Chromatography. 1985. Vol. 8 (7). P. 362–363. doi: 10.1002/jhrc.1240080709
33. Félix G., Bertrand C. Separation of polyaromatic hydrocarbons on caffeine-bonded silica gel // Journal of Chromatography A. 1985. Vol. 319. P. 432–435. doi: 10.1016/S0021-9673(01)90585-0.
34. Félix G., Bertrand C., Van Castel F. A new caffeine bonded phase for separation of polyaromatic hydrocarbons and petroleum asphaltenes by high-performance liquid chromatography // Chromatographia. Vol. 20 (3). P. 155–160. doi: 10.1007/bf02262704
35. Jadaud P., Caude M., Rosset R. Retention of polycyclic aromatic hydrocarbons on an improved tetrachlorophthalimidopropyl silica // Journal of Chromatography A. 1987. V. 393 (1). P. 39–49. doi: 10.1016/s0021-9673(01)94202-5

36. Nondek L. Liquid chromatography on chemically bonded electron donors and acceptors // Journal of Chromatography A. 1986. Vol. 373. P. 61–80. doi: 10.1016/S0021-9673(00)80208-3

37. Holstein W., Hemetsberger H. Donor-Acceptor Complex Chromatography (DACC) Part II. Review of Papers // Chromatographia. 1982. Vol. 15 (4). P. 251–257. doi: 10.1007/bf02265658

38. Holstein W. Donator-Acceptor Komplex Chromatographie Tetrachlorphthalimidopropylsilica, eine neue, chemisch gebundene Phase, geeignet zur Trennung von Kohleverflüssigungsprodukten und anderen technischen aromatischen Gemischen mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie // Chromatographia. 1981. Vol. 14 (8). P. 468–477. doi: 10.1007/BF02263537

39. Lochmüller C.H., Marshall S.F., Wilder D.R. Photoacoustic spectroscopy of chemically bonded chromatographic stationary phases // Analytical Chemistry. 1980. Vol. 52 (1). P. 19–23. doi: 10.1021/ac50051a006

40. Marshall A., Mottola H.A. Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl)trimethoxysilane // Analytical Chemistry. 1983. Vol. 55 (13). P. 2089–2093. DOI: 10.1021/ac00263a019

41. Kuroda N., Sako A., Ohyama K. et al. Preparation and Characterization of Modified 3-Aminopropylsilyl Silica Phases with 1,8-Naphthalic Anhydrides in HPLC // Journal of Chromatographic Science. 2005. Vol. 43 (3). Art. 116. doi: 1093/chromsci/43.3.116.

42. Yamada Y., Ohyama K., Onodera G. et al. Molecular-shape selectivity by naphthalimidomodified silica stationary phases: Insight into the substituents effect of naphthalene on shape recognition and π – π interactions via electrostatic potential // Journal of Chromatography A. 2015. Vol. 1425. P. 173–179. doi: 10.1016/j.chroma.2015.11.030

43. Lochmüller C.H., Ryall R.R., Amoss C.W. High-performance liquid chromatographic behavior of some chemically bonded nitroaromatic type stationary phases // Journal of Chromatography A. 1979. Vol. 178 (1). P. 298–301. doi: 10.1016/s0021-9673(00)89719-8

44. Nondek L., Málek J. Liquid chromatography of aromatic hydrocarbons on a chemically bonded stationary phase of the charge-transfer type // Journal of Chromatography A. 1978. Vol. 155 (1). P. 187–190. doi: 10.1016/S0021-9673(00)83949-7

45. Ghosh P., Chawla B., Joshi P.V., Jaffe S.B. Prediction of Chromatographic Retention Times for Aromatic Hydrocarbons // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20 (2). P. 609–619. doi: 10.1021/ef0502305

46. Putman J.C., Rowland S.M., Podgorski D.C. et al. Dual-Column Aromatic Ring Class Separation with Improved Universal Detection across Mobile-Phase Gradients via Eluate Dilution // Energy & Fuels. 2017. Vol. 31 (11). P. 12064–12071. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02589

47. Ayres J.T., Mann C.K. Column Chromatography with a Polynitrostyrene Resin Stationary Phase // Analytical Chemistry. 1964. Vol. 36 (11). P. 2185–2186. doi: 10.1021/ac60217a003

48. Smets G., Balogh V., Castrill Y. Formation de Complexes Moléculaires sur hauts Polymeres // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 1964. Vol. 4 (2). P. 1467–1480. doi: 10.1002/polc.5070040257

49. Welch K.J., Hoffman N.E. HPLC with electron-acceptor groups bonded to mercaptopropyl silica // Journal of High Resolution Chromatography. 1986. Vol. 9 (7). P. 417–419. doi: 10.1002/jhrc.1240090714

50. Klaar H., Hemetsberger H., Ricken H. Donor-acceptor complex chromatography preparation of a chemically bonded acceptor-ligand and its chromatographic investigation // Chromatographia. 1980. Vol. 13. P. 277–286. doi: 10.1007/BF02265642

51. Shurig V. The Reciprocal Principle of Selectand-Selector-Systems in Supramolecular Chromatography // Molecules. 2016. Vol. 21 (11). P. 1–35. doi: 10.3390/molecules21111535.

52. Welch C.J. Evolution of chiral stationary phase design in the Pirkle laboratories // Journal of Chromatography A. 1994. V. 666 (1-2). P. 3–26. doi: 10.1016/j.cej.2021.129428

References

1. Kazakevich Y., LoBrutto R. *HPLC for Pharmaceutical Scientists*. Dolan–Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2007. 1136 p.
2. Lunn G., Schmuff N.R. *Methods for Pharmaceutical Analysis*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 1997. 1609 p.
3. Ahuja S., Dong M. *Handbook of Pharmaceutical Analysis by HPLC*. Cambridge, MA : Academic Press, 2005. 600 p.
4. Bradley L.R. *Food Analysis: High-Performance Liquid Chromatography* / ed. by S.S. Nielsen. Cham : Springer, 2017. 672 p.
5. Pragst F. *High performance liquid chromatography in forensic toxicological analysis* / ed. by M.J. Bogusz. Amsterdam : Elsevier, 2008. 1046 p.
6. Bayne S., Carlin M. *Forensic Applications of High Performance Liquid Chromatography*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2010. 276 p.
7. Hyde A. Chromatographic separation technologies: an overview of the Bioanalysis Zone survey. *Bioanalysis*. 2020. Vol. 12 (8). P. 505–508. doi: 10.4155/bio-2020-0111
8. Fanali S., Haddad P.R., Poole C. et al. *Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation*. Amsterdam : Elsevier, 2013. 520 p.
9. Vitha M.F. *Chromatography: principles and instrumentation*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc., 2017. 280 p.
10. Moldoveanu S.C., David V. *Essentials in Modern HPLC Separations*. Amsterdam : Elsevier, 2022. 716 p.
11. Israelachvili J.N. Van der Waals Forces // *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd ed. New York ; Burlington, MA : Academic Press, 2011. P. 107–132. doi: 10.1016/B978-0-12-375182-9.10006-5
12. Snyder L. R., Kirkland J. J., Dolan J. W. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2010. 912 p.
13. Carr P.W., Dolan J.W., Neue U.D. et al. Contributions to reversed-phase column selectivity. I. Steric interaction. *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218 (13). P. 1724–1742. doi: 10.1016/j.chroma.2011.01.047
14. Marchand D.H., Carr P.W., McCalley D.V. et al. Contributions to reversed-phase column selectivity. II. Cation exchange. *Journal of Chromatography A*. 2011. Vol. 1218 (40). P. 7110–7129. doi: 10.1016/j.chroma.2011.07.085
15. Rafferty J.L., Zhang L., Siepmann J.I. et al. Retention Mechanism in Reversed-Phase Liquid Chromatography: A Molecular Perspective. *Analytical Chemistry*. 2007. Vol. 79 (17). P. 6551–6558. doi: 10.1021/ac0705115
16. Wang P.G., He W. *Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC) and Advanced Applications*. Boca Raton, FL : CRC Press, 2017. 616 p.
17. Kumar A., Heaton J.C., McCalley D.V. Practical investigation of the factors that affect the selectivity in hydrophilic interaction chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2013. Vol. 1276. P. 33–46. doi: 10.1016/j.chroma.2012.12.037
18. Wan Q. *Mixed-Mode Chromatography: Principles, Methods, and Applications*. Singapore : Springer, 2021. 495 p.
19. Lämmerhofer M., Richter M., Wu J. et al. Mixed-mode ion-exchangers and their comparative chromatographic characterization in reversed-phase and hydrophilic interaction chromatography elution modes. *Journal of Separation Science*. 2008. Vol. 31 (14). P. 2572–2588. doi: 10.1002/jssc.200800178
20. Lämmerhofer M., Nogueira R., Lindner W. Multi-modal applicability of a reversed-phase / weak-anion exchange material in reversed-phase, anion-exchange, ion-exclusion, hydrophilic interaction and hydrophobic interaction chromatography modes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011. Vol. 400 (8). P. 2517–2530. doi: 10.1007/s00216-011-4755-3

21. Lemasson E., Richer Y., Bertin S. Characterization of Retention Mechanisms in Mixed-Mode HPLC with a Bimodal Reversed-Phase/Cation-Exchange Stationary Phase. *Chromatographia*. 2018. Vol. 81 (3). P. 387–399. doi: 10.1007/s10337-018-3477-5
22. Mansour F.R., Danielson N.D. Multimodal liquid chromatography of small molecules. *Analytical Methods*. 2013. Vol. 5 (19). P. 4955–4972. doi: 10.1039/c3ay40302e
23. Matsumoto K., Hayashi N. Heterocyclic Supramolecules II. *Topics in Heterocyclic Chemistry*. Springer, 2009. –ol. 18. P. 1–36.
24. Yang M., Fazio S., Munch D. et al. Impact of methanol and acetonitrile on separations based on π – π interactions with a reversed-phase phenyl column. *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1097. P. 124–129. DOI: 10.1016/j.chroma.2005.08.028
25. Croes K., Steffens A., Marchand D. et al. Relevance of π – π and dipole–dipole interactions for retention on cyano and phenyl columns in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1098 (1-2). P. 123–130. doi: 10.1016/j.chroma.2005.08.090
26. Stevenson P.G., Kayillo S., Dennis G.R. et al. Effects of π – π Interactions on the Separation. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2008. Vol. 31. P. 324–347. doi: 10.1080/10826070701780607
27. Gamez P. The anion– π interaction: naissance and establishment of a peculiar supramolecular bond. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2014. Vol. 1 (1). P. 35–43. doi: 10.1039/C3QI00055A
28. Kiseleva M.G., Nesterenko P.N. Phenylaminopropyl silica – a new specific stationary phase for high-performance liquid chromatography of phenols. *Journal of Chromatography A*. 2000. Vol. 898. P. 23–34. doi: 10.1016/s0021-9673(00)00872-4
29. Verzele M., Van de Velde N. Anthracene Silica Gel, a New Polycyclic-Aromatic-Bonded Stationary Phase. *Chromatographia*. 1985. Vol. 20 (4). P. 239–241. doi: 10.1007/BF02259695
30. Yu Q.-W., Lin B., He H.-B., Shi Z.-G., Feng Y.-Q. Preparation of pyrenebutyric acid bonded silica stationary phases for the application to the separation of fullerenes. *Journal of Chromatography A*. 2005. Vol. 1083 (1-2). P. 23–31. doi: 10.1016/j.chroma.2005.05.104
31. Lochmüller C.H., Colborn A.S., Hunnicutt M.L. Organization and distribution of molecules chemically bound to silica. *Analytical Chemistry*. 1983. Vol. 55 (8). P. 1344–1348. doi: 10.1021/ac00259a036
32. Félix G., Bertrand C. HPLC on pentafluorobenzamidopropyl silica gel. *Journal of High Resolution Chromatography*. 1985. Vol. 8 (7). P. 362–363. doi: 10.1002/jhrc.1240080709
33. Félix G., Bertrand C. Separation of polyaromatic hydrocarbons on caffeine-bonded silica gel. *Journal of Chromatography A*. 1985. Vol. 319. P. 432–435. doi: 10.1016/S0021-9673(01)90585-0.
34. Félix G., Bertrand C., Van Castel F. A new caffeine bonded phase for separation of polyaromatic hydrocarbons and petroleum asphaltenes by high-performance liquid chromatography. *Chromatographia*. Vol. 20 (3). P. 155–160. doi: 10.1007/bf02262704
35. Jadaud P., Caude M., Rosset R. Retention of polycyclic aromatic hydrocarbons on an improved tetrachlorophthalimidopropyl silica. *Journal of Chromatography A*. 1987. V. 393 (1). P. 39–49. doi: 10.1016/s0021-9673(01)94202-5
36. Nondek L. Liquid chromatography on chemically bonded electron donors and acceptors. *Journal of Chromatography A*. 1986. Vol. 373. P. 61–80. doi: 10.1016/S0021-9673(00)80208-3
37. Holstein W., Hemetsberger H. Donor-Acceptor Complex Chromatography (DACC) Part II. Review of Papers. *Chromatographia*. 1982. Vol. 15 (4). P. 251–257. doi: 10.1007/bf02265658
38. Holstein W. Donator-Acceptor Komplex Chromatographie Tetrachlorphthalimidopropylsilica, eine neue, chemisch gebundene Phase, geeignet zur Trennung von Kohleverflüssigungsprodukten und anderen technischen aromatischen Gemischen mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie. *Chromatographia*. 1981. Vol. 14 (8). P. 468–477. doi: 10.1007/BF02263537
39. Lochmüller C.H., Marshall S.F., Wilder D.R. Photoacoustic spectroscopy of chemically bonded chromatographic stationary phases. *Analytical Chemistry*. 1980. Vol. 52 (1). P. 19–23. doi: 10.1021/ac50051a006

40. Marshall A., Mottola H.A. Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl)trimethoxysilane. *Analytical Chemistry*. 1983. Vol. 55 (13). P. 2089–2093. DOI: 10.1021/ac00263a019
41. Kuroda N., Sako A., Ohyama K. et al. Preparation and Characterization of Modified 3-Aminopropylsilyl Silica Phases with 1,8-Naphthalic Anhydrides in HPLC. *Journal of Chromatographic Science*. 2005. Vol. 43 (3). Art. 116. doi: 1093/chromsci/43.3.116.
42. Yamada Y., Ohyama K., Onodera G. et al. Molecular-shape selectivity by naphthalimido-modified silica stationary phases: Insight into the substituents effect of naphthalene on shape recognition and π – π interactions via electrostatic potential. *Journal of Chromatography A*. 2015. Vol. 1425. P. 173–179. doi: 10.1016/j.chroma.2015.11.030
43. Lochmüller C.H., Ryall R.R., Amoss C.W. High-performance liquid chromatographic behavior of some chemically bonded nitroaromatic type stationary phases. *Journal of Chromatography A*. 1979. Vol. 178 (1). P. 298–301. doi: 10.1016/s0021-9673(00)89719-8
44. Nondek L., Málek J. Liquid chromatography of aromatic hydrocarbons on a chemically bonded stationary phase of the charge-transfer type. *Journal of Chromatography A*. 1978. Vol. 155 (1). P. 187–190. doi: 10.1016/S0021-9673(00)83949-7
45. Ghosh P., Chawla B., Joshi P.V., Jaffe S.B. Prediction of Chromatographic Retention Times for Aromatic Hydrocarbons. *Energy & Fuels*. 2006. Vol. 20 (2). P. 609–619. doi: 10.1021/ef0502305
46. Putman J.C., Rowland S.M., Podgorski D.C. et al. Dual-Column Aromatic Ring Class Separation with Improved Universal Detection across Mobile-Phase Gradients via Eluate Dilution. *Energy & Fuels*. 2017. Vol. 31 (11). P. 12064–12071. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02589
47. Ayres J.T., Mann C.K. Column Chromatography with a Polynitrostyrene Resin Stationary Phase. *Analytical Chemistry*. 1964. Vol. 36 (11). P. 2185–2186. doi: 10.1021/ac60217a003
48. Smets G., Balogh V., Castrill Y. Formation de Complexes Moléculaires sur hauts Polymeres. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 1964. Vol. 4 (2). P. 1467–1480. doi: 10.1002/polc.5070040257
49. Welch K.J., Hoffman N.E. HPLC with electron-acceptor groups bonded to mercaptopropyl silica. *Journal of High Resolution Chromatography*. 1986. Vol. 9 (7). P. 417–419. doi: 10.1002/jhrc.1240090714
50. Klaar H., Hemetsberger H., Ricken H. Donor-acceptor complex chromatography preparation of a chemically bonded acceptor-ligand and its chromatographic investigation. *Chromatographia*. 1980. Vol. 13. P. 277–286. doi: 10.1007/BF02265642
51. Shurig V. The Reciprocal Principle of Selectand-Selector-Systems in Supramolecular Chromatography. *Molecules*. 2016. Vol. 21 (11). P. 1–35. doi: 10.3390/molecules21111535.
52. Welch C.J. Evolution of chiral stationary phase design in the Pirkle laboratories. *Journal of Chromatography A*. 1994. V. 666 (1-2). P. 3–26. doi: 10.1016/j.cej.2021.129428

Сведения об авторах:

Упрыенко Евгений Витальевич – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: eugeniy.upurenko@gmail.com

Кургачев Дмитрий Андреевич – кандидат химических наук, заместитель заведующего лабораторией физико-химических методов анализа Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurgachev.tsu@gmail.com

Бакибаев Абдигали Абдиманапович – профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник 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:

Upyrenko Evgeny V. – Postgraduate's Degree, Junior Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com

Kurgachev Dmitry A. – Candidate of Chemical Sciences, Deputy Head of Laboratory of Physical-Chemical Methods of Analysis, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kurgachev.tsu@gmail.com

Bakibaev Abdigali A. – Professor, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). 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 16.06.2025; принята к публикации 07.11.2025

The article was submitted 16.06.2025; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья
УДК 661.183:546.311-39:697.941
doi: 10.17223/24135542/39/8

Выбор оптимальных условий синтеза продуктов для химической регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения человека

**Иннокентий Викторович Захаров¹, Владимир Николаевич Грунсий²,
Юрий Анатольевич Ферапонтов³, Людмила Леонидовна Ферапонтова⁴,
Микаэл Давидович Гаспарян⁵**

¹AO «Технодинамика», Москва, Россия

^{2, 5}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия

^{3, 4}АО «Росхимзащита», Тамбов, Россия

¹inokentyz@yandex.ru

²grunskii.v.n@muctr.ru

³iuryferapontov@yandex.ru

⁴ferapontova2005@yandex.ru

⁵gasparian.m.d@muctr.ru

Аннотация. Для поглощения диоксида углерода и других газообразных продуктов жизнедеятельности человека и генерации необходимого для дыхания кислорода в системах жизнеобеспечения (СЖО) пилотируемых орбитальных комплексов и воздушных судов гражданской авиации применяют регенеративные продукты (РП) на основе перекисных соединений щелочных металлов, предпочтительно надпероксида калия (КО₂). Предложена технология получения РП, заключающаяся в приготовлении щелочного раствора пероксида водорода (тройная система КОН–Н₂О₂–Н₂О), его нанесении на матрицу из керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) и последующей дегидратации. Для предотвращения разложения перекисных продуктов тройной системы КОН–Н₂О₂–Н₂О был осуществлен поиск веществ, способных выступать в качестве ингибиторов этого процесса, т.е. оказывать стабилизирующий эффект. В качестве стабилизаторов разложения перекисных продуктов предложено использовать сульфат магния, силикат калия и пирофосфат натрия. Экспериментально показано, что лучшим стабилизатором тройной системы КОН–Н₂О₂–Н₂О при контакте с матрицей из ВПЯМ является сульфат магния, оптимальное мольное соотношение при синтезе регенеративного продукта определено в количестве Н₂О₂/MgSO₄ ≥ 700/1. Установлено, что максимальное содержание целевого компонента в продукте синтеза достигается при мольном соотношении Н₂О₂/КОН, равном ~ 1,75. Осуществлена оценка влияния температуры на кинетику процесса разложения перекисных продуктов тройной системы КОН–Н₂О₂–Н₂О в присутствии матрицы из ВПЯМ. Показано, что при реализации производственного цикла целесообразно поддерживать температуру тройной системы КОН–Н₂О₂–Н₂О не выше 25°C. Разработан технологический процесс синтеза из пероксида водорода и гидроксида калия регенеративного продукта на матрице из ВПЯМ.

Ключевые слова: системы жизнеобеспечения, регенерация воздуха, пилотируемые летательные аппараты, керамические высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), матрицы, надпероксид калия, пероксид водорода, гидроксид калия, стабилизаторы, сульфат магния, дегидратация, оптимальные условия синтеза

Для цитирования: Захаров И.В., Грунский В.Н., Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Гаспарян М.Д. Выбор оптимальных условий синтеза продуктов для химической регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения человека // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 114–125. doi: 10.17223/24135542/39/8

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/8

Selection of optimal conditions for the synthesis of products for chemical regeneration of air in human life support systems

Innokenty V. Zakharov¹, Vladimir N. Grunsky², Yuri A. Ferapontov³,
Lyudmila L. Ferapontova⁴, Mikael D. Gasparyan⁵

¹ Corporation "Technodinamika", Moscow, Russian Federation

^{2, 5} D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

^{3, 4} Corporation "Roshimzachita", Tambov, Russian Federation

¹ inokentyz@yandex.ru

² grunskii.v.n@muctr.ru

³ iuryferapontov@yandex.ru

⁴ ferapontova2005@yandex.ru

⁵ gasparian.m.d@muctr.ru

Abstract. To absorb carbon dioxide and other gaseous products of human vital activity and generate oxygen necessary for respiration in the life support systems of manned orbital complexes and civil aviation aircraft, regenerative products (RP) based on peroxide compounds of alkaline metals, preferably potassium peroxide (KO₂), are used. A technology for the production of RP is proposed, which consists in the preparation of an alkaline solution of hydrogen peroxide (a triple system of KOH – H₂O₂ – H₂O), its application to a matrix of ceramic highly porous cellular materials (HPCM) and subsequent dehydration. In order to prevent the decomposition of peroxide products of the triple KOH - H₂O₂ - H₂O system, a search was carried out for substances capable of acting as inhibitors of this process, i.e., to have a stabilizing effect. Magnesium sulfate, potassium silicate and sodium pyrophosphate are proposed as stabilizers for the decomposition of peroxide products. It has been experimentally shown that the best stabilizer of the triple KOH - H₂O₂ - H₂O system in contact with the matrix from the HPCM is magnesium sulfate, the optimal molar ratio in the synthesis of the regenerative product is determined in the amount of H₂O₂/MgSO₄ ≥ 700/1. It is determined that the maximum content of the target component in the synthesis product is achieved with a molar ratio of H₂O₂/KOH equal to ~ 1.75. The influence of temperature on the kinetics of the decomposition process of peroxide products of the triple KOH – H₂O₂ – H₂O system in the presence of a matrix of HPCM was evaluated. It is shown that during the implementation of the production cycle, it is advisable to maintain the temperature of the KOH - H₂O₂ - H₂O triple system no higher than 25°C. A technological process has been developed for the synthesis of a regenerative product from hydrogen peroxide and potassium hydroxide on a matrix from HPCM.

Keywords: life support systems, air regeneration, manned spacecraft, ceramic highly porous cellular materials (HPCM), matrices, potassium peroxide, hydrogen peroxide, potassium hydroxide, stabilizers, magnesium sulfate, de-hydration, optimal synthesis conditions

For citation: Zakharov, I.V., Grunsky, V.N., Ferapontov, Yu.A., Ferapontova, L.L., Gasparyan, M.D. Selection of optimal conditions for the synthesis of products for chemical regeneration of air in human life support systems. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 114–125. doi: 10.17223/24135542/39/8

Введение

При эксплуатации пилотируемых орбитальных комплексов и воздушных судов гражданской авиации за создание дыхательных атмосфер с фиксированным составом газов отвечают системы жизнеобеспечения (СЖО) экипажей и кислородные системы (КС) данных объектов. Для поглощения диоксида углерода и других газообразных продуктов жизнедеятельности человека и генерации необходимого для дыхания кислорода в этих системах применяют регенеративные продукты (РП) на основе перекисных соединений щелочных металлов (как правило, надпероксида калия KO_2) [1–3].

Работа является продолжением исследований по синтезу и изучению свойств РП нового класса, в котором на химически стойкую матрицу из керамических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) активный слой наносится пропиткой щелочным раствором пероксида водорода с последующей дегидратацией термовакуумной обработкой [4, 5]. Методика нанесения активного слоя состоит из трех стадий. Вначале смешением H_2O_2 с твердым KOH готовят щелочной раствор пероксида водорода (тройная система KOH– H_2O_2 – H_2O), который наносят на матрицу и проводят дегидратацию. Из литературы известно, что тройные системы $\text{Me(OH)}\text{–H}_2\text{O}_2\text{–H}_2\text{O}$ с течением времени изменяют химический состав из-за распада пероксидных соединений, что не только приводит к снижению содержания основного вещества в продукте синтеза, но и может инициировать «кислородный пожар», потушить который практически невозможно [4–12]. Распад перекисных продуктов при концентрации H_2O_2 выше 12 моль/л и pH выше 11 можно разделить на две составляющие: гомогенное разложение, катализируемое присутствующими в системе ионами, и гетерогенное разложение на твердых фазах, контактирующих с системой [7–11]. Поскольку процесс имеет экзотермический характер и протекает по цепному механизму, необходимо или охлаждать систему, или использовать вещества, выступающие стабилизаторами системы KOH– H_2O_2 – H_2O [6, 8, 12, 13]. Под стабильностью различных растворов перекисных соединений понимается их способность сохранять свой активный кислород (уменьшение абсолютного содержания активного $\text{O}_2 < 0,5$ вес. %) в течение достаточно длительного времени. Известно, что для каждого стабилизатора имеется своя критическая концентрация, до которой он действует эффективно. Большее количество стабилизатора может способствовать разложению перекисных растворов [12] по гомогенному

механизму, а также снижает количество целевого компонента (KO_2) в продукте синтеза [10, 14]. При использовании РП для систем СЖО к стабилизаторам предъявляется ряд достаточно жестких требований: ограничения по токсичности, высокая термическая стабильность, устойчивость к воздействию атомарного кислорода и др. По этой причине в качестве стабилизатора системы $\text{Me(OH)}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ лучше всего подходят сульфат магния, силикат калия и пирофосфат натрия [6, 13], влияние которых на устойчивость системы рассмотрено в данной работе. Также были начаты эксперименты по оценке влияния температуры на скорость распада системы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ при ее контакте с матрицей ВПЯМ с целью определения оптимальных условий технологического процесса.

Экспериментальная часть

В 50%-ный раствор пероксида водорода при постоянном перемешивании до полного растворения добавляли определенное количество стабилизаторов. Полученный раствор помещали в емкость из стекла пирекс, охлаждаемую до постоянной температуры 20°C [4, 6], при перемешивании медленно добавляли твердый KOH. Для тождественности экспериментов все емкости имели одинаковую геометрическую форму (цилиндр радиусом $r = 63$ мм). Отношение поверхности контакта жидкой фазы изучаемых систем к их объему на протяжении всех экспериментов было одинаковым. Перед проведением основных экспериментов все емкости пассивировались исследуемым раствором при температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ в течение 24 ч [10, 11]. Затем в изучаемую систему помещали матрицы из ВПЯМ с плотностью пор 30 ppi (количество пор на линейный дюйм) размерами $50 \times 50 \times 10$ мм в виде вертикального пакета из 4 штук и через определенные промежутки времени методами химического анализа осуществляли контроль состава системы [15].

Матрицы перед началом эксперимента продувались воздухом и выдерживались в 50%-ном растворе пероксида водорода при температуре $\sim 25^\circ\text{C}$ в течение 24 ч для удаления посторонних частиц и соединений, способных повлиять на корректность получаемых результатов. Для разрабатываемого способа получения РП стабильность системы $\text{Me(OH)}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ при контакте с матрицей должна быть не менее 6 ч, что обусловлено временем контакта системы с матрицей на стадиях пропитки и последующей дегидратации. Поэтому для выбора оптимальной концентрации стабилизатора были проведены эксперименты, направленные на изучение зависимости времени стабильности системы от его содержания. Полученные результаты представлены на рис. 1. Установлено, что тройная система $\text{Me(OH)}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ при контакте с матрицами находится в стабильном состоянии в течение требуемого времени, если мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgSO}_4 \geq 700/1$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \geq 640/1$ и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{K}_2\text{SiO}_3 \geq 590/1$. При этом содержание активного кислорода в изучаемой системе, определенное химическими методами анализа [15], близко к теоретически возможному. Из полученных данных следует, что для стабилизации системы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии матрицы

из ВПЯМ $MgSO_4$ требуется меньше, чем $Na_4P_2O_7$ и K_2SiO_3 на единицу объема исходного H_2O_2 при прочих равных условиях. Поэтому использование $MgSO_4$ как стабилизатора данного процесса более предпочтительно.

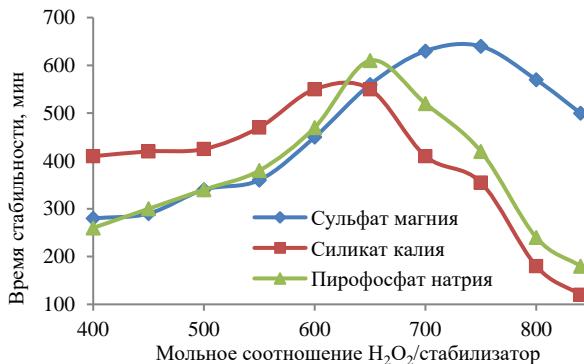
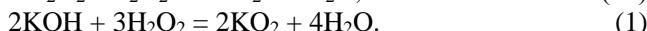
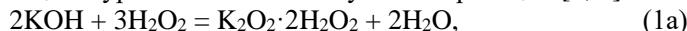


Рис. 1. Зависимость времени стабильности тройной системы $Me(OH)-H_2O_2-H_2O$ в присутствии различных стабилизаторов

Ранее было установлено [4, 5, 14], что $MgSO_4$ в указанных количествах не оказывает влияния на эксплуатационные характеристики конечного РП. Стоит отметить, что присутствие в изучаемой тройной системе матриц из ВПЯМ за счет гетерогенной составляющей разложения перекисных продуктов снижают устойчивость системы примерно на 17% по сравнению с гомогенным распадом [7, 10].

Следующая серия экспериментов была направлена на определение оптимального для синтеза мольного соотношения исходных компонентов H_2O_2/KOH . Предложенный способ получения РП на основе надпероксида калия основан на том, что пероксид водорода, являясь слабой кислотой, вступает в обменную реакцию с гидроксидом калия с образованием промежуточного аддукта $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ (дипероксогидрат пероксида калия), который при нагревании диспропорционирует, образуя KO_2 . Данный процесс описывается следующими уравнениями консекутивных реакций [2, 3]:



Следует отметить, что в данном случае имеет место не обычная вакуумная сушка (испарение растворителя и кристаллизация твердого вещества), а процесс, осложненный химической реакцией (диспропорционирование $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$) и взаимодействием конечного продукта с водяным паром [2, 4, 5, 16] по уравнению реакции



Для полноты протекания реакции H_2O_2 вводится в избытке, так как в процессе взаимодействия с KOH , нанесения раствора на матрицу и дегидратации имеет место разложение H_2O_2 и его производных. Кроме того, в работе [2] приводится различный состав промежуточных аддуктов (от $K_2O_2 \cdot 1,5H_2O_2$

до $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$), т.е. возможны различные маршруты протекания химического процесса и различные стехиометрические коэффициенты основных реакций, описывающих данный процесс. Поэтому было необходимо установить оптимальное мольное соотношение H_2O_2/KOH для конкретных условий синтеза. Дегидратацию системы проводили при $90^{\circ}C$ и остаточном давлении 0,95 атм. Подвод тепла осуществляли посредством ИК-излучения. Количество нанесенного на матрицу сухого целевого продукта определяли гравиметрически, а его состав – химическими методами анализа. Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Из приведенных графических данных видно, что максимальное содержание KO_2 в продукте синтеза достигается при мольном соотношении исходных компонентов $H_2O_2/KOH \approx 1,75$, а кривая зависимости имеет ярко выраженный экстремум. Это несколько выше, чем ранее полученные авторами [4, 16] результаты (требуется больший избыток H_2O_2), что может быть объяснено увеличением гетерогенной составляющей распада перекисных продуктов системы $KOH-H_2O_2-H_2O$ на матрице ВПЯМ.

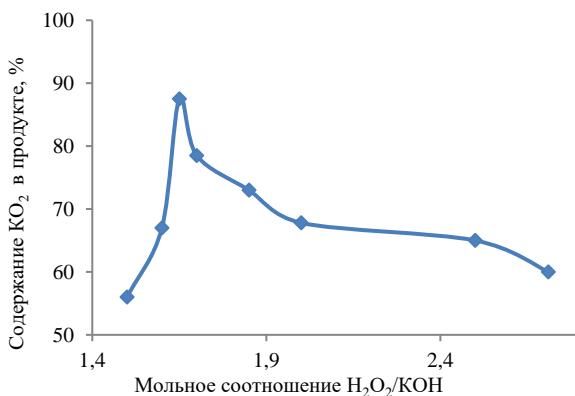


Рис. 2. Зависимость содержания надпероксида калия в продукте синтеза от мольного соотношения исходных компонентов

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в условиях эксперимента получение надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия может быть описано уравнениями (1) и (2), т.е. промежуточный продукт имеет состав $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Некоторый, по сравнению со стехиометрией, избыток пероксида водорода при протекании процесса дегидратации разлагается на воду и кислород. Дальнейшее увеличение содержания H_2O_2 в исходном растворе приводит к снижению KO_2 в конечном продукте, что объясняется увеличением количества воды, присутствующей в зоне реакции и, как следствие, разложением части образовавшегося надпероксида калия [2, 4, 5, 14, 16].

Оценку влияния температуры на скорость разложения перекисных продуктов системы $KOH-H_2O_2-H_2O$ проводили следующим образом. По описанной выше методике готовили стабилизированный щелочной раствор пероксида

водорода при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgSO}_4 = 700$ и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,75$, в который помещали матрицы ВПЯМ. Затем емкости с исследуемым раствором помещали в термостат, обеспечивающий постоянство температуры с точностью до $0,5^\circ\text{C}$. Термостат в течение эксперимента находился в темном месте во избежание разложения перекисных продуктов под воздействием света [7, 10]. Через определенные временные интервалы химическими методами анализа фиксировался состав изучаемой системы. Исследования проводили в температурном интервале от -15 до $+51^\circ\text{C}$. Кинетические кривые обрабатывали по уравнению мономолекулярной реакции

$$\ln C_0/C = k(\tau - \tau_0), \quad (3)$$

где C_0 и C – содержание активного кислорода в исследуемом растворе в моменты времени τ_0 и τ соответственно.

В условиях проводимых экспериментов температурная зависимость констант скоростей процесса разложения перекисных продуктов системы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_{ak}/RT} \quad (4)$$

где k – константа скорости реакции, A – множитель Аррениуса для данной реакции, пропорциональный числу столкновения активных молекул, E_{ak} – кажущаяся энергия активации.

В аррениусовых координатах строили зависимость констант скорости разложения пероксида водорода жидкой фазы изучаемой системы от температуры и по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс находили энергию активации [17]. Результаты, рассчитанные на основании пяти параллельных опытов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры разложения щелочных растворов H_2O_2

Температура, $^\circ\text{C}$	Интервал измерения, мин	Константа скорости, $k \cdot 10^{-3}$, час $^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-15	60	1,32	39,75
0	60	2,46	
13	45	3,76	
18,2	45	4,23	
32	30	7,67	
51	20	10,24	

Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с результатами авторов [10], изучавших кинетику и механизм распада перекисных соединений жидкой фазы системы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ в емкостях из различных материалов. Это свидетельствует о гомогенном механизме разложения перекисных продуктов системы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ под воздействием присутствующих в системе ионов.

На основании проведенных экспериментальных исследований разработан технологический процесс синтеза из пероксида водорода и гидроксида калия регенеративного продукта на матрице (принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 3).

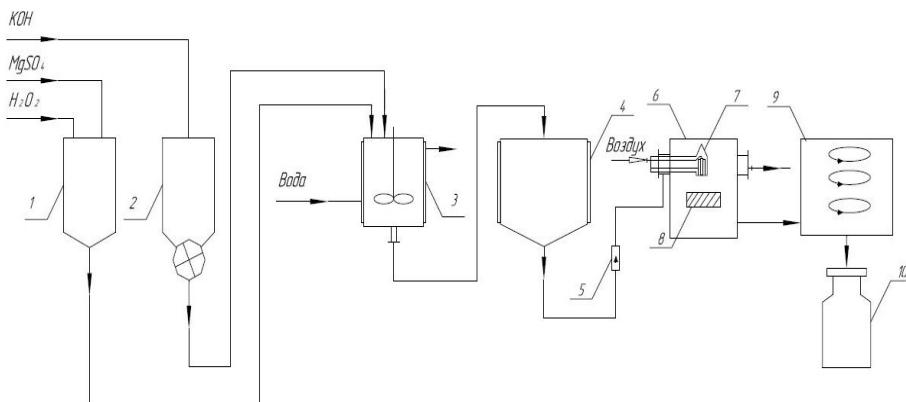


Рис. 3. Технологическая схема производства надпероксида калия:
 1 – смеситель, 2 – бункер, 3 – реактор, 4 – промежуточная емкость, 5 – насос,
 6 – камера для нанесения раствора, 7 – форсунка, 8 – матрица, 9 – вакуум-
 сушильный шкаф, 10 – контейнер для сбора готового продукта

В смеситель с мешалкой 1 подают водный 50%-ный раствор пероксида водорода. Одновременно туда же дозируют стабилизатор. После полного растворения стабилизатора полученный раствор поступает в реактор из нержавеющей стали 3, снабженный мешалкой, охлаждающей рубашкой и донной сеткой, в котором происходит его охлаждение проточной водой до температуры 10–12°C. Стабилизаторы брали в установленных выше оптимальных мольных соотношениях: H₂O₂/MgSO₄ = 700/1; H₂O₂/Na₄P₂O₇ = 640/1 и H₂O₂/K₂SiO₃ = 590/1. Затем в реактор из бункера 2 добавляют твердый гидроксид калия в количестве, необходимом для выдерживания заданного мольного соотношения. Скорость подачи гидроксида калия подбирается таким образом, чтобы температура в зоне реакции, контролируемая с помощью термопары, не превышала 20–25°C во избежание термического разложения перекисных продуктов. После добавления всего гидроксида калия определяется титр полученного раствора на содержание в нем активного кислорода [15]. Полученный таким образом щелочной раствор пероксида водорода сливают в охлаждаемую промежуточную емкость 4, где он хранится при температуре, не превышающей 25°C. Из емкости 4 полученный раствор перистальтическим насосом 5 подают в пневматическую форсунку 7 и наносят на матрицу из ВПЛМ с плотностью пор 30 ppi (количество пор на линейный дюйм). Далее матрица 8, пропитанная щелочным раствором пероксида водорода, помещается в вакуум – сушильный шкаф 9, где при 90°C и остаточном давлении 0,95 atm проводится дегидратация. Целевой продукт собирается в герметичном контейнере 10. Для дальнейших экспериментов по оценке перспективности использования регенеративных продуктов в системах СЖО и КС пилотируемых летательных аппаратов были при различных условиях синтезированы экспериментальные образцы. В табл. 2 приведены данные по основным параметрам синтеза и физико-химическим показателям полученных регенеративных продуктов для СЖО и КС.

Таблица 2

Физико-химические показатели регенеративных продуктов

№ п/п	Матрица ρ _{каж.} , г/см ³	Мольное соотношение H ₂ O ₂ /KOH	Стаби- лизатор	Масса пла- стины, г	Масса пластины с регенеративным продуктом, %	Содержание активного кисло- рода в РП, %
1	0,463	1,55	MgSO ₄	68,04	106,12	16,5
2	0,378	1,60	MgSO ₄	67,48	110,67	19,3
3	0,427	1,65	MgSO ₄	66,34	109,45	20,2
4	0,437	1,75	MgSO ₄	64,87	113,28	20,8
5	0,392	2,00	MgSO ₄	65,25	110,62	17,2
6	0,437	1,75	Na ₄ P ₂ O ₇	65,12	107,73	17,1
7	0,428	1,75	K ₂ SiO ₃	66,56	98,84	16,1

Как видно из представленных в табл. 2 данных, нам удалось повысить количество нанесенного РП на матрицу с 52 вес. % [4] до 67 вес. % при содержании активного кислорода в продукте до 20,8 вес. %. Обращает на себя внимание факт, что введение в тройную систему KOH–H₂O₂–H₂O в качестве стабилизатора K₂SiO₃ не только не дает преимуществ по времени стабильности системы, но и приводит к уменьшению нанесенного регенеративного продукта на матрицу по сравнению с использованием в качестве стабилизаторов MgSO₄ и Na₄P₂O₇ при прочих равных условиях проведения эксперимента. Возможно, это обусловлено существенным изменением физико-химических свойств (вязкость и поверхностное натяжение), определяющих диаметр капель при форсуночном распыле жидкости, что играет доминирующую роль при формировании частиц K₂O₂ предложенным способом и о чем мы сообщали ранее [3].

Выводы

1. Проведенные эксперименты позволили оптимизировать технологию синтеза регенеративных продуктов на основе надпероксида калия, нанесенного на матрицу из керамических высокопористых ячеистых материалов. Анализ совокупности полученных результатов позволяет утверждать, что в качестве стабилизатора тройной системы KOH–H₂O₂–H₂O при синтезе регенеративного продукта на керамической матрице целесообразно использовать сульфат магния при мольном соотношении H₂O₂/MgSO₄ $\geq 700/1$.

2. Установлено оптимальное мольное соотношение при синтезе регенеративного продукта на керамической блочно-ячеистой матрице H₂O₂/KOH, равное $\sim 1,75$.

3. Осуществлена оценка влияния температуры на кинетику процесса разложения перекисных продуктов тройной системы KOH–H₂O₂–H₂O в присутствии матрицы из ВПЯМ. Показано, что в условиях проводимых экспериментов изучаемая система стабильна в течение 6 ч.

4. На основании экспериментальных исследований разработан технологический процесс синтеза из пероксида водорода и гидроксида калия регенеративного продукта на матрице из ВПЯМ.

Список источников

1. Ракетно-космическая корпорация «Энергия» имени С.П. Королева в первом десятилетии ХХI века. М. : РКК «Энергия», 2011. 832 с.
2. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М. : Наука, 1980. 161 с.
3. Захаров И.В., Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б. Системы жизнеобеспечения пилотируемых космических кораблей и судов гражданской авиации, методика оценки дисперсного состава перекисных соединений щелочных металлов // Альтернативная энергетика и экология. 2021. № 25-27 (382-384). С. 147–159.
4. Грунский В.Н., Гаспарян М.Д., Захаров И.В., Ферапонтов Ю.А. и др. Продукты для химической регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения человека на основе керамических высокопористых блочно-ячеистых материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2021. № 3-4. С. 14–19.
5. Пат. 2765943 РФ. МПК C04B 38/00. Способ получения керамических высокопористых блочно-ячеистых регенеративных материалов / Ферапонтов Ю.А., Захаров И.В., Грунский В.Н., Гаспарян М.Д. Заявл. 17.11.2021; опубл. 07.02.2022; бюл. № 4. 9 с.
6. Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Ульянова М.А. и др. К вопросу о выборе стабилизатора взаимодействия щелочи и пероксида водорода при синтезе супероксида калия // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76, вып. 11. С. 1909–1910.
7. Ферапонтов Ю.А., Ульянова М.А., Жданов Д.В. Влияние материала реактора на стабильность щелочного раствора пероксида водорода // Химическая технология. 2005. № 1. С. 15–18.
8. Химия и технология перекиси водорода / под ред. Г.А. Серышева. Л. : Химия, 1984. 200 с.
9. Макаров С.З., Добринина Т.А. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Сообщение 9. Тройная система LiOH–H₂O₂–H₂O. // Известия АН СССР. Отделение химических наук. 1955. № 3. С. 411–414.
10. Ферапонтов Ю.А., Ульянова М.А., Сажнева Т.В. Кинетика и механизм распада перекисных соединений жидкой фазы системы KOH–H₂O₂–H₂O в емкостях из различных материалов // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, вып. 5. С. 772–777.
11. Ferapontov Yu.A., Ulyanova M.A., Sazhneva T.V. Parameters of Li₂O₂·H₂O Crystallization from the LiOH–H₂O₂–H₂O Ternary System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 53 (10). P. 1635–1640.
12. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворт Р. Перекись водорода. М. : Иностр. лит., 1958. 578 с.
13. Пат. 2500613 РФ. МПК C01B 15/37. Способ стабилизации щелочного раствора пероксида водорода / Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б. Заявл. 27.06.2013; опубл. 10.12.2013; бюл. № 34.
14. Пат. 2810279 РФ. МПК C01B 38/00. Способ получения продукта для химической регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения пилотируемых летательных аппаратов / Ферапонтов Ю.А., Захаров И.В., Гаспарян М.Д., Грунский В.Н., Заявл. 15.02.2022; опубл. 25.12.2023; бюл. № 4. 9 с.
15. Seyb E., Kleinberg J. Determination of superoxid oxygen // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. Art. 2308.
16. Ферапонтов Ю.А., Ульянова М.А., Путин С.Б. и др. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратурное оформление. М. : Машиностроение-1, 2007. 156 с.
17. Эммануэль Н.М., Кнопре Д.Г. Курс химической кинетики. М. : Высш. школа, 1962. 414 с.

References

1. *Raketno-kosmicheskaya korporatsiya «Energiya» imeni S.P. Koroleva v pervom desyatiletii XXI veka* [Rocket and space corporation «Energiya» named after S.P. Korolev in the first decade of the 21st century]. М.: РКК «Energiya», 2011. 832 p.

2. Volnov I.I. *Perekisnye soedineniya shchelochnykh metallov* [Peroxide compounds of alkali metals]. M.: Nauka, 1980. 161 p.
3. Zakharov I.V., Ferapontova L.L., Ferapontov Yu.A., Putin S.B. Sistemy zhizneobespecheniya pilotiruemых космических кораблей и судов гражданской авиации, методика оценки разрозненного состава перекисных соединений щелочноземельных металлов [Life support systems of manned spacecraft and civil aviation vessels, methodology for assessing the dispersed composition of alkali metal peroxide compounds]. *Alternative energetics and ecology*. 2021. No. 25–27 (382–384). P. 147–159.
4. Grunskii V.N., Gasparyan M.D., Zakharov I.V., Ferapontov Yu.A., et al. Produkty dlya khimicheskoi regeneratsii vozdukha v sistemakh zhizneobespecheniya cheloveka na osnove keramicheskikh vysokoporistykh blochno-yacheistykh materialov [Products for chemical air regeneration in human life support systems based on ceramic highly porous block-cellular materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2021. No. 3–4. P. 14–19.
5. Ferapontov Yu.A., Zakharov I.V., Grunskii V.N., Gasparyan M.D. *Sposob polucheniya keramicheskikh vysokoporistykh blochno-yacheistykh regenerativnykh materialov* [Method for producing ceramic highly porous block-cellular regenerative materials]. Patent RU 2765943, published 07.02.2022, Bulletin No. 4.
6. Ferapontov Yu.A., Zhdanov D.V., Ulyanova M.A., et al. K voprosu o vybore stabilizatora vzaimodeistviya shchelochi i peroksid a vodoroda pri sinteze superoksid a kaliya [On the choice of stabilizer for alkali-hydrogen peroxide interaction during potassium superoxide synthesis]. *ZhPKh*. 2003. Vol. 76, Issue 11. P. 1909–1910.
7. Ferapontov Yu.A., Ulyanova M.A., Zhdanov D.V. Vliyanie materiala reaktora na stabilnost shchelochnogo rastvora peroksid a vodoroda [Influence of reactor material on stability of alkaline hydrogen peroxide solution]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2005. No. 1. P. 15–18.
8. *Khimiya i tekhnologiya perekisi vodoroda* [Chemistry and technology of hydrogen peroxide] / Ed. by G.A. Seryshev. L.: Khimiya, 1984. 200 p.
9. Makarov S.Z., Dobrynina T.A. Izuchenie sistem s konzentrirovannoi perekisyu vodoroda. Soobshchenie 9. Troinaya sistema LiOH – H₂O₂ – H₂O [Study of systems with concentrated hydrogen peroxide. Communication 9. Ternary system LiOH – H₂O₂ – H₂O]. *Izv. AN SSSR. OKhN*. 1955. No. 3. P. 411.
10. Ferapontov Yu.A., Ulyanova M.A., Sazhneva T.V. Kinetika i mekhanizm raspada perekisnykh soedinenii zhidkoi fazy sistemy KOH – H₂O₂ – H₂O v emkostyakh iz razlichnykh materialov [Kinetics and mechanism of decomposition of peroxide compounds of liquid phase of KOH – H₂O₂ – H₂O system in containers made of various materials]. *ZhPKh*. 2009. Vol. 82, Issue 5. P. 772–777.
11. Ferapontov Yu.A., Ulyanova M.A., Sazhneva T.V. Parameters of Li₂O₂·H₂O crystallization from the LiOH – H₂O₂ – H₂O ternary system [Параметры кристаллизации Li₂O₂·H₂O из тройной системы LiOH – H₂O₂ – H₂O]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2008. Vol. 53. No. 10. P. 1635–1640.
12. Shamb U., Setterfield Ch., Ventworth R. *Perekis vodoroda* [Hydrogen peroxide]. M.: IL, 1958. 578 p.
13. Patent 2500613 RF. MPK C01B 15/37. *Sposob stabilizatsii shchelochnogo rastvora peroksiada vodoroda* [Method for stabilizing alkaline hydrogen peroxide solution] / Ferapontova L.L., Ferapontov Yu.A., Putin S.B. Appl. 27.06.2013; Publ. 10.12.2013; Bull. No. 34.
14. Patent 2810279 RF. MPK C01B 38/00. *Sposob polucheniya produkta dlya khimicheskoi regeneratsii vozdukha v sistemakh zhizneobespecheniya pilotiruemых letatelnykh apparatov* [Method for producing a product for chemical air regeneration in life support systems of manned aircraft]. / Ferapontov Yu.A., Zakharov I.V., Gasparyan M.D., Grunskii V.N. Appl. 15.02.2022; Publ. 25.12.2023; Bull. No. 4. 9 p. with ill.
15. Seyb E., Kleinberg J. Determination of superoxide oxygen [Определение супероксида кислорода]. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. P. 2308.

16. Ferapontov Yu.A., Ulyanova M.A., Putin S.B. et al. *Regenerativnye produkty novogo pokoleniya: tekhnologiya i apparaturnoe oformlenie* [Regenerative products of new generation: technology and equipment design]. M.: Mashinostroenie-1, 2007. 156 p.
17. Emmanuel N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoi kinetiki* [Course of chemical kinetics]. M.: Vysshaya shkola, 1962. 414 p.

Сведения об авторах:

Захаров Иннокентий Викторович – начальник отдела систем жизнеобеспечения АО «Технодинамика» (Москва, Россия). E-mail: inokentyz@yandex.ru

Грунсий Владимир Николаевич – доктор технических наук, заведующий кафедрой общей химической технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия). E-mail: grunskii.v.n@muctr.ru

Ферапонтов Юрий Анатольевич – кандидат технических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: iuryferapontov@yandex.ru

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

Гаспарян Микаэл Давидович – доктор технических наук, профессор кафедры общей химической технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия). E-mail: grunskii.v.n@muctr.ru gasparian.m.d@muctr.ru

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

Information about the authors:

Zakharov Innokenty V. – Head of the Life Support Systems Department of Technodinamika JSC (Moscow, Russian Federation). E-mail: inokentyz@yandex.ru

Grunsky Vladimir N. – Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of General Chemical Technology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russian Federation). E-mail: grunskii.v.n@muctr.ru

Ferapontov Yuri A. – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies of JSC “Roshchimzashita” (Tambov, Russian Federation). E-mail: iuryferapontov@yandex.ru

Ferapontova Lyudmila L. – Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory of New Chemical Products and Technologies of Chemical Air Regeneration (Laboratory No. 1) of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies of JSC “Roshchimzashchita” (Tambov, Russian Federation). E-mail: ferapontova2005@yandex.ru

Gasparyan Mikael D. – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of General Chemical Technology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russian Federation). E-mail: gasparian.m.d@muctr.ru

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

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.04.2025; принята к публикации 07.11.2025

The article was submitted 30.04.2025; accepted for publication 07.11.2025

Original article

UDC 615.45-045.72:547.995.15

doi: 10.17223/24135542/39/9

Optimization of transdermal patch on parameters of composites of hyaluronic acid and zinc oxide nano particle filler

Kolawole S. Dada¹, Mayya V. Uspenskaya², Roman O. Olekhnovich³

^{1, 3} *ITMO University, Saint Petersburg, Russian Federation*

³ *Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University,*

Saint Petersburg, Russian Federation

¹ *dadakolawole1978@gmail.com*

² *mv_uspenskaya@mail.ru*

³ *r.o.olekhnovich@mail.ru*

Abstract. Transdermal drug delivery has gained popularity as a non-invasive method for controlled drug release compared to traditional delivery routes. Transdermal patches have emerged as a promising platform for delivering a variety of drugs due to their ease of use. The objective of this research was to create and characterize transdermal patches using various compositions and ratios of hyaluronic acid and zinc oxide nanoparticles. A micro molding technique was utilized to fabricate the patches which were subsequently characterized using Optical microscopy, FTIR, TGA and tensile strength testing. The study found that the mechanical strength and dissolution properties of the patches were influenced by the hyaluronic acid and zinc oxide nanoparticle ratios used in the fabrication process. Moreover, the patches demonstrated controlled filler dispersion in the polymer matrix as a function of the concentration of each filler. The results suggest that transdermal patches can be tailored to meet specific requirements for drug delivery applications using different compositions and ratios of hyaluronic acid and zinc oxide nanoparticles. This development has the potential to improve treatment outcomes and patient compliance in various therapeutic areas.

Keywords: hyaluronic acid, zinc oxide, transdermal patch, composite materials, drug delivery

For citation: Dada, K.S., Uspenskaya, M.V., Olekhnovich, R.O. Optimization of transdermal patch on parameters of composites of hyaluronic acid and zinc oxide nano particle filler. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 126–137. doi: 10.17223/24135542/39/9

Научная статья

doi: 10.17223/24135542/39/9

Оптимизация трансдермального патча по параметрам композитов гиалуроновой кислоты и наночастиц цинка-наполнителя

К.С. Дада¹, М.В. Успенская², Р.О. Олекнович³

^{1, 3} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¹ dadakolawole1978@gmail.com

² mv_uspenskaya@mail.ru

³ r.o.olekhnovich@mail.ru

Аннотация. Трансдермальная доставка лекарств приобрела популярность как неинвазивный метод контролируемого высвобождения лекарств по сравнению с традиционными способами доставки. Трансдермальные пленки стали перспективной платформой для доставки различных лекарств благодаря простоте использования. Цель этого исследования – создание и изучение трансдермальных пленок с использованием различных составов и пропорций наночастиц гиалуроновой кислоты и оксида цинка. Для их изготовления использовалась технология микрорформования, а далее они были изучены с помощью оптической микроскопии, ИК-Фурье-спектроскопии, термогравиметрии и испытаний на растяжение. Исследование показало, что на механическую прочность и растворимость пленки влияет соотношение гиалуроновой кислоты и наночастиц оксида цинка, используемых в процессе изготовления. Более того, пленки демонстрируют контролируемую дисперсию наполнителя в полимерной матрице в зависимости от концентрации каждого наполнителя. Результаты показывают, что трансдермальные пленки можно адаптировать под конкретные требования к доставке лекарств, используя различные составы и соотношения гиалуроновой кислоты и наночастиц оксида цинка. Эта разработка может улучшить результаты лечения и повысить приверженность пациентов к терапии в различных областях.

Ключевые слова: гиалуроновая кислота, оксид цинка, трансдермальная пленка, композитные материалы, доставка лекарств

Для цитирования: Дада К.С., Успенская М.В., Олекнович Р.О. Оптимизация трансдермального патча по параметрам композитов гиалуроновой кислоты и наночастиц цинка-наполнителя // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 126–137. doi: 10.17223/24135542/39/9

1. Introduction

The conventional method of drug administration through injections, intravenous and oral routes are quite expensive, demanding dosage frequencies and time consuming. Resolving to simpler and more cost-effective drug delivery methods, such as transdermal dissolvable patches made from composite materials of hyaluronic acid and ZnO, will open more research opportunities in drug kinetics. Various non-

invasive and painless methods of drug administration have been researched to improve drug delivery efficacy, with the aim of bypassing the gastrointestinal tract and avoiding the first-pass metabolism effect [1], [2]. The main benefits of these methods are the precise control of drug dosage [3], steady drug plasma concentration, and potential drug release mechanism. Transdermal administration is a popular method for delivering drugs due to its benefits compared to other routes. It is commonly utilized for various medical conditions such as to quit smoking, management of chronic pains and motion sickness, and hormone therapy application [4–6]. The patches deliver drugs through a process of diffusion, that make small channels in the Stratum Corneum, which is a layer located in the epidermis of the skin tissue. Typically, the stratum corneum is 10 mm thick when it is not hydrated and consists of 10 to 15 layers of dead cells. The corneocytes are tightly packed together and are separated by lipid bilayers made of free fatty acids and ceramides. These corneocytes are keratinized cells. [7, 8] the diffusion process create an opening through this layer where drugs are directly transported to the systemic circulation.

In the present times, innovative technologies like liposomes, nano emulsions, nanoparticles, and various other nanotechnologies have emerged to effectively deliver cosmetic and medicinal components into the stratum corneum [9, 10]. The above listed methods show a great possibility in the administration of drugs directly through the Stratum cornuem to the systemic circulation. However, among these technologies, transdermal patches are anticipated to be a safe and efficient method for delivering water-absorbing substances [11–15].

These patches are designed to effectively treat a variety of skin conditions. In respect of this are further references from articles like [16–20]. The general configuration of a patch, which consists of a backing laminate done to prevent hydrolysis, a drug-loaded adhesive matrix, and a release liner. The discovery of ZnO drug kinetic release mechanism with its advantageous and innovative properties has been used in recent times for administration of insulin and other viable drugs. Numerous studies have reported on the antibacterial properties of zinc oxide (ZnO) with different morphologies at the nano-scale level [21–25].

Presently, the potential of using ZnO as an antibacterial agent in both microscale and nanoscale configurations. As the particle size of ZnO is reduced to the nanometer range during dispersion in distilled water and polymer solution, it exhibits notable antimicrobial properties against a diverse range of bacterial species. Likewise, the potentials of Hyaluronic acid which is a natural existing polysaccharide can be used as a drug courier in transdermal application.

Moreso, Due to its biodegradable and biocompatible characteristics, Hyaluronic acid (HA), which is a type of polysaccharide, is commonly employed in research related to skin diseases [26]. Hyaluronic acid (HA) is a heteropolysaccharide and a type of naturally occurring polymer that can be found in various parts of the human body, such as the skin, connective tissue, joints, rooster comb, and umbilical cord. The structure of HA contains carboxyl and acetamido groups that can form H-bonds with water molecules, leading to the stabilization of its secondary structure. This feature allows HA to be biodegradable, especially in water-based environments [27–28].

The study will aim at understudying the physicochemical, mechanical and drug release properties of the dissolvable patch, various methods of characterization will be employed in this regards FTIR analysis, TGA, Polarized/Optical microscope, mechanical and physical analysis device and so on.

2. Materials and methodology

2.1. Materials

Hyaluronate (HA, HMW ~ 1000kDa), was provided by Huaxi Biotechnology Co., Ltd. (Shandong, China), Zinc Oxide Nanoparticles / Nano powder (ZnO) 99.8% purity of size 10-30 nm was prepared at the center for chemical engineering laboratory , ITMO University. The ultrapure water was prepared in the laboratory and used for the preparation of all aqueous solutions.

2.2. Method of Experiment

Hyaluronic acid is measured separately within 0.5-3 wt.% and zinc oxide, 0.1-0.3 wt.% of various concentrations, they are placed in measuring cylinder and 15 ml of distilled water was added. The solution of Hyaluronic acid is first stirred to attain a clear solution at room temperature and after about 45mins of stirring, the ZnO prepared solution is adjusted to a favourable pH for easy dispersion through electrostatic repulsive effect. The pH is reduced using citric acid corresponding to a measured percentage by weight of the HA ,precisely 20 percent and carefully titrated into the ZnO solution untill a pH of 5-6.5 is attained, which precisely reduces the Zeta potential and creates a positive charge around the ZnO for easy dispersion in the polymer matrix. The magnetic stirrer is left on for another three hours in order to ensure some percentage of homogeneity. The solution is allowed to settle down and then placed again in ultrasonic homogenizer for another 45-60 minutes for final dispersion of the ZnO in the polymer soultion , this ensures proper bonding of the molecules .The solution of Hyaluronic acid and ZnO nano particles is then placed inside a substrate for casting and kept safely under room temperature (25 °C) for four days for proper drying process and for the final formation of the composite film.

2.3. Characterization techniques used

The Characterization techniques used are not limited to observing the surface morphology, film thickness to understand its mechanical relevance, dissolution rate measurement as a dependant of its hydrophilic nature. Hence the relevant characterization method used in this synthetization of dissolvable patch are FTIR Analysis, Optical Microscope, Dissolution test, TGA analysis for Thermal stability and degradation and Mechanical analysis to understudy the mechanical strength, tensile stress and strain which will define the expected deformity of the film to suit the skin texture. The characterization was done severally on various categories

of the produced patched samples in order to project the optimum value for application.

3. Results and Discussion

The results obtained from the characterization techniques are crucial in determining the optimal value for the various ratios of the combination of the Polymer and Nanoparticles used in the fabrication of the transdermal patch. However, the determination of the optimal value is also influenced by other factors such as the type of drug application and the duration of application. Therefore, it is important to take into consideration the results of the solubility test as seen on table 1 below, which provides additional technical information regarding the longevity of the patch and the potential release rate of the drug.

3.1. Moisture content percentage in the sample

For a thin film composite containing hyaluronic acid and zinc oxide, the degree of swelling refers to the extent to which the film absorbs a solvent or moisture. A degree of swelling of 0.54 indicates that the film absorbs 54% of its original dry weight when exposed to a specific solvent or moisture. In this case, the composite film with a degree of swelling of 0.54 suggests that it has a moderate ability to absorb moisture or solvent. This property can be advantageous for applications such as transdermal drug delivery, as it allows the film to absorb and retain a certain amount of moisture or solvent, facilitating the controlled release of drugs through the skin. Additionally, the moisture absorption of 2.7% indicates the percentage of moisture the film absorbs from the surrounding environment. This property is important as it affects the film's stability and mechanical properties. A moisture absorption of 2.7% suggests that the film can absorb a moderate amount of moisture, which can potentially impact its physical and chemical characteristics. Overall, the degree of swelling and moisture absorption properties of the composite film containing hyaluronic acid and zinc oxide provide insights into its behavior in different environments and its potential applications in areas such as drug delivery and wound healing. The expression is seen below.

$$Q = [ws - wd(1 - \gamma)], \quad (1)$$

$$\text{swelling \%} = \frac{ws-wd}{wd} \cdot 100 = 2.7\%, \quad (2)$$

Ws = Weight of the polymer film after it has swollen in the solvent; Wd = Weight of the dry polymer before swelling; ' γ ' (gamma) is the sol fraction of the film.

3.1.1. Swelling and Mositure absorption data

Drying temperature for the set up experiment was between 22-25 degrees room temperature; after removing the film from the solvent, it was held vertically over a pre-weighted beaker and was allowed to drip for 10-15 seconds to remove free surface solvent. It was gently blotted once with lint free filter paper and it was weighed immediately to record Ws.

Table 1

Data Summary

Time (min)	Ws (g) mass after swelling	Ws (g) drying mass (before immersing)	Degree of swelling (g/g) $W_s - W_d / W_d$	Moisture Absorption (%)
10.0	2,48	1,80	0,377778	37,778
20.0	2,21	1,80	0,227778	22,778
30.0	2,04	1,80	0,133333	13,333
40.0	1,80	1,80	0,000000	0,000
60.0	1,75	1,80	-0,027778	-2,778

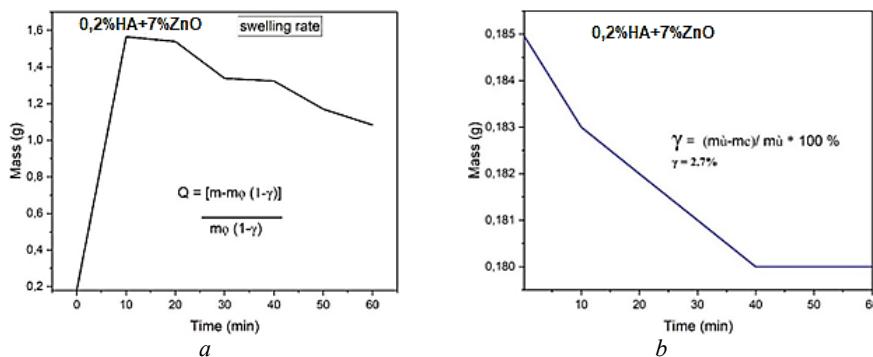


Fig. 1. The swelling rate (a); the sol fraction of the film (b)

Table 2

Solubility Test for Sample 3 (0.2% HA + 7% ZnO)

Step	Procedure	Time Interval, min	Conclusion
1	Place the thin film biopolymer patch in a beaker containing 100 mL of distilled water at room temperature	0	Observe the initial appearance of the patch
2	At specific time intervals, remove the beaker from the stir plate and examine the patch for any changes	10	Observe any changes in the patch, such as swelling or dissolution
3	After each observation, return the beaker to the stir plate and continue stirring at a constant speed	20	Check for any further changes in the patch
4	Repeat step 2 and 3 until the patch is completely dissolved or a maximum time of 60 minutes has been reached	40	Record any changes in the appearance of the patch, such as shape, size, and transparency
5	Once the patch has completely dissolved or 60 minutes have passed, remove the beaker from the stir plate and analyze the solution for drug content using a suitable analytical technique	60	Calculate the dissolution rate of the patch and evaluate its drug release profile
6	Repeat the experiment with different patch formulations or dissolution media to compare the performance of the biopolymer patch	—	Draw conclusions about the suitability of the composite of hyaluronic acid and zinc oxide nanoparticles as a thin film material for drug delivery

3.2. Thermogravimetric analysis

The central piece of equipment for the Thermogravimetric analyzer (TGA), was a specific model PerkinElmer TGA 4000, TA instruments TGA Q50. This has a microbalance an ultra-sensitive balance with precision $\pm 0.1\mu\text{g}$, housed inside the instrument for measuring the sample weight. This equipment also houses a furnace which heats precise controlled rate. Samples are placed inside a crucible made of platinum and heated from 30°C to 800°C at constant heating rate of 10°C per minute. The entire set up is also purged with Nitrogen (N_2) at a flow rate of 20-60mL/min for the entire heating ramp. This prevents oxidation and allows the visibility of the material during inherent thermal degradation. At the final high temperature, the gas is switched from N_2 to synthetic air. This will combust any carbon based residue, leaving only the inorganic ash, giving a clean measure of the filter.

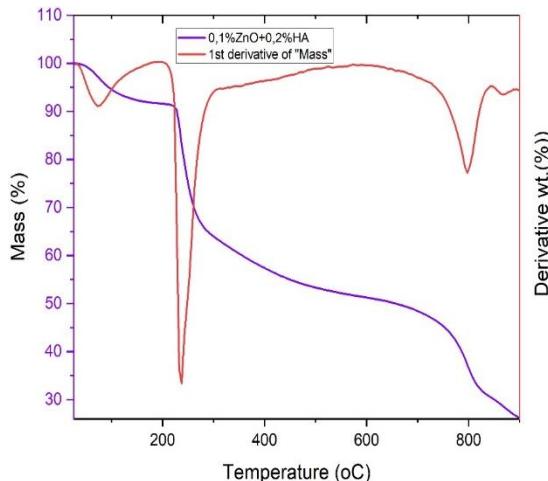


Fig. 2. Thermogravimetric analysis (TGA) and Derivative thermogravimetric (DTG) curves combined, of composite material of HA-ZnO film of 0.1% ZnO 0.2% HA

Table 3 provides a clear overview of the two main phases of mass loss observed during the TGA analysis, specifying the temperature ranges, the percentage of mass loss, and an interpretation of what these changes indicate about the behavior of the film under heat.

Table 3

Mass % loss

Temperature Range ($^\circ\text{C}$)	Mass Loss (%)	Interpretation
0 to 227.72	100 to 90.96	Removal of water associated with HA, possibly in the form of bound or adsorbed water
227.72 to 820.69	90.46 to 32.41	Decomposition of HA, releasing oxygen and leaving behind a residue of ZnO NPs or carbonized material

Table 4

The mass percentage loss for HA 0.2% and ZnO (1, 3, 5, and 7%)

	0.2% HA + 1% ZnO	0.2% HA + 3% ZnO	0.2% HA + 5% ZnO	0.2% HA + 7% ZnO
Sample Mass (g)	6,4049	6,5066	7,2066	8,3195
Temperature Range (°C)	25°C to 900°C	25°C to 900°C	25°C to 900°C	25°C to 900°C
Mass Loss (%)	67.57%	65.21%	65.46 %	68.83%
Decomposition Range (°C)	Significant mass loss occurs between 0 to 227.72°C and 227.72 to 820.69	Significant mass loss occurs between 0 to 228.66°C and 191.80 to 638.29	Significant mass loss occurs between 0 to 226.63°C and 224.42 to 670.64	Significant mass loss occurs between 0 to 228.66°C and 191.80 to 638.29°C
Thermal Behavior	Release of volatile components or decomposition of the film	Release of volatile components or decomposition of the film	Release of volatile components or decomposition of the film	Release of volatile components or decomposition of the film
Stability	Relatively stable at lower temperatures			

3.3. Polymer surface morphology

The polymer films as shown in Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 where placed under the optical microscope at various magnification using objective lens from 5x to 100x. and it shows an even polymer reinforcement while in some sample are agglomeration of zinc oxide cluster whose particles exhibited different contrast, which requires dessaturation through proper dispersion to improve their distribution in the polymer matrix .The decision was to focus on high ZnO concentration above %.

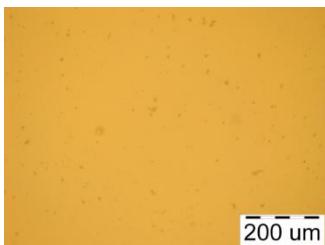


Fig. 3. The morphology of the composite film HA-ZnO 3%

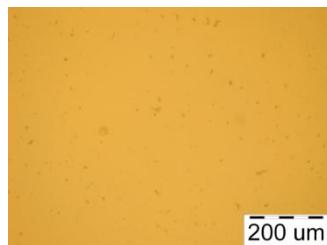


Fig. 4. The morphology of the composite film HA-ZnO 5%

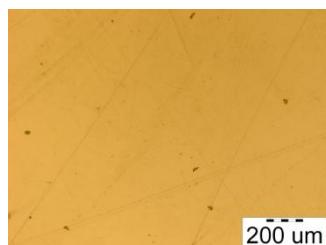


Fig. 5. The morphology of the composite film HA-ZnO 7%

The effect of the zinc oxide cluster could impact on the mechanical properties of the polymer membrane, thereby affecting its strength, antibacterial properties and flexibility.

Sample observation: HA0,2% + ZnO7%

Observation of the texture: By viewing under the optical microscope, the Film obviously exhibits a smooth surface with a slight sheen, which is indicative of the hygroscopic nature of hyaluronic acid (HA). Moreso, the presence of ZnO nanoparticles (NPs) must have introduced an ultra-fine, evenly scattering formation across the polymer matrix, this is observed as a light, powdered texture. This is suggesting a good dispersion of ZnO NPs within the HA matrix, which is important for deciding the reinforcement patterns and areas of usefulness of the film.

3.4. FTIR Analysis

Fourier Transform Infrared Spectroscopy, also known as FTIR Analysis or FTIR Spectroscopy, is an analytical technique used to identify organic, polymeric, and, in some cases, inorganic materials. The FTIR analysis method uses infrared light to scan test samples and observe chemical properties. The FTIR instrument sends infrared radiation of about 10,000 to 100 cm⁻¹ through a sample, with some radiation absorbed and some passed through. The absorbed radiation is converted into rotational and/or vibrational energy by the sample molecules. The resulting signal at the detector presents as a spectrum, typically from 4000 cm⁻¹ to 400cm⁻¹, representing a molecular fingerprint of the sample. Each molecule or chemical structure will produce a unique spectral fingerprint

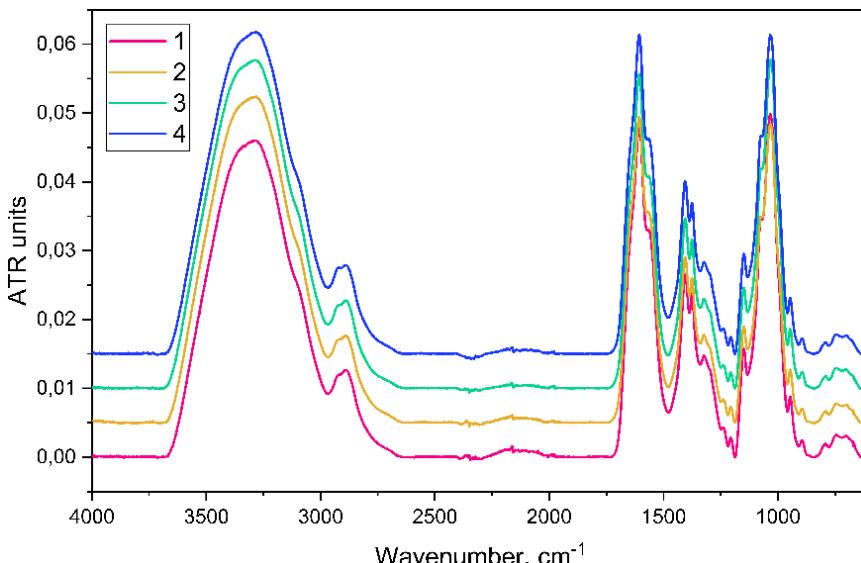


Fig. 6. The FTIR (1-4) describing the samples of composites films of HA-ZnO 1, 3, 5 and 7 percent respectively

The presence of O-H stretching vibration around the peak value of 3277 cm⁻¹ is associated with the hydroxyl groups that are present in the glucuronic acid and N-acetylglucosamine components of Hyaluronic acid, the C=O stretching vibration at 1692 cm⁻¹ aligns with ester C=O stretching in the ester linkages in Hyaluronic acid. In addition the wavenumber 1020 cm⁻¹ is also consistent with the ester linkages in Hyaluronic acid. In conclusion, the spectra completely depicts the presence of the defining functional groups of Hyaluronic acid.

4. Interpretation of results

The nearly similar results is interpreted that the variation of the percentage concentrations of ZnO NPs in the polymer film up to 7% concentration does not in any way significantly alter the fundamental properties of the polymer matrix. This shows that the base material which is the HA was able to maintain its structure and well stable ,irrespective of the introduction of fillers of various concentrations .The limitation at the moment is the long term stability of the structure due to the high swelling rate when exposed to atmospheric conditions and the stability rate under the possible introduction of nanoparticles of different size distributions. The future direction of the research will focus more on investigating the biological responses during in vivo application of the samples.

5. Conclusion

In conclusion, based on the analysis and characterization of various samples of compositions and ratios of hyaluronic acid and zinc oxide nanoparticles for transdermal patches fabrication, various indicative measures of defining the properties of the films for various application is very possible, for wound dressing, drug delivery and tissue regeneration process, especially for preparing a scaffold. The optimum values are as described using the basis of characterization. This research further creates an indicative approach to studying the impact of HA as a stable and base material for biomedical applications with specific tailored properties.

References

1. Berner B., John V.A. Pharmacokinetic Characterisation of Transdermal Delivery Systems. *Clin Pharmacokinet*, vol. 26, no. 2, pp. 121–134, Feb. 1994. DOI: 10.2165/00003088-199426020-00005.
2. Indermun S. et al. Current advances in the fabrication of microneedles for transdermal delivery. *J Control Release*, vol. 185, pp. 130–138, Jul. 2014. DOI: 10.1016/j.jconrel.2014.04.052.
3. Prausnitz M.R., Langer R. Transdermal drug delivery. *Nat Biotechnol*, vol. 26, no. 11, pp. 1261–1268, Nov. 2008. DOI: 10.1038/nbt.1504.
4. Thirunavukkarasu A., Nithya R., Jeyanthi J. Transdermal drug delivery systems for the effective management of type 2 diabetes mellitus: A review. *Diabetes Res Clin Pract*, vol. 194, p. 109996, Dec. 2022. DOI: 10.1016/j.diabres.2022.109996.
5. Kumar L., Verma S., Singh M., Chalotra T., Utreja P. Advanced Drug Delivery Systems for Transdermal Delivery of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs: A Review. *Curr Drug Deliv*, vol. 15, no. 8, pp. 1087–1099, 2018. DOI: 10.2174/1567201815666180605114131.

6. Kopper N.W., Gudeman J., Thompson D.J. Transdermal hormone therapy in postmenopausal women: a review of metabolic effects and drug delivery technologies. *Drug Des Devel Ther*, vol. 2, pp. 193–202, Feb. 2009. DOI: 10.2147/dddt.s4146.
7. Wertz P.W., Abraham W., Landmann L., Downing D.T. Preparation of liposomes from stratum corneum lipids. *J Invest Dermatol*, vol. 87, no. 5, pp. 582–584, Nov. 1986.
8. Elias P.M., Goerke J., Friend D.S. Mammalian epidermal barrier layer lipids: composition and influence on structure. *J Invest Dermatol*, vol. 69, no. 6, pp. 535–546, Dec. 1977.
9. Oliveira C., Coelho C., Teixeira J.A., Ferreira-Santos P., Botelho C.M. Nanocarriers as Active Ingredients Enhancers in the Cosmetic Industry—The European and North America Regulation Challenges. *Molecules*, vol. 27, no. 5, p. 1669, Mar. 2022.
10. Zhou H. et al. Current Advances of Nanocarrier Technology-Based Active Cosmetic Ingredients for Beauty Applications. *Clin Cosmet Investig Dermatol*, vol. 14, pp. 867–887, 2021.
11. Duarah S., Sharma M., Wen J. Recent advances in microneedle-based drug delivery: Special emphasis on its use in pediatric population. *Eur J Pharm Biopharm*, vol. 136, pp. 48–69, Mar. 2019.
12. Puri A., Nguyen H.X., Banga A.K. Microneedle-mediated intradermal delivery of epigallocatechin-3-gallate. *Int J Cosmet Sci*, vol. 38, no. 5, pp. 512–523, Oct. 2016.
13. Tokudome Y., Komi T., Omata A., Sekita M. A new strategy for the passive skin delivery of nanoparticulate, high molecular weight hyaluronic acid prepared by a polyion complex method. *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 2336, Feb. 2018.
14. Choi S.Y. et al. Hyaluronic acid microneedle patch for the improvement of crow's feet wrinkles. *Dermatol Ther*, vol. 30, no. 6, p. e12546, Nov. 2017.
15. Donnelly R.F. et al. Hydrogel-Forming Microneedles Prepared from 'Super Swelling' Polymers Combined with Lyophilised Wafers for Transdermal Drug Delivery. *PLoS One*, vol. 9, no. 10, p. e111547, Oct. 2014.
16. Mattiello S. et al. Physico-Chemical Characterization of Keratin from Wool and Chicken Feathers Extracted Using Refined Chemical Methods. *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 1, p. 181, Dec. 2022.
17. O'Shea J., Prausnitz M.R., Roush N. Dissolvable Microneedle Patches to Enable Increased Access to Vaccines against SARS-CoV-2 and Future Pandemic Outbreaks. *Vaccines (Basel)*, vol. 9, no. 4, p. 320, Apr. 2021.
18. Wang C.C.Y., Wu H.H.L., Ponnusamy A., Pye I., Woywodt A. Pruritus in Chronic Kidney Disease: An Update. *Allergies*, vol. 2, no. 3, pp. 87–105, Aug. 2022.
19. Lázaro-Martínez J.L., Álvaro-Afonso F.J., Sevillano-Fernández D., García-Álvarez Y., Sanz-Corbalán I., García-Morales E. Cellular Proliferation, Dermal Repair, and Microbiological Effectiveness of Ultrasound-Assisted Wound Debridement (UAW) Versus Standard Wound Treatment in Complicated Diabetic Foot Ulcers (DFU): An Open-Label Randomized Controlled Trial. *J Clin Med*, vol. 9, no. 12, p. 4032, Dec. 2020.
20. Bechelli S., Delhommelle J. Machine Learning and Deep Learning Algorithms for Skin Cancer Classification from Dermoscopic Images. *Bioengineering*, vol. 9, no. 3, p. 97, Feb. 2022.
21. Adams C.P., Walker K.A., Obare S.O., Docherty K.M. Size-Dependent Antimicrobial Effects of Novel Palladium Nanoparticles. *PLoS One*, vol. 9, no. 1, p. e85981, Jan. 2014.
22. Padmavathy N., Vijayaraghavan R. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Sci Technol Adv Mater*, vol. 9, no. 3, p. 035004, Jul. 2008.
23. Webster T.J., Seil I. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *Int J Nanomedicine*, p. 2767, Jun. 2012.
24. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol Lett*, vol. 279, no. 1, pp. 71–76, Feb. 2008.
25. Brayner R., Ferrari-Iliou R., Brivois N., Djediat S., Benedetti M.F., Fiévet F. Toxicological Impact Studies Based on *Escherichia coli* Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. *Nano Lett*, vol. 6, no. 4, pp. 866–870, Apr. 2006.

26. Bulpitt P., Aeschlimann D. New strategy for chemical modification of hyaluronic acid: preparation of functionalized derivatives and their use in the formation of novel biocompatible hydrogels. *J Biomed Mater Res*, vol. 47, no. 2, pp. 152–169, Nov. 1999.
27. Baier Leach J., Bivens K.A., Patrick C.W., Schmidt C.E. Photocrosslinked hyaluronic acid hydrogels: natural, biodegradable tissue engineering scaffolds. *Biotechnol Bioeng*, vol. 82, no. 5, pp. 578–589, Jun. 2003.
28. Graça M.F.P., Miguel S.P., Cabral C.S.D., Correia I.J. Hyaluronic acid-Based wound dressings: A review. *Carbohydr Polym*, vol. 241, p. 116364, Aug. 2020.

Information about the authors:

Dada Kolawole S. – PhD Student, Chemical Engineering Center, ITMO University (Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: dadakolawole1978@gmail.com

Uspenskaya Mayya V. – Doctor of Technical Sciences, Professor, Institute of Civil Engineering, Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University (Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: mv_uspenskaya@mail.ru

Olekhovich Roman O. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Faculty of Control Systems and Robotics, ITMO University (Saint Petersburg, Russian Federation). E-mail: r.o.olekhovich@mail.ru

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

The authors declare no conflicts of interests.

Сведения об авторах:

Дада Колаволе С. – аспирант Химико-технологического центра Университета ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). E mail: dadakolawole1978@gmail.com

Успенская Майя Владимировна – доктор технических наук, профессор Инженерно-строительного института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (Санкт-Петербург, Россия). E mail: mv_uspenskaya@mail.ru

Олехович Роман Олегович – кандидат технических наук, доцент факультета систем управления и робототехники Университета ИТМО Университета ИТМО (Санкт-Петербург, Россия). E mail: r.o.olekhovich@mail.ru

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

The article was submitted 10.02.2025; accepted for publication 07.11.2025

Статья поступила в редакцию 10.02.2025; принята к публикации 07.11.2025

Научная статья
УДК 504.7: 665.7
doi: 10.17223/24135542/39/10

Трансформация насыщенных углеводородов при фитобиоремедиации нефтяного загрязнения

Юрий Валентинович Савиных¹, Софья Павловна Задорожных²

^{1, 2} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия

² Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ savinikh@ipc.tsc.ru

² sony473949@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты лабораторной фитобиоремедиации се-
рой лесной почвы, загрязненной нефтью. Добавление бактерий, выделенных из
пластовых вод нефтяного месторождения, существенно повысило эффективность
очистки почвы. Степень деградации нефти в исходной почве составила 22%, тогда
как в почве с бактериями этот показатель достиг 48%. Проанализировано оста-
точное содержание нефти в почве после фитобиоремедиации и изменения в ее фрак-
ционном составе. В образцах остаточной нефти после биологической обработки
отмечены относительное снижение доли углеводородных фракций и увеличение
содержания полярных смолистых соединений. Хромато-масс-спектрометрический
анализ масляной фракции углеводородов показал изменения в профиле н-алканов
и изопреноидов. В модельных образцах зафиксировано снижение концентраций
 C_{17} и C_{18} , а также увеличение содержания пристана и фитана. Рост геохимических
коэффициентов (Pr/C_{17} , Ph/C_{18} , KI) в образцах с биодеградацией нефти в 3–4 раза
по сравнению с контрольными образцами свидетельствует о высокой степени
микробной активности. Эти данные указывают на преимущественное разрушение
менее стабильных линейных алканов. ИК-спектроскопия смолисто-асфальтеновых
компонентов остаточной нефти выявила значительные изменения в функциональ-
ном составе смол. Наблюдалось повышение интенсивности полос, соответствую-
щих ароматическим кольцам и карбонильным группам, при одновременном сни-
жении характеристик алифатических групп. Это интерпретируется как переход
от насыщенных структур к более окисленным и стабильным. Комплексное при-
менение физико-химических методов анализа позволило не только количе-
ственно оценить снижение содержания нефти в почве, но и проследить изменения
в ее составе и структуре. Полученные результаты подтверждают высокую эффек-
тивность биоремедиационного подхода, основанного на использовании растений-
фиторемедиантов и микроорганизмов-нефтедеструкторов.

Ключевые слова: почва, нефтеагрязнение, ремедиация, микроорганизмы,
остаточная нефть

Благодарности: Исследование выполнено в рамках государственного задания
ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования
Российской Федерации (НИОКР 121031500046-7).

Для цитирования: Савиных Ю.В., Задорожных С.П. Трансформация насыщенных углеводородов при фитобиоремедиации нефтяного загрязнения // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 138–146. doi: 10.17223/24135542/39/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/10

Transformation of saturated hydrocarbons during phytobioremediation of oil pollution

Yuri V. Savinykh¹, Sofia P. Zadorozhnykh²

^{1, 2} *Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation*

² *Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *savinykh@ipc.tsc.ru*

² *sony473949@mail.ru*

Abstract. This paper presents the results of laboratory phytobioremediation of oil-contaminated gray forest soil. The addition of bacteria isolated from oil field formation waters significantly increased the effectiveness of soil remediation. Oil degradation in the original soil was 22%, while in the soil inoculated with bacteria, this figure reached 48%. The residual oil content in the soil after phytobioremediation and changes in its fractional composition were analyzed. Residual oil samples after biological treatment showed a relative decrease in the proportion of hydrocarbon fractions and an increase in the content of polar resinous compounds. Chromatographic mass spectrometric analysis of the oil fraction of hydrocarbons revealed changes in the profile of n-alkanes and isoprenoids. Model samples showed decreased concentrations of C₁₇ and C₁₈, as well as an increase in the content of pristane and phytane. The increase in geochemical coefficients (Pr/C₁₇, Ph/C₁₈, K_I) in samples with oil biodegradation by 3–4 times compared to control samples indicates a high degree of microbial activity. These data indicate the preferential degradation of less stable linear alkanes. IR spectroscopy of the resin-asphaltene components of residual oil revealed significant changes in the functional composition of the resins. An increase in the intensity of bands corresponding to aromatic rings and carbonyl groups was observed, while the characteristics of aliphatic groups decreased. This is interpreted as a transition from saturated structures to more oxidized and stable ones. The integrated use of physicochemical analytical methods allowed us not only to quantitatively assess the reduction in oil content in the soil but also to track changes in its composition and structure. The results confirm the high effectiveness of the bioremediation approach based on the use of phytoremediant plants and oil-degrading microorganisms.

Keywords: soil, oil pollution, remediation, microorganisms, residual oil

Acknowledgments: The research was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Physics and Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (R&D 121031500046-7).

For citation: Savinykh, Yu.V., Zadorozhnykh, S.P. Transformation of saturated hydrocarbons during phytobioremediation of oil pollution. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 138–146. doi: 10.17223/24135542/39/10

Введение

Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений сопряжены с рисками аварийных разливов нефти. Восстановление нефтезагрязненных территорий важно не только для сохранения экосистем и поддержания биоразнообразия, но и для обеспечения экологической и промышленной безопасности. В последние годы активно развиваются биологические методы рекультивации с использованием растений, устойчивых к нефтяному загрязнению, – фиторемедиация [1, 2], и микроорганизмов, выделенных из пластовых вод, – биоремедиация [5–9]. В настоящее время наиболее перспективным методом рекультивации почв является использование объединенного метаболического потенциала микроорганизмов и растений, наиболее устойчивых к воздействию нефти, что способствует быстрому восстановлению почвенного покрова и возврату земель в хозяйственный оборот [10–12].

Ранее авторами проведено лабораторное исследование влияния нефтяного загрязнения на растения в присутствии микрофлоры, выделенной из пластовых флюидов нефтяных месторождений [13]. Из отобранных почвенных образцов были выделены и проанализированы остаточные нефтяные компоненты. Результаты данного исследования представлены в настоящей работе.

Объекты и методы

В качестве модели нефтезагрязнения использовалась нефть Самотлорского месторождения, вносимая в почву в концентрации 3,21 мас. % (образец Н6). Для изучения влияния углеводородокисляющих бактерий на процесс разложения нефти их вносили в почву с содержанием нефти 3,21 мас. % (образец НМ6). После сбора растительных образцов проводили экстракцию почвы хлороформом по стандартной методике [14]. Для оценки влияния состава почвы на эффективность экстракции нефти был выполнен контрольный эксперимент: в чистую почву добавляли нефть в концентрации 3,21 мас. % и экстрагировали хлороформом (образец Н0).

Определение группового состава экстрактов проводилось с помощью хроматографа «Градиент». Метод основан на элюировании с использованием последовательно подаваемых растворителей различной полярности [15].

Препартивное выделение компонентов нефти (насыщенные, ароматические углеводороды и смолы) проводили адсорбционной хроматографией на нейтральном оксиде алюминия, активированном при 450°C в течение 3 ч. В качестве элюентов использовали гексан + 7% толуола для десорбции насыщенных и ароматических углеводородов. Для десорбции смол – смесь этанола с толуолом (1:1).

Хромато-масс-спектрометрический анализ (ГХ-МС) углеводородного состава исходной и биодеградированных нефтей проводили на приборе Hewlett Packard 6890/5973 на колонке длиной 30 м, диаметром 0,25 мм с толщиной фазы DB 5MS 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура 80°C (3 мин),

подъем до 300°C (4 град./мин), выдержка при конечной температуре 30 мин. Количественные расчеты сделаны с использованием внутреннего стандарта дейтероаценафтина $C_{12}D_{10}$.

ИК-спектры смол регистрировали в пленке в диапазоне 400–4000 см^{-1} с помощью ИК-Фурье-спектрометра Thermo Scientific Nicolet 5700, оснащенного модулем Рамана (Thermo Electron Corporation, США). Полуколичественный анализ органических соединений проводится с помощью спектральных коэффициентов [16].

Результаты

В табл. 1 представлены результаты определения остаточной нефти в почвах после экстракции.

Таблица 1

Содержание остаточной нефти в образцах почвы после фитобиоремедиации

Образец	H0	H6	HM6
Остаток нефти, % от исходной	97	78	52

Данные показывают максимальную степень биодеградации нефти при использовании микробиального субстрата (образец HM6). Анализ группового состава экстрактов выявил изменение соотношения компонентов – масел и смол (табл. 2).

Таблица 2

Групповой состав остаточной нефти в почве после фитобиоремедиации, % отн.

Образцы	Масла	Смолы	Асфальтены
H0	46	54	0,0
H6	43	57	0,0
HM6	40	60	следы

Уменьшение содержания масел, состоящих преимущественно из насыщенных углеводородов, указывает на их биодеградацию. Изменение содержания смол может быть связано с двумя противоположными процессами. Первый процесс характеризуется увеличением концентрации смол за счет окисления углеводородов из фракции масел и их перехода в полярные соединения, входящие в состав смол. Второй процесс – это биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти, что подтверждено в работах [17–19].

ГХ-МС-анализ выявил существенное снижение содержания алканов: на 93% в исходной почве и на 99,4% в почве, обогащенной бактериями (табл. 3). Кроме того, зафиксировано уменьшение концентраций изопренонидных алканов – пристана и фитана.

Для оценки степени биодеградации нефти широко распространена практика использования геохимических индексов парафинов по соотношению содержаний пристана, фитана и н-парафинов C_{17} и C_{18} [20]. Полученные результаты (табл. 4) показывают значительный рост изопренонидного

коэффициента Ki : в 4 раза для образца Н6 и в 3 раза для образца НМ6. Уменьшилось содержание н-алканов C_{17} и C_{18} . Меньшие значения Ki , Pr/C_{17} и Ph/C_{18} могут свидетельствовать о способности бактерий к деструкции изопреноидных УВ. Индекс Wax показывает одинаковое снижение доли низкомолекулярных алканов в этих образцах.

Таблица 3

Изменение содержания алканов в процессе фитобиоремедиации

Алканы	Содержание, мкг		
	Н0	Н6	НМ6
н- C_{13}	492	0	0
н- C_{14}	1 535	14	2
н- C_{15}	1 967	21	2
н- C_{16}	1 876	24	3
Пристан	1 121	81	6
н- C_{17}	1 707	24	3
Фитан	1 541	71	5
н- C_{18}	1 009	12	1
н- C_{19}	1 035	24	3
н- C_{20}	678	20	2
н- C_{21}	666	29	4
н- C_{22}	652	35	4
н- C_{23}	591	47	6
н- C_{24}	580	59	6
н- C_{25}	450	84	10
н- C_{26}	498	89	7
н- C_{27}	306	144	17
н- C_{28}	233	97	6
н- C_{29}	190	117	11
н- C_{30}	144	64	3
н- C_{31}	122	74	5
н- C_{32}	84	36	1
Сумма	17 660	1 237	110

Таблица 4

Парафиновые геохимические индексы фракции масел

Образцы	Парафиновые геохимические индексы			
	$Ki = (Pr + Ph)/(C_{17} + C_{18})$	Pr/C_{17}	Ph/C_{18}	$Wax = 2C_{17}/(C_{17} + C_{27})$
Н0	0,98	0,66	1,53	0,85
Н6	4,17	3,35	5,78	0,14
НМ6	2,76	2,03	4,59	0,14

Гомологи циклогексана также подверглись деградации на 96% в исходной почве и на 99,3% в почве с бактериальной добавкой (табл. 5). Тriterпены и гопаны были полностью разрушены в обеих почвах.

Результаты, свидетельствующие о высокой степени биодеградации углеводородов нефти, обусловлены спецификой состава нефти Самотлорского

месторождения, характеризующейся низкой плотностью и малым содержанием смол. Микроорганизмы, выделенные из попутно добываемых вод данного месторождения, демонстрируют высокую степень адаптации к химическому составу нефти.

Таблица 5

Изменение содержания циклогексанов в процессе фитобиоремедиации

Циклогексаны, Сп	Содержание, мкг		
	Н0	Н6	НМ6
13	32	0,0	0
14	56	0,0	0
15	72	0,0	0
16	62	0,7	0
17	36	1,0	0,3
18	30	2,2	0,4
19	25	1,4	0,5
20	7	2,2	0,2
21	13	1,5	0,3
22	11	1,4	0,4
23	10	1,4	0,3
24	5	1,8	0
25	4	0,9	0
26	4	0,0	0
27	2	0,0	0
Сумма	366	14,7	2,5

Результаты инфракрасной спектроскопии смолистых фракций представлены в табл. 6. Анализ показал снижение алифатичности смол, что выражается в уменьшении коэффициента С4. Это сопровождается увеличением доли ароматических структур, о чем свидетельствуют коэффициенты А1 и А6. Такие изменения указывают на окислительную деструкцию алифатических компонентов смол под воздействием углеводородокисляющих бактерий. В результате данного процесса возрастает относительное содержание простых (Сэф1) и сложных эфиров (Сэф2). Схожие тенденции наблюдаются при биодеградации смол нефти Ашальчинского месторождения [17], где в ходе биодеградации происходят уменьшение доли алкильных фрагментов и увеличение содержания ароматических и кислородсодержащих структур.

Таблица 6

Спектральные коэффициенты фракций смол

Спектральные коэффициенты	Образцы		
	Н0	Н6	НМ6
$A1 = D_{1610}/D_{725}$ – коэффициент ароматичности	2,04	2,05	2,22
$A6 = D_{1610}/D_{1465}$ – содержание ароматических структур	0,34	0,36	0,43
$C_{\text{эф}1} = D_{1170}/D_{1465}$ – содержание простых эфирных групп	0,29	0,40	0,46
$C_{\text{эф}2} = D_{1740}/D_{1465}$ – содержание сложно-эфирных групп	0,44	0,82	0,61
$C4 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$ – степень алифатичности	2,27	2,34	1,97

Выводы

1. Внесение микробиального препарата снижает содержание остаточной нефти в почве на 45% по сравнению с исходной почвой.
2. При фитобиоремедиации в остаточной нефти уменьшается содержание насыщенных углеводородов, растет содержание смол.
3. ГХ-МС-анализ выявил существенное снижение содержания алканов: на 93% в исходной почве и на 99,4% в почве, обогащенной бактериями.
4. При фитобиоремедиации в смолах остаточной нефти увеличивается доля ароматических и кислородсодержащих структур, уменьшается доля алкильных фрагментов.

Список источников

1. Зильберман М.В., Порошина Е.А., Зырянова Е.В. Биотестирование почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Пермь : УралНИИ «Экология», 2005. 110 с.
2. Корчагина Л.Е. Функциональные особенности растений верховых болот в условиях нефтяного загрязнения на территории Среднего Приобья // Вестник Нижневартовского государственного университета. Биология и экология. 2015. № 1. С. 14–21.
3. Заболотских В.В., Васильев А.В., Танких С.Н., Карпович Е.Е. Экспериментальные исследования эффективности фиторемедиации почв, загрязненных нефтью, нефтепродуктами и тяжелыми металлами // Академический вестник ELPIT. 2020. № 5 (12). С. 25–47.
4. Ларionova Н.Л. Устойчивость растений к загрязнению почвы углеводородами и эффект фиторемедиации : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Казань, 2005. 22 с.
5. Вельков В.В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы // Биотехнология. 1995. № 3-4. С. 20–27.
6. Овсянникова В.С., Филатов Д.А., Алтунина Л.К., Сваровская Л.И. Биодеструкция углеводородов нефти почвенной микрофлорой // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 22. С. 489–495.
7. Тоганбай А.Н., Сарсенбаев С.О., Мусина У.Ш., Джамалова Г.А. Обзор способов биоремедиации нефтезагрязненных почв // Научное обозрение : реферативный журнал. 2018. № 2. С. 16–27.
8. Сулейманов Р.Д., Марыкова А.Л. Оценка метода биоремедиации для восстановления нефтезагрязненных почв // Геолого-инералогические науки. 2022. № 10. С. 5–12.
9. Созина И.Д., Данилов А.С. Микробиологическая ремедиация нефтезагрязненных почв // Записки Горного института. 2023. № 260. С. 297–312.
10. Ivanova A.A., Vetrova A.A., Filonov A.E., Boronin A.M. Oil biodegradation by microbial-plant associations // Applied Biochemistry and Microbiology. 2015. Vol. 51 (2). P. 196–201.
11. Хайруллина Г.Г., Зайнутдинова Э.М. Очистка почв от нефтепродуктов при помощи растений и ассоциированных с ними микроорганизмами // Актуальные проблемы науки и техники : сб. науч. тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. Уфа, 2012. С. 107.
12. Назаров А.В., Иларионов С.А. Потенциал использования микробно-растительного взаимодействия для биоремедиации // Биотехнология. 2005. № 5. С. 58–62.
13. Savinykh Yu.V., Zadorozhnykh S.P., Ovsyannikova V.S. Resistance of different plant species to oil pollution // Contemporary Problems of Ecology. 2025. Vol. 18 (4). P. 570–577.
14. Волкова К.В., Успенская М.В., Глазачева Е.Н. Химия нефти и моторного топлива. СПб. : Ун-т ИТМО, 2015. 89 с.
15. Соколова В.И., Колбин М.А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. М. : Химия, 1984. 139 с.

16. Васильев В.В. Геохимические исследования при поисках нефти и газа : метод. указания. Ухта : УГТУ, 2013. 85 с.
17. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю. Биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Сообщение 2. Смолы // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. № 66 (11). С. 110–118.
18. Борисова Л.С., Фурсенко Е.А. Влияние процессов биодеградации на состав и строение асфальтенов нефтей Западной Сибири // Георесурсы / Georesources. 2018. № 20 (4), ч. 1. С. 301–307.
19. Сазыкин И.С., Сазыкина М.А., Чистяков В.А., Кленкин А.А., Павленко Л.Ф. Утилизация углеводородов, смол и асфальтенов нефтеокисляющими микроорганизмами Керченского пролива // Вода: химия и экология. 2011. № 1. С. 29–34.
20. Туров Ю.П., Гузяева М.Ю. Идентификация источников нефтяного загрязнения компонентов окружающей среды // Безопасный Север – чистая Арктика : материалы III Всерос. науч.-практ. конф. Сургут : Изд-во СГУ, 2020. С. 211–217.

References

1. Zilberman M.V., Poroshina E.A., Zyryanova E.V. *Bioteстирование почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами* [Biotesting of soils contaminated with oil and oil products]. Perm: FGU UralNII “Ekologiya”, 2005. 110 p.
2. Korchagina L.E. Funktsionalnye osobennosti rastenii verkhoviykh bolot v usloviyakh neftyanogo zagryazneniya na territorii Srednego Priobya [Functional features of plants in raised bogs under oil pollution conditions in the Middle Ob region]. *Vestnik NGSU. Biologiya i ekologiya*. 2015. No. 1. P. 14-21.
3. Zabolotskikh V.V., Vasiliev A.V., Tankikh S.N., Karpovich E.E. Eksperimentalnye issledovaniya effektivnosti fitoremediatsii pochv, zagryaznennykh neftyu, nefteproductami i tyazhelyimi metallami [Experimental studies of the effectiveness of phytoremediation of soils contaminated with oil, oil products and heavy metals]. *Akademicheskiy vestnik ELPIT*. 2020. Vol. 5 (12). P. 25-47.
4. Larionova N.L. *Ustoychivost rasteniy k zagryazneniyu pochvy uglevodorodami i effekt fitoremediatsii* [Plant resistance to soil hydrocarbon contamination and phytoremediation effect]: Abstract of Cand. Biol. Sci. diss. Kazan: KSU, 2005. 22 p.
5. Velkov V.V. Bioremediatsiya: printsipy, problemy, podkhody [Bioremediation: principles, problems, approaches]. *Biotehnologiya*. 1995. No. 3-4. P. 20-27.
6. Ovsyannikova V.S., Filatov D.A., Altunina L.K., Svarovskaya L.I. Biodestruktsiya uglevodorodov nefti pochvennoy mikrofloroy [Biodegradation of oil hydrocarbons by soil microflora]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*. 2014. Vol. 22. P. 489-495.
7. Togonbay A.N., Sarsenbaev S.O., Musina U.Sh., Dzhamalova G.A. Obzor sposobov bioremediatsii neftezagryaznennykh pochv [Review of bioremediation methods for oil-contaminated soils]. *Nauchnoe obozrenie. Referativnyy zhurnal*. 2018. No. 2. P. 16-27.
8. Suleymanov R.D., Marykova A.L. Otsenka metoda bioremediatsii dlya vosstanovleniya neftezagryaznennykh pochv [Assessment of bioremediation method for restoration of oil-contaminated soils]. *Geologo-mineralogicheskie nauki*. 2022. No. 10. P. 5-12.
9. Sozina I.D., Danilov A.S. Mikrobiologicheskaya remediatiya neftezagryaznennykh pochv [Microbiological remediation of oil-contaminated soils]. *Zapiski Gornogo instituta*. 2023. Vol. 260. P. 297-312.
10. Ivanova A.A., Vetrova A.A., Filonov A.E., Boronin A.M. Oil biodegradation by microbial-plant associations. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2015. Vol. 51(2). P. 196-201.
11. Khayrullina G.G., Zaynudinova E.M. Ochistka pochv ot nefteproduktov pri pomoshchi rasteniy i assotsiirovannykh s nimi mikroorganizmov [Soil cleaning from oil products using plants and associated microorganisms]. *Aktualnye problemy nauki i tekhniki. Sbornik nauchnykh trudov IV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchenykh*. Ufa, 2012. P. 107.

12. Nazarov A.V., Ilarionov S.A. Potentsial ispolzovaniya mikrobeno-rastitelnogo vzaimodeystviya dlya bioremediatsii [Potential of using microbial-plant interaction for bioremediation]. *Biotehnologiya*. 2005. No. 5. P. 54.
13. Savinykh Yu.V., Zadorozhnykh S.P., Ovsyannikova V.S. Resistance of different plant species to oil pollution. *Contemporary Problems of Ecology*. 2025. Vol. 18(4). P. 570–577.
14. Volkova K.V., Uspenskaya M.V., Glazacheva E.N. *Khimiya nefti i motornogo topliva* [Chemistry of oil and motor fuel]. SPb: Universitet ITMO, 2015. 89 p.
15. Sokolova V.I., Kolbin M.A. *Zhidkostnaya khromatografiya nefteproduktov* [Liquid chromatography of petroleum products]. Moscow: Khimiya, 1984. 136 p.
16. Vasiliev V.V. *Geokhimicheskie issledovaniya pri poiskakh nefti i gaza* [Geochemical research in oil and gas exploration]: Methodological guidelines. Ukhta: UGTU, 2013. 85 p.
17. Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S., Kovalenko E.Yu. Biogennoye okisleniye smolisto-asfaltenovykh komponentov tyazheloy nefti. Soobshcheniye 2. Smoly [Biogenic oxidation of resin-asphaltene components of heavy oil. Report 2. Resins]. *ChemChemTech*. 2023. Vol. 66(11). P. 119–125.
18. Borisova L.S., Fursenko E.A. Vliyaniye protsessov biodegradatsii na sostav i stroeniye asfaltenov neftey Zapadnoy Sibiri [Influence of biodegradation processes on the composition and structure of asphaltenes in West Siberian oils]. *Georesursy/Georesources*. 2018. Vol. 20(4), Part 1. P. 301–307.
19. Sazykin I.S., Sazykina M.A., Chistyakov V.A., Klenkin A.A., Pavlenko L.F. Utilizatsiya uglevodorodov, smol i asfaltenov nefteokislyayushchimi mikroorganizmami Kerchenskogo proliva [Utilization of hydrocarbons, resins and asphaltenes by oil-oxidizing microorganisms of the Kerch Strait]. *Voda: Khimiya i Ekologiya*. 2011. No. 1. P. 29–34.
20. Turov Yu.P., Guznyaeva M.Yu. Identifikatsiya istochnikov neftyanogo zagryazneniya komponentov okruzhayushchey sredy [Identification of sources of oil pollution of environmental components]. *Bezopasnyy Sever — chistaya Arktika: Materialy III Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Surgut: Izdatelstvo SGU, 2020. P. 211–217.

Сведения об авторах:

Савиных Юрий Валентинович – академик РАЕ, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: savinykh@ipc.tsc.ru

Задорожных Софья Павловна – техник 1-й категории Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); аспирант Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sony473949@mail.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Savinykh Yurii V. – Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: savinykh@ipc.tsc.ru

Zadorozhnykh Sofia P. – 1st Category Technician, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Graduate Student at Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sony473949@mail.ru

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 01.10.2025; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 01.10.2025; accepted for publication 07.11.2025

Научная статья
УДК 66.092.094.25.097
doi: 10.17223/24135542/39/11

Влияние криогенных условий диспергирования молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов на его основе

Таисия Александровна Федущак¹, Михаил Александрович Уймин²,
Владислав Владимирович Майков³, Виталий Анатольевич Власов⁴,
Сергей Петрович Журавков⁵, Александр Владимирович Восмериков⁶

^{1, 5, 6} Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, Россия

^{2, 3} Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

^{4, 5} Томский политехнический университет, Томск, Россия

⁶ Томский государственный университет, Томск, Россия

¹ taina@ipc.tsc.ru

² uimin@imp.uran.ru

³ mvy141@rambler.ru

⁴ vivitan@tpu.ru

⁵ zhurusp@yandex.ru

⁶ pika@ipc.tsc.ru

Аннотация. Исследованы однокомпонентные наноразмерные порошки (НП) молибденита, приготовленные в криогенных условиях (77 К) в различных газовых средах, а также двухкомпонентные композиты на основе молибденита (MoS₂) в сочетании с газофазными нанопорошками кобальта (Co) и никеля (Ni) как катализическими промоторами, так и без них. Для получения новой серии образцов тонкому измельчению подвергался прежде всего моно-молибдендисульфид слоистой структуры в различных по химическому составу криогенных средах в сочетании с газофазными НП Co и Ni или без них. Для криообразцов НП были определены дисперсность, пористость, каталитическая активность в реакциях гидродесульфуризации дibenзотиофена (ДБТ), а также дизельных фракций (ДФ). Наиболее активные катализаторы, выявленные в ходе экспериментов, были использованы в процессе гидроочистки компонентов дизельных фракций. Выполнена оценка «ароматизирующей» и «гидрирующей» способностей протестированных образцов катализаторов. Показано, что привлечение криогенного подхода позволяет получить новые криокатализаторы с высоким уровнем гидродесульфурирующей способности как модельных S-, N-соединений, так и компонентов нативного сырья. Обсуждаются возможные взаимосвязи между конкретными характеристиками, которые были определены в ходе проведенных исследований приготовленных криообразцов и их каталитической активностью. Показано, что криокатализаторы, полученные на основе моно-молибдендисульфид слоистой структуры с микро и мезопористой структурой, характеризуются более высокой активностью и стабильностью в реакциях гидродесульфуризации ДБТ и дизельных фракций.

Ключевые слова: молибденит, нанопорошки, криогенное диспергирование, катализаторы, гидрообессеривание, дibenзотиофен, дизельные фракции

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКР 121031200182-5).

Для цитирования: Федущак Т.А., Уймин М.А., Майков В.В., Власов В.А., Журавков С.П., Восмериков А.В. Влияние криогенных условий диспергирования молибденита на активность массивных сульфидных катализаторов на его основе // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 39. С. 147–152. doi: 10.17223/24135542/39/11

Original article

doi: 10.17223/24135542/39/11

Influence of cryogenic conditions of molybdenite dispersion on the activity of massive sulfide catalysts based on it

Taisiya A. Fedushchak¹, Mikhail A. Uymin², Vladislav V. Maikov³, Vitaly A. Vlasov⁴, Sergey P. Zhuravkov⁵, Alexander V. Vosmerikov⁶

^{1, 5, 6} Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

^{2, 3} M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

^{4, 5} Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

⁶ Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹ taina@ipc.tsc.ru

² uimin@imp.uran.ru.

³ mvv141@rambler.ru

⁴ vivitan@tpu.ru

⁵ zhurasp@yandex.ru

⁶ pika@ipc.tsc.ru

Abstract. Single-component nanoscale moly powders (NP) prepared under cryogenic conditions (77 K) in various gaseous media, as well as two-component composites based on moly (MoS₂), in combination with gas-phase cobalt (Co) and nickel (Ni) nanopowders, both with and without catalytic promoters, have been studied. To obtain a new series of samples, mono-molybdenum disulfide of a layered structure was subjected to fine grinding in cryogenic media of various chemical compositions, in combination with or without gas-phase NP Co and Ni. The dispersion, porosity, and catalytic activity in the hydrodesulfurization reactions of dibenzothiophene (DBT), as well as diesel fractions (DF), were determined for cryo-NP samples. The most active catalysts identified during the experiments were used in the process of hydrotreating components of diesel fractions. The "aromatizing" and "hydrogenating" abilities of the tested catalyst samples were evaluated. It is shown that using the cryogenic approach makes it possible to obtain new cryocatalysts with a high level of hydrodesulfurization ability of both model S-, N-compounds and components of native raw materials. Possible relationships between the specific characteristics that were determined during the studies of the prepared cryo-samples and their catalytic activity are discussed. It has been shown that cryo-catalysts based on a mono-molybdenum disulfide layered structure with a micro and mesoporous structure are characterized by higher activity and stability in the hydrodesulfurization reactions of DBT and diesel fractions.

Keywords: molybdenite, nanopowders, cryogenic dispersion, catalysts, hydrodesulfurization, dibenzothiophene, diesel fractions

Acknowledgments: The work was performed within the framework of the state assignment of the Institute of Physics and Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (R&D 121031200182-5).

For citation: Fedushchak, T.A., Uymin, M.A., Maikov, V.V., Vlasov, V.A., Zhuravkov, S.P., Vosmerikov, A.V. Influence of cryogenic conditions of molybdenite dispersion on the activity of massive sulfide catalysts based on it. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 39, 147–152. doi: 10.17223/24135542/39/11

Введение

Осуществляемый на современном мировом рынке этап перехода к ультранизкосернистым бензинам и дизельным топливам является беспрецедентным в истории топливной промышленности. Он сопровождается невиданным ранее развитием технологий глубокой и сверхглубокой очистки жидких фракций с привлечением новых катализаторов. Представленные результаты отражают продолжение экспериментального поиска получения новых массивных нанодисперсных катализитических систем на основе молибденита, прямым твердофазным способом с привлечением криогенного подхода (77 К) [1]. Во взаимосвязи обсуждаются их характеристики, активность в тестовой реакции и в процессе гидроочистки нативного дизельного сырья.

В области наноразмерных катализаторов перспективным оказался, как было показано нами ранее [2], криохимический подход. Прямой твердофазный метод измельчения молибденита (MoS_2) в криогенных условиях (77 К) в различных газовых средах (Ar, He, N_2 , H_2) привел к получению новых катализитических систем, обладающих уникальной каталитической активностью, высокой селективностью в твердофазных процессах гидроочистки. Недостаток – химическая деградация нанокатализаторов из-за образования на поверхности наночастиц лабильных S–O-сочленений, а также сравнительно низкие значения pH их водных нанодисперсий.

Цель данного исследования – расширение предпринятого ранее экспериментального поиска в области получения наноразмерных моно- и бикомпонентных (Co-, Ni-) массивных сульфидных катализаторов для прямого диспергирования товарного молибденита как размерного прекурсора активного компонента в криогенных условиях, при 77 К, а также исследование их структурных особенностей, дисперсности, пористости, дефектности, определение ароматизирующей способности совместно с реализацией гидродесульфирования дibenзотиофена (ДБТ) и нативных дизельных фракций.

Методы исследования

Одно- и двухкомпонентные криокатализаторы готовили в одну стадию механическим измельчением крупнодисперсного коммерческого порошка дисульфида молибдена MoS_2 (ДМИ-7; получен из минерала молибденита, содержание основного вещества 99,72%) в течение 7 ч в вертикальной вибрационной мельнице в криогенных условиях (77 К) при небольших ускорениях мелющих тел ($< 50 \text{ м/с}^2$), в преимущественном режиме сдвиговых

деформаций, в среде газообразных гелия (He), водорода (H₂), жидкого азота (N₂), а также твердого аргона (Ar). Механохимическое сочетание молибденита с газофазными нанопорошками (НП) Ni и Co (~ 21–26 нм) выполнено в среде твердого Ar (77 К). Физико-химические характеристики криообразцов контролировали методами рентгенофазового анализа (РФА; дифрактометр D8-Discovery, Bruker, Германия), седиментационного анализа (СА; дисковая центрифуга DC24000, CPS Instruments, США), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, фотоэлектронный спектрометр SPECS с использованием AlK_α-излучения), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2010, JEOL Ltd., Япония), температурно-программированного восстановления (хемосорбционный анализатор «Хемосорб», НЕОСИБ, Россия) и методом ДСК/ДТА/ТГ. Активность криокатализаторов оценивали по глубине их гидродесульфирующей, деазотирующей и гидрирующей способности относительно ДБТ, как модельного соединения, а также компонентов дизельных фракций.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты по крекирующему способности C–S-связи для НП-катализаторов в модельной реакции гидродесульфирования ДБТ как для однокомпонентных, так и для двухкомпонентных криогенных систем.

Таблица 1

Гидродесульфирующая способность крио-НП на ДБТ (S_{исх} = 500 ppm)

№	Катализатор, крио-НП	S _{ост} ppm,	Состав продуктов реакции, %					рН
			БФ	ЦГБ	ТГДБТ	БЦГ	БЦП	
1	Ar-Крио-MoS ₂	0...10	61,0	35,3	0	3,7	0	3,2
2	N ₂ -Крио-MoS ₂	36	71,8	18,2	0	0	2,9	6,9
3	H ₂ -Крио-MoS ₂	0...5	0	53,7	20,8	13,3	12,2	5,8
4	He-Крио-MoS ₂	80	38,0	62,0	0	0	0	5,1
5	Ni-Крио-MoS ₂	13	80,5	19,0	0	0,5	0	6,9
6	1Со-Крио-MoS ₂	0	93,0	7,0	0	0	0	7,0
7	2Со-Крио-MoS ₂ (воздух)	0	88,1	11,6	0	0,3	0	7,0
8	3Со-Крио-MoS ₂ (19 нм)	0	88,1	0	0	0	0	7,0

Как следует из данных табл. 1, выход бифенила (БФ), как реперного признака по склонности к разрыву C–S-связи в данном случае варьирует в широком диапазоне от 0 для H₂-Крио-MoS₂ как катализатора сравнения до 93% для 1Со-Крио-MoS₂. При этом присутствие воздуха в процессе МА-криоизмельчения не сказывается негативно на гидродесульфирующей способности катализатора 2Крио-Со-MoS₂ (см. табл. 1, образец 7). Присутствия серы в конечных гидросульфуризатах не обнаружено, кроме неожиданно высокого содержания остаточной серы (13 ppm) для Ni-содержащего катализатора. Следует также отметить, что для НП-Н₂O-сусpenзий значения рН не являются прогностическим признаком проявления катализитической активности (см. табл. 1, значения рН).

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, Ni-содержащие катализитические системы так же, как и в модельной реакции (см. табл. 1),

демонстрируют более низкую катализическую способность относительно удаления серы, чем Со-содержащие катализические системы в процессе гидроочистки дизельных фракций ДФ-1 и ДФ-2.

Таблица 2

**Гидродесульфирующая и деазотирующая способность крио-НП
для дизельных фракций ДФ-1 и ДФ-2**

№	Крио-катализатор	Исходное содержание серы, ppm	Остаточное содержание серы, ppm	Остаточное содержание азота, ppm
				ДФ-1 с содержанием серы S = 3 000 ppm
1	1Co/MoS ₂	500	0	0
2	3Co/MoS ₂	500	0	—
3	Ni/MoS ₂	500	69	105
Товарная прямогонная дизельная фракция ** ДФ-2с содержанием серы S = 22380 ppm				
3.1	1Co/MoS ₂	500	0	0
5.1	Ni/MoS ₂	500	43	25

Примечание. ДФ-1 – товарная смесь прямогонной дизельной фракции (90%) и фракции катрекинга (10%) с Рязанского НПЗ (S = 3 000 ppm). Исходное содержание серы в ДФ-2 дизельной фракции (с Омского НПЗ) = 22 380 ppm, азота – 184 ppm. Знак «–» соответствует отсутствию данных

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования криогенного подхода в процессе приготовления катализаторов гидробессеривания как для модельных, так и для нативных S-содержащих субстратов. Вопросы различия в активности Со- и Ni-промотированных систем, включая их деазотирующую способность, структуру активных центров, механизмы действия, а также вопросы подходов к многократному циклическому использованию наноразмерных катализаторов в зависимости от НП-промотора (Со или Ni) будут являться предметом дальнейших исследований.

Список источников

1. Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ: определение, состояние и перспективы исследований (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1, № 1. С. 3–18.
2. Федущак Т.А., Уймин М.А., Майков В.В., Журавков С.П., Власов В.А., Просвирин И.П., Репьев Н.А., Коган В.М. Криогенное диспергирование молибденита как метод повышения активности массивных катализаторов на его основе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 5. С. 1156–1164.

References

1. Khadzhiev S.N. Nanogeterogennyy kataliz: opredeleniye, sostoyaniye i perspektivy issledovaniy (obzor) [Nanoheterogeneous catalysis: definition, state and research prospects (review)]. *Nanoheterogeneous Catalysis*. 2016. Vol. 1. No. 1. P. 3–18.
2. Fedushchak T.A., Uymin M.A., Maikov V.V., Zhuravkov S.P., Vlasov V.A., Prosvirin I.P., Repyev N.A., Kogan V.M. Kriogennoye dispersirovaniye molibdenita kak metod povysheniya aktivnosti massivnykh katalizatorov na yego osnove [Cryogenic dispersion of molybdenite as a method for increasing the activity of bulk catalysts based on it]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2024. Vol. 73. No. 5. P. 1156–1164.

Сведения об авторах:

Федущак Таисия Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия). E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Уймин Михаил Александрович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией прикладного магнетизма Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия). E-mail: uimin@imp.uran.ru.

Майков Владислав Владимирович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории прикладного магнетизма Института физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия). E-mail: mvv141@rambler.ru

Власов Виталий Анатольевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ИШФВП) Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: vivitan@tpu.ru

Журавков Сергей Петрович – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); доцент отделения ядерно-топливного цикла Инженерной школы ядерных технологий (ИЯТШ) Томского политехнического университета (Томск, Россия). E-mail: zhursp@yandex.ru.

Восмериков Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, директор Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (Томск, Россия); заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Feduschak Taisiya A. – Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher in Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: taina@ipc.tsc.ru

Uimin Mikhail A. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher, Head of Laboratory of Applied Magnetism, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: uimin@imp.uran.ru

Maykov Vladislav V. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher in Laboratory of Applied Magnetism, M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: mvv141@rambler.ru

Vlasov Vitaly A. – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher in Problematic Scientific Research Laboratory of Electronics, Dielectrics and Semiconductors at the Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vivitan@tpu.ru

Zhuravkov Sergey P. – Candidate of Chemical Sciences, Researcher at the Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Associate Professor at the Department of Nuclear Fuel Cycle at the Engineering School of Nuclear Technologies, Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: zhursp@yandex.ru

Vosmerikov Alexander V. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation); Head of the Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 01.10.2025; принята к публикации 07.11.2025
The article was submitted 01.10.2025; accepted for publication 07.11.2025*