

Научный журнал

Основан в 2003 г.

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых коммуникаций
ПИ № ФС77-61027 от 5 марта 2015 г.

Учредитель:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

Редакционная коллегия серии:

д-р хим. наук П.М. Пахомов (*глав. редактор*);
чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.Н. Озерин; чл.-кор. РАН, д-р хим. наук А.А. Ярославов;
д-р хим. наук Е.В. Черникова; д-р физ.-мат. наук С.В. Бронников;
д-р хим. наук Л.И. Ворончихина; д-р хим. наук В.М. Никольский;
д-р хим. наук В.Г. Алексеев; д-р физ.-мат. наук П.В. Комаров;
канд. хим. наук Н.П. Русакова;
канд. хим. наук Д.В. Вишневецкий (*зам. гл. редактора*);
асс. Я.В. Андрианова (*науч. редактор*);
канд. хим. наук М.А. Феофанова (декан химико-технологического ф-та)

Адрес редакции:

Россия, 170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, каб. 408
Тел.: +7 (4822) 58-85-72

*Все права защищены. Никакая часть этого издания
не может быть репродуцирована без письменного разрешения издателя.*

© Тверской государственный
университет, 2026

Scientific Journal

Founded in 2003

Registered by the Federal Service for Supervision of Communications,
Information Technology and Mass Media
PI № ФC77-61027 of March 5, 2015

Translated Title:

Herald of Tver State University. Series: Chemistry

Founder:

Federal State Budget Educational Institution
of Higher Education
«Tver State University»

Editorial Board of the Series:

Dr. of Chemical Sciences, prof. P.M. Pakhomov (*editor-in-chief*);
Corresponding Member of RAS, Dr. of Chemical Sciences, prof. A.N. Ozerin;
Corresponding Member of RAS, Dr. of Chemical Sciences, prof. A.A. Yaroslavov;
Dr. of Chemical Sciences, prof. E.V. Chernikova;
Dr. of Physical and Mathematical Sciences, prof. S.V. Bronnikov;
Dr. of Chemical Sciences, prof. L.I. Voronchihina;
Dr. of Chemical Sciences, prof. V.M. Nikolskiy;
Dr. of Chemical Sciences, prof. V.G. Alekseev,
Dr. of Physical and Mathematical Sciences, prof. P.V. Komarov;
Cand. of Chemical Sciences N.P. Rusakova;
Cand. of Chemical Sciences D.V. Vishnevetskii (*dep. editor-in-chief*);
Ass. Y.V. Andrianova (*sci. editor*);
Cand. of Chemical Sciences M.A. Feofanova
(*Dean at Faculty of Chemical and Technical Sciences*)

Editorial Office:

Office 408, 35, Sadovy pereulok, Tver, 170002, Russia
Tel.: +7 (4822) 58-85-72

*All rights reserved. No part of this publication
may be reproduced without the written permission of the publisher.*

© Tver State University, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Богданова А.М., Быков А.В., Никошвили Л.Ж. Исследование активности рутениевых катализаторов, нанесенных на ароматические полимеры, в реакции гидрирования левулиновой кислоты	7
Катаева Н.Н., Безматерных К.Ю. Сравнительная оценка ряда физико-химических показателей детских шампуней	15
Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Влияние химической модификации угольной шихты на свойства кокса	24
Малинина А.А., Виноградова М.Г. УФ-спектроскопия в изучении образцов подорожника большого	37
Морозова П.Ю., Валуева С.В. Сравнительное исследование фотодеградационной способности свободного хлорина Е6 и в составе гибридной селенсодержащей наносистемы	44
Наронова Н.А., Катаева Н.Н., Печеркина М.А., Бонер А.А. Комплексное исследование физико-химических свойств водно-спиртовых систем на основе ретинола и токоферола	54
Садовая И.В., Алехов Ю.А., Волошанович И.Н. Синтез и исследование фильтроэлементов на основе алюминид никеля в поле центробежных сил	64
Цветкова О.И., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д. Электронное строение имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов в рамках QTAIM	71

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Гребенникова О.В., Сульман А.М., Соколова А.В., Матвеева В.Г. Каталитические свойства глюкозооксидазы, иммобилизованной на оксидах циркония	80
Наронова Н.А., Катаева Н.Н., Безматерных К.Ю. Анализ некоторых физико-химических показателей водных растворов инсулинов разных производителей	87

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Шаповалов В.В., Светлаков О.Ю., Громенко В.О. Образование BiFeO_3 при твердофазном обменном самораспространяющемся взаимодействии в системах $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ 97

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Луговой Ю.В., Чалов К.В., Степачева А.А., Сульман М.Г. Кинетическое моделирование процесса термодеструкции лигнина 111

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Крюков Т.В., Джабраилова А.Г., Найман Е.В., Удовенко В.П., Мантров Г.И. Ион-селективные электроды на основе комплексов эрбия с цефазолином 121

CONTENT

PHYSICAL CHEMISTRY

- Bogdanova A.M., Bykov A.V., Nikoshvili L.Zh. Investigation of the activity of ruthenium catalysts deposited on aromatic polymers in the reaction of levulinic acid hydrogenation 7
- Kataeva N.N., Bezmaternykh K.Y. Comparative quality assessment of baby shampoos based on physicochemical parameters 15
- Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Effect of chemical modification of coal shield on coke properties 24
- Malinina A.A., Vinogradova M.G. UV spectroscopy in the study of plantain samples 37
- Morozova P.Yu., Valueva S.V. A comparative study of photodegradation of free chlorin E6 and as a composition of a hybrid selenium-containing nanosystem 44
- Naronova N.A., Kataeva N.N., Bezmaternykh K.Y. Analysis of some physicochemical indicators of insulins aqueous solutions different manufacturers 54
- Sadovaya I.V., Alyokhov Yu.A., Voloshanovich I.N. Synthesis and research of nickel aluminide-based filters in a centrifugal field 64
- Tsvetkova O.I., Chernova E.M., Orlov Yu.D. Electronic structure of imidazole and 2-, 3-, 4-imidazolines within the framework of QTAIM 71

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Grebennikova O.V., Sulman A.M., Sokolova A.V., Matveeva V.G. Catalytic properties of glucose oxidase immobilized on zirconium oxides 80
- Naronova N.A., Kataeva N.N., Bezmaternykh K.Y. Analysis of some physicochemical indicators of insulins aqueous solutions different manufacturers 87

INORGANIC CHEMISTRY

- Shapovalov V.V., Svetlakov O.Yu., Gromenko V.O. Formation of BiFeO_3 by solid-phase exchange self-propagation interaction in the systems $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ AND $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ 97

KINETICS AND KATALYSIS

- Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Stepacheva A.A., Sulman M.G. Kinetic modeling of the process of thermal destruction of lignin 111

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Kryukov T.V., Dzhabrailova A.G., Naiman E.V., Udovenko V.P., Mantrov G.I. Ion-selective electrodes based on cerium complexes with cefazolin 121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.478

DOI 10.26456/vtchem2026.2.1

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

А.М. Богданова, А.В. Быков, Л.Ж. Никошвили

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В данной работе исследовано поведение Ru-содержащих полимерных катализаторов в реакции гидрирования левулиновой кислоты (ЛК) до гамма-валеролактона (ГВЛ) в мягких условиях (температура 120°C, парциальное давление водорода 2 МПа). Показано, что рутениевые катализаторы, нанесенные на аморфные ароматические полимеры, позволяют достичь полной конверсии ЛК при 100% селективности по ГВЛ за 120 мин реакции. Кроме того, в ходе исследования была проведена оценка стабильности рутениевых катализаторов при повторном использовании. Показано, что активность Ru-содержащих образцов постепенно снижается при повторном использовании.

Ключевые слова: левулиновая кислота, гамма-валеролактон, гидрирование, рутений, ароматические полимеры, катализаторы.

Введение

Левулиновая кислота (ЛК), получаемая из возобновляемого растительного сырья, представляет собой исходный материал для синтеза разнообразных веществ. Среди них – гамма-валеролактон (ГВЛ), аминоклевулиновая кислота, душистые вещества, такие как этиллевулинат, и фармацевтические препараты, например, левулинат кальция. Особый интерес со стороны научного сообщества вызывает ГВЛ, который рассматривается как ключевое соединение для получения целого спектра ценных продуктов. Эти продукты находят применение в таких отраслях, как фармацевтика (производство антибиотиков и обезболивающих), косметология (создание шампуней и гелей), сельское хозяйство (использование в качестве растворителя для гербицидов и фунгицидов), нефтехимия (применение в качестве топливной добавки и растворителя), а также в производстве биотоплива и переработке пластмасс. Повышенный интерес к ГВЛ обусловлен его характеристиками, включая химическую стабильность и полную растворимость в воде без формирования азеотропных смесей [1].

Разработка моно- и биметаллических катализаторов на различных носителях позволила обеспечить высокие выходы ГВЛ (до 100%), причем рутениевые катализаторы, нанесенные на коммерческий сверхсшитый полистирол, продемонстрировали высокую активность и стабильность [2]. Таким образом, целью данной работы стало исследование поведения рутениевых катализаторов, нанесенных на аморфные сшитые ароматические полимеры, в процессе гидрирования ЛК.

Экспериментальная часть

Синтез полимерных рутениевых катализаторов

Для создания катализаторов был синтезирован ряд полимеров одностадийным сшиванием соответствующих мономеров (бензол, нафталин, фенантрен и т.д.) или их смесей по реакции Фриделя-Крафтса [3] в среде 1,2-дихлоэтана. В качестве сшивающего агента использовался метилалль, катализатором сшивки служил безводный FeCl_3 . Таким образом, были получены следующие полимеры: фенантен+бензол (ФЕН+БЗ), фенантрен+нафталин (ФЕН+НФ), фенантрен+антрацен (ФЕН+АНТ).

Катализаторы были синтезированы методом пропитки полимеров по «влагоемкости» раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. После пропитки Ru-содержащий полимер сушили, затем обрабатывали NaOH с добавлением H_2O_2 , что привело к формированию частиц оксида рутения [4].

Характеризация катализаторов физическими методами анализа

Содержание Ru в катализаторах определялось методом рентгенфлуоресцентного анализа (РФА) на аналитическом рентгеновском спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss Jena, Германия).

Определение кажущейся удельной площади поверхности (УПП) и пористости Ru-содержащих полимерных катализаторов проводилось с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter SA-3100 и прибора подготовки образцов Beckman Coulter SA-PREP (Beckman Coulter Inc., США). Подготовка образцов проводилась в течение 60 минут в токе азота при 120°C.

Для определения состава поверхности катализаторов и состояния элементов на поверхности были получены фотоэлектронные спектры с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (SpecsGmbH, Германия) и рентгеновским источником MgK α /AlK α XR-50 (SpecsGmbH, Германия). Спектры высокого разрешения были получены с шагом по энергии 0.05 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ. Для анализа спектров был применен программный пакет CasaXPS.

Методика проведения реакции гидрирования

Реакцию гидрирования ЛК проводили в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа. В реактор загружали катализатор, ЛК и дистиллированную воду. Затем его плотно герметизировали, продували 3-4 раза азотом и устанавливали необходимые параметры процесса (температура 120°C, парциальное давление водорода 2 МПа). По достижении заданной температуры реактор продували 3-4 раза водородом и проводили реакцию в течение 120 минут при постоянном перемешивании (1000 об./мин).

Методика анализа катализата

Образцы реакционной смеси анализировали с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М». Хроматограф оснащен ПИД и капиллярной колонкой ZB-WAX (60 м × 0.53 мм внутренний диаметр, толщина пленки 1 мкм). Температура детектора и испарителя составляла 250°C и 300°C, соответственно. Температура колонки была запрограммирована следующим образом: 150°C (13 мин), затем нагрев до 230°C (30°C/мин), а затем 230°C в течение 7 мин. В качестве газ-носителя использовался гелий (30 мл/мин). Концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывались методом абсолютной калибровки с использованием химически чистых компонентов реакционной смеси.

Конверсия ЛК определялась в соответствии с формулой 1:

$$X_{LK} (\%) = (C_{LK,0} - C_{LK}) \times 100 / C_{LK,0}, \quad (1)$$

где $C_{LK,0}$ и C_{LK} – исходная и текущая концентрации ЛК (моль/л).

Каталитическая активность рассчитывалась как приведенная скорость $W [Г_{LK} \cdot Г_{Ru}^{-1} \cdot мин^{-1}]$:

$$W = (m_{LK,0} - m_{LK,\tau}) / (m_{Ru} \times \tau), \quad (2)$$

где $m_{LK,0}$ и $m_{LK,\tau}$ – масса ЛК (г) в катализате в начале реакции и на момент времени τ , соответственно; m_{Ru} – общая масса Ru (г), участвующего в реакции; τ – время реакции (мин).

Методика выделения катализатора из реакционной массы для повторного использования

По окончании реакции реактор охлаждали, а затем отделяли катализатор путем фильтрации на вакуумном насосе, используя мембранный фильтр с размером пор 0,22 мкм. Твердый остаток промывали несколько раз дистиллированной водой и небольшим количеством изопропилового спирта и сушили при температуре 65°C в течение ночи.

Результаты и обсуждение

Основные характеристики синтезированных рутениевых полимерных катализаторов представлены в таблице 1. Из данных таблицы 1 видно, что с переходом от моноциклического мономера бензола к бициклическому нафталину, а затем к трициклическому антрацену происходит увеличение содержания рутения на поверхности по данным РФЭС. При этом валовое содержание рутения во всех образцах, рассчитанное по данным РФА, наоборот, снижается в ряду: Ru/ФЕН+БЗ > Ru/ФЕН+НФ > Ru/ФЕН+АНТ. Кроме того, катализатор Ru/ФЕН+АНТ, он имеет наиболее низкую кажущуюся УПП и небольшой объем микропор по сравнению с другими образцами.

Таблица 1.

Характеристики рутениевых катализаторов

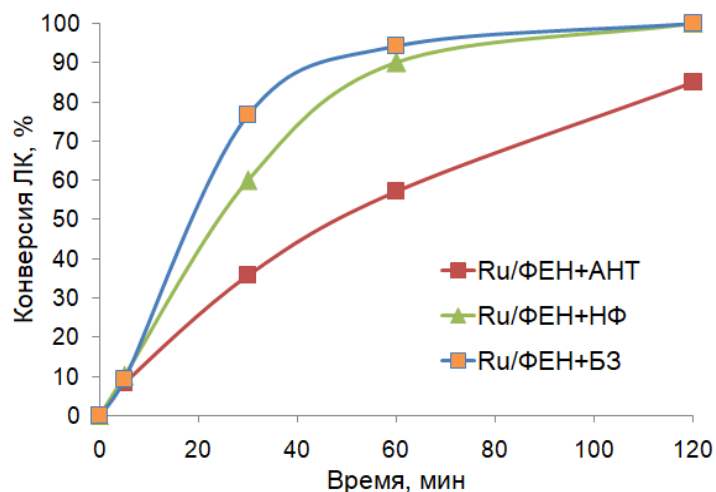
Катализатор	Содержание Ru (по данным РФА), масс. %	Содержание Ru на поверхности (по данным РФЭС), масс. %	УПП, м ² /г	Удельный объем микропор, см ³ /г
Ru/ФЕН+БЗ	4,35	5,79	601	0,179
Ru/ФЕН+НФ	4,00	6,90	656	0,191
Ru/ФЕН+АНТ	3,70	8,20	456	0,126

Результаты тестирования катализаторов в реакции гидрирования ЛК представлены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2.

Результаты тестирования Ru-содержащих полимерных катализаторов в реакции гидрирования ЛК

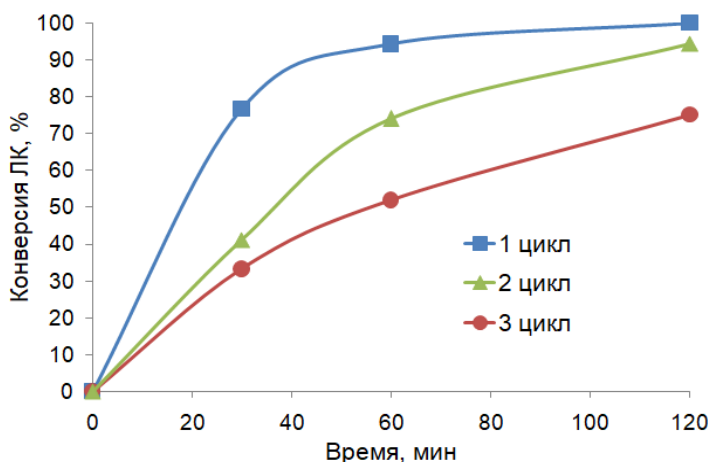
Катализатор	X, % (за 120 мин реакции)	W, мин ⁻¹
Ru/ФЕН+БЗ	100,0	29,35
Ru/ФЕН+НФ	100,0	24,96
Ru/ФЕН+АНТ	85,0	16,13



Р и с. 1 Влияние типа полимерного носителя на зависимость конверсии ЛК от времени.

Согласно результатам, представленным в таблице 2, наиболее высокую активность проявил образец Ru/ФЕН+БЗ, тогда как наименее активным был Ru/ФЕН+АНТ, что может быть отчасти объяснено различиями в значениях кажущейся УПП катализаторов. Однако в наибольшей степени активность катализаторов зависит от содержания рутения по данным РФА: наблюдается прямая пропорциональность. Также, можно заметить (рисунок 1), что в начале реакции конверсия растет быстро, а затем скорость превращения ЛК замедляется, что может быть обусловлено множеством факторов, включая диффузионные ограничения при высоких степенях конверсии, а также изменение степени окисления рутения и размеров частиц активной фазы в ходе реакции.

Для образца Ru/ФЕН+БЗ было проведено исследование стабильности в ходе повторного использования (рисунок 2).



Р и с. 2 Влияние повторного использования катализатора Ru/ФЕН+БЗ на зависимость конверсии ЛК от времени

Очевидно, что с каждым новым циклом активность катализатора постепенно снижается. Расчет приведенной скорости показал, что в первом цикле W составила $29,35 \text{ мин}^{-1}$, во втором – $15,17 \text{ мин}^{-1}$, а в третьем – $12,68 \text{ мин}^{-1}$. Снижение приведенной скорости реакции (примерно в 1,9 раза) наиболее заметно при втором использовании катализатора, тогда как при третьем использовании активность падает незначительно – в 1,2 раза. Такая тенденция, вероятно, обусловлена изменением степени окисления рутения и укрупнением частиц активной фазы, что требует проведения дополнительных исследований.

Выводы

Таким образом, синтез ГВЛ из ЛК с использованием рутениевых катализаторов актуален ввиду широкого спектра применения ГВЛ в фармацевтике, косметологии, сельском хозяйстве и т.д., а также в контексте развития «зеленой» химии и использования возобновляемого сырья. В рамках данной работы исследована активность рутениевых катализаторов, нанесенных на аморфные ароматические полимеры, в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Установлено, что рутениевые катализаторы проявляют достаточно высокую активность. В мягких условиях (при температуре 120°C и парциальном давлении водорода 2 МПа) за 120 минут достигается полная конверсия ЛК при 100% селективности по ГВЛ. Однако анализ стабильности рутениевых катализаторов (на примере образца Ru/ФЕН+БЗ) показал, что при повторном использовании происходит постепенное падение активности, что требует дальнейшего усовершенствования каталитических систем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №25-73-20071).

Список литературы

1. Sychev V.V., Baryshnikov S.V., Ivanov I.P. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in the presence of Ru-containing catalysts based on carbon material «Sibunit» // Journal of Siberian Federal University: Chemistry. 2021. Vol. 14(1). P. 5-20.
2. Vacchiocch R., Maron J.D., Tabanelli T. Supported rhenium catalysts for the hydrogenation of levulinic acid derivatives: limits and potential // Sustainable Energy Fuels. 2023. Vol. 7. P. 671-681.
3. Куликов Л.А., Бахтин Д.С., Полевая В.Г., Балынин А.В., Максимов А.Л., Волков А.В. Синтез новых пористых ароматических каркасов по реакции Фриделя-Крафтса для стабилизации газотранспортных свойств высокопроницаемых стеклообразных полимеров // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 2. С. 168-176.
4. Проценко И.И., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Полимер-стабилизированные частицы диоксида рутения - катализаторы гидрирования левулиновой кислоты // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2016. № 4. С. 101-110.

Об авторах:

БОГДАНОВА Анна Михайловна – студент-магистрант 1-го года обучения ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина д. 22). E-mail: bogdanova.set@mail.ru, SPIN-код: 2151-3768, РИНЦ AuthorID: 1329352.

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина д. 22). E-mail: bykovav@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-4717-7746, SPIN-код: 6822-7219, РИНЦ AuthorID: 132692.

НИКОШВИЛИ Линда Жановна – кандидат химических наук, доцент ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина д. 22). E-mail: nlinda@science.tver.ru, ORCID: 0000-0002-6348-3623, SPIN-код: 8956-8150, РИНЦ AuthorID: 160973.

**INVESTIGATION OF THE ACTIVITY OF RUTHENIUM
CATALYSTS DEPOSITED ON AROMATIC POLYMERS IN THE
REACTION OF LEVULINIC ACID HYDROGENATION**

A.M. Bogdanova, A.V. Bykov, L.Zh. Nikoshvili

Tver State Technical University, Tver

In this work, the behavior of Ru-containing polymeric catalysts in the hydrogenation reaction of levulinic acid (LA) to gamma-valerolactone (GVL) under mild conditions (temperature 120°C, hydrogen partial pressure 2 MPa) is investigated. It was shown that ruthenium catalysts deposited on amorphous aromatic polymers allow achieving complete LA conversion at 100% selectivity to GVL for 120 minutes of the reaction. In addition, the stability of ruthenium catalysts during reuse was studied. It was shown that the activity of Ru-containing samples decreases gradually with repeated use.

Keywords: *levulinic acid, gamma-valerolactone, hydrogenation, ruthenium, aromatic polymers, catalysts.*

Дата поступления в редакцию: 04.02.2026.

Дата принятия в печать: 11.02.2026.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РЯДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЕТСКИХ ШАМПУНЕЙ

Н.Н. Катаева, К.Ю. Безматерных

*ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»,
г. Екатеринбург*

Проведено сравнительное исследование некоторых физико-химических показателей трёх российских детских шампуней широкого потребления. В работе указаны торговые марки шампуней и их производители, но в контексте обсуждения результатов для объектов исследования были введены следующие обозначения: ДШ-1, ДШ-2, ДШ-3. Актуальность работы обусловлена потребностью родителей и педиатров в объективном выборе детской косметической продукции, обеспечивающей безопасность и эффективность действия. Экспериментальная оценка включала измерение pH, электропроводности, буферной ёмкости, способности к пенообразованию и устойчивости пены, смываемости с волос, а также определение поверхностного натяжения растворов. Установлено, что все исследуемые шампуни соответствуют требованиям ГОСТ по уровню pH. Для ДШ-3 определены наилучшие показатели пенообразования (15,5 см) и смываемости (72%), а также наиболее высокая электропроводность и низкий pH (5,09–5,20), что приближает его к естественной кислотности кожи головы. Для ДШ-2 выявлена минимальная способность к пенообразованию (высота пены сразу после встряхивания 7,5 см), и максимальная устойчивость пены во времени (80%). Буферная ёмкость по кислоте у всех образцов превосходила ёмкость по основанию, что свидетельствует о способности поддерживать стабильный pH кожи головы ребенка. Поверхностное натяжение растворов всех шампуней ниже, чем у чистого растворителя – воды. Это указывает на присутствие значительного количества поверхностно-активных веществ, обеспечивающих очищающую способность за счет процессов мицеллообразования. Полученные данные позволяют оценить потребительские свойства и безопасность исследованных детских шампуней и могут быть использованы для обоснованного выбора продукции.

Ключевые слова: детские шампуни, физико-химические показатели, pH, пенообразование, устойчивость пены, смываемость, поверхностное натяжение.

Рынок детской косметической продукции в Российской Федерации характеризуется широким ассортиментом и постоянным

обновлением товарных позиций, что обусловлено как ростом потребительского спроса, так и развитием отечественных производств в рамках политики импортозамещения. Особое место в этом сегменте занимают детские шампуни, предназначенные для бережного очищения волос и кожи головы ребёнка. В связи с анатомо-физиологическими особенностями детского организма, в частности, незрелостью барьерных структур кожи и склонностью к аллергическим реакциям, к данной категории средств предъявляются повышенные требования безопасности и гипоаллергенности [1, 2].

Качество и безопасность шампуней, в том числе детских, регламентируются рядом нормативных документов [1]. Ключевыми физико-химическими показателями, определяющими потребительские свойства и потенциальное воздействие на кожу и волосы, являются водородный показатель (pH), способность к пенообразованию, устойчивость пены, а также смываемость, характеризующая полноту удаления поверхностно-активных веществ (ПАВ) с поверхности волос. Водородный показатель детского шампуня должен находиться в определённом диапазоне, чтобы минимизировать раздражающее действие на чувствительную кожу головы и слизистую оболочку глаз [1, 3]. Пенообразующая способность, являясь важной потребительской характеристикой, также нормируется для обеспечения эффективного очищения, однако избыточно стойкая пена может затруднять смывание средства. Показатель смываемости приобретает особое значение в контексте безопасности, поскольку остаточные количества ПАВ на волосах способны вызывать местные нежелательные реакции [4, 5, 6].

Представляет интерес сравнение ряда физико-химических показателей детских шампуней, которые наиболее широко представлены в супермаркетах и доступны по ценовой категории большинству людей. Базовые характеристики растворов шампуней могут напрямую или опосредованно свидетельствовать об эффективности и безопасности этих косметических средств. Данная информация может быть полезна врачам-педиатрам, консультирующим родителей по вопросам гигиены детей, а также самим родителям для осознанного выбора детских шампуней.

Цель исследования – сравнительная оценка физико-химических свойств трех детских шампуней распространенных торговых марок для выявления возможных различий, определяющие качество мытья и безопасность для детской кожи.

Материалы и методы

В работе были исследованы три образца детских шампуней российского производства. ДШ-1 – «Baby joy» (производитель N.G. Electro Products, Россия; состав, указанный на упаковке: вода, экстракт

ромашки, пантенол, витамины А, Е, F, хлорид натрия, лауретсульфат натрия, ароматическая композиция). ДШ-2 – «Моё солнышко» (производитель АО «Аванта», Россия; состав, указанный производителем: вода, лауретсульфат натрия, кокамидопропилбетаин, кокоамфоноацетат натрия, диэтаноламид жирных кислот кокосового масла, хлорид натрия, гидроксипропилтримониум гидролизат пшеничных протеинов, D-пантенол, ПЭГ-7 глицерил кокоат, динатрий ЭДТА, ароматическая композиция). ДШ-3 – «Принцесса» (производитель ООО «БИГ», Россия; состав, указанный на упаковке: вода, природный кондиционер из смолы гуарового дерева, витамин B₅, масло арганы, экстракт груши, яблока, сливы, вишни; хлорид натрия, лауретсульфат натрия).

Для соответствующих измерений готовили водные растворы шампуней с разной массовой долей, а именно, 10%, 1% и 0,5%. Измерение pH и электропроводности проводили при помощи кондуктометрии для 1%-го раствора. Плотность растворов определяли ареометрическим методом. Пенообразующую способность оценивали по высоте столба пены (в см) после встряхивания 50 мл 0,5% раствора в закрытом цилиндре вместимостью 250 мл в течение 30 с. Устойчивость пены (УП, %) рассчитывали по формуле:

$$\text{УП (\%)} = \frac{H_{15}}{H_0} \times 100\%$$

где H₁₅ – высота пены через 15 мин, H₀ – исходная высота пены.

Для оценки буферной ёмкости к 20 мл 0,5% раствора шампуня добавляли 2 мл 0,01 М раствора HCl или NaOH и регистрировали изменение pH.

Смываемость шампуней определяли кондуктометрическим методом на искусственных волосах. На прядь волос наносили 1 г шампуня, намыливали, затем промывали в 100 мл дистиллированной воды и измеряли электропроводность промывной воды. Процент смываемости шампуня с искусственных прядей волос (СМ, %) вычисляли по формуле:

$$\text{СМ} = 1 - \left[\frac{\kappa(\text{пром.вода}) - \kappa(\text{дист.вода})}{\kappa(\text{ДШ}) - \kappa(\text{дист.вода})} \right] \times 100\%, \text{ где}$$

κ (пром. вода), κ (дист. вода), κ (ДШ) – удельная электропроводность промывной воды, дистиллированной воды и 1% раствора шампуня, соответственно.

Поверхностное натяжение растворов измеряли методом сталагмометрии. Количество капель дистиллированной воды и растворов шампуней с концентрациями 0,1-0,5% подсчитывали в одинаковых условиях. Поверхностное натяжение (σ , Эрг/см²) рассчитывали по

формуле: $\sigma(\text{ДШ}) = \frac{\sigma(\text{H}_2\text{O}) \times n(\text{H}_2\text{O}) \times \rho(\text{ДШ})}{n(\text{ДШ}) \times \rho(\text{H}_2\text{O})}$, где $n(\text{H}_2\text{O})$ и $n(\text{ДШ})$ – число капель воды и раствора шампуня, вытекающее из сталогмометра.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы был проведён сравнительный анализ заявленных производителями составов трёх исследуемых детских шампуней. Установлено, что все три образца в качестве основного анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) содержат лауретсульфат натрия, что типично для большинства современных моющих средств [6]. При этом составы различаются по набору дополнительных ПАВ и функциональных добавок. ДШ-2 дополнительно включает кокамидопропилбетаин, кокоамфоноацетат натрия и диэтаноламид жирных кислот кокосового масла, формируя сложную смешанную мицеллярную систему. ДШ-3 содержит природный кондиционер на основе гуаровой смолы и комплекс растительных масел, а ДШ-1 отличается присутствием витаминов А, Е, F. Различия в компонентном составе, как будет показано далее, находят отражение в физико-химических характеристиках растворов.

Далее была проведена оценка водородного показателя (рН), плотности (ρ , г/мл), удельной электропроводности (κ , мкСм/см), буферной емкости и поверхностного натяжения (σ , Эрг/см²) водных растворов шампуней с разной массовой долей. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические показатели водных растворов детских шампуней

Показатель		ДШ-1	ДШ-2	ДШ-3	Н ₂ О дист.
рН	10%-ный раствор	6,20	6,36	5,09	5,45
	1%-ный раствор	6,04	6,02	5,20	
ρ , г/мл	10%-ный раствор	0,90	0,95	0,95	1,00
	1%-ный раствор	0,97	0,97	1,00	
κ , мкСм/см	10%-ный раствор	2700,00	2460,00	3380,00	3,7
	1%-ный раствор	268,80	262,00	320,00	
V_k , моль·экв/л	0,5%-ный раствор	0,175	0,187	0,312	—
V_o , моль·экв/л	0,5%-ный раствор	0,125	0,130	0,122	
σ , Эрг/см ²	0,5%-ный раствор	31,05	49,78	30,89	72,75

Как видно из таблицы 1, значения рН всех трёх образцов находятся в пределах, допустимых нормативной документацией для детских шампуней [1]. ДШ-1 и ДШ-2 характеризуются близким к

нейтральному pH (6,02–6,36), что считается предпочтительным для минимизации раздражения чувствительной кожи и слизистых оболочек глаз ребёнка [2, 3]. ДШ-3 имеет более кислую реакцию среды (pH 5,09–5,20), приближающуюся к естественному значению pH кожи головы (4,5–5,5). С одной стороны, это может способствовать поддержанию физиологического барьера кожи, с другой – потенциально повышает риск местно-раздражающего действия при случайном попадании в глаза.

Плотность всех растворов близка к плотности воды, что свидетельствует о высоком содержании водной фазы и отсутствии значительного количества плотных минеральных наполнителей. Электропроводность, отражающая суммарную концентрацию ионогенных компонентов (ПАВ, солей, регуляторов pH), максимальна у ДШ-3 (см. табл. 1). Это может быть связано с более высоким содержанием электролитов в его рецептуре, в том числе хлорида натрия. Высокая ионная сила раствора способна влиять на коллоидную стабильность мицелл и пенообразующую способность.

Следующим этапом была оценка буферной ёмкости 0,5% растворов шампуней по кислоте и основанию (см. табл. 1). Установлено, что для всех трёх образцов буферная ёмкость по кислоте превышает буферную ёмкость по основанию. Наибольшую устойчивость к подкислению продемонстрировал шампунь ДШ-3, что, вероятно, обусловлено наличием в составе органических кислот или их солей, выполняющих роль буферной системы. Шампунь ДШ-2 показал самую высокую буферную ёмкость по основанию, что может быть связано с присутствием натриевой соли ЭДТА и амфотерных ПАВ. Выявленная буферная способность обеспечивает поддержание стабильного уровня pH при разбавлении водой или контакте с кожными загрязнениями, что является важным показателем безопасности и мягкости действия детского шампуня [6].

Для всех исследованных шампуней наблюдается снижение поверхностного натяжения растворов по сравнению с чистым растворителем – водой (см. табл. 1), что является классическим признаком присутствия поверхностно-активных веществ в растворе [7]. Чем выше концентрация ПАВ в растворе, тем ниже величина σ и выше поверхностная активность раствора и его очищающая способность, обусловленная процессам мицеллообразования поверхностно-активных веществ. Поверхностное натяжение ДШ-1 и ДШ-3 сходно по значениям, при этом σ ДШ-2 примерно в 1,5 раза больше, что указывает на низкую долю свободных (неагрегированных) молекул ПАВ в растворе при данном разведении.

Важнейшей потребительской характеристикой шампуня является его способность к пенообразованию. Результаты определения высоты и устойчивости пены для 0,5% растворов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Показатели пенообразования детских шампуней

Шампунь	Высота пенного столба в разное время, см				Устойчивость пены (УП), %
	Н0мин.	Н5мин.	Н10мин.	Н15мин.	
ДШ-1	15	10	9	9	60
ДШ-2	7,5	7	6,5	6	80
ДШ-3	15,5	12	11	11	71

Согласно полученным данным, наилучшей пенообразующей способностью (Н0мин.) обладает шампунь ДШ-3, что может быть связано с оптимальным сочетанием анионных и неионогенных ПАВ в его составе, а также присутствием стабилизирующих добавок. ДШ-2 имеет самую низкую высоту пены сразу после встряхивания, не достигнув уровня 10 см, обычно требуемого стандартами для моющих средств данного типа [1]. Однако, именно этот образец показал наивысшую устойчивость пены во времени, что указывает на формирование прочных, медленно разрушающихся пенных плёнок. Такое поведение может объясняться наличием в рецептуре высокомолекулярных протеиновых добавок (гидролизат пшеничных протеинов) и диэтаноламидов, повышающих вязкость и структурную прочность пены [6]. ДШ-1 имеет средние показатели пенообразования.

Анализ смываемости шампуней с прядей искусственных волос, проводился кондуктометрическим методом, при этом определяли электропроводимость водных растворов шампуней и промывной воды после ополаскивания вымытых шампунями волос. Этот метод позволил косвенно оценить количество ПАВ, остающихся на волосах после ополаскивания. Результаты расчёта смываемости по формуле, приведённой в разделе «Материалы и методы», представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Показатели смываемости исследуемых шампуней

Показатель	ДШ-1	ДШ-2	ДШ-3
Смываемость, %	67	63	72

Установлено, что наилучшей смываемостью характеризуется ДШ-3 (см. табл. 3), что означает минимальное остаточное содержание компонентов на волосах (28%). Несколько худшие, но сопоставимые результаты получены для ДШ-1 и ДШ-2. Важно отметить, что все значения смываемости (%) соответствуют общепринятым критериям безопасности, так как расчётное остаточное количество ПАВ не

превышает предельно допустимых концентраций, установленных ГОСТ 31696–2012 [1]. Лучшая смываемость ДШ-3 может быть связана с присутствием в его составе неионогенных ПАВ и природных кондиционеров, которые, как известно, способствуют разрушению адсорбционного слоя на поверхности волос и облегчают удаление моющей композиции [3, 6].

Заключение

На основании проведённого сравнительного исследования установлено, что три исследованных российских детских шампуня характеризуются сходством по ряду базовых физико-химических показателей, однако демонстрируют существенные количественные различия по пенообразующей способности, устойчивости пены, буферной ёмкости и смываемости.

Показано, что все образцы соответствуют требованиям ГОСТ по уровню pH, а значения смываемости находятся в пределах, обеспечивающих безопасное остаточное содержание ПАВ на волосах после ополаскивания. Для ДШ-3 определена наиболее высокая пенообразующую способность и лучшая смываемость, что в сочетании с низким поверхностным натяжением указывает на его высокую очищающую эффективность. В то же время его кислый pH требует осторожности при применении у детей с особо чувствительной кожей. У ДШ-2 установлены низкая пенообразующая способность, но высокая устойчивость пены и сбалансированная буферная ёмкость, что может рассматриваться как преимущество с точки зрения мягкости и комфорта при мытье. Большинство исследованных физико-химических параметров для ДШ-1 были определены в промежуточном диапазоне, по сравнению с другими шампунями.

Поскольку потребительские свойства и безопасность детских шампуней во многом определяются их физико-химическими характеристиками, выявленные различия могут служить объективной основой для выбора средства в зависимости от индивидуальных потребностей и типа кожи ребёнка. В то же время полученные данные не позволяют делать однозначных выводов о клинической переносимости, что требует проведения дополнительных дерматологических и аллергологических исследований *«in vivo»*.

Список литературы

1. ГОСТ 31696 - 2012. Продукция косметическая гигиеническая моющая.
URL:
<https://www.spets.ru/upload/uf/88c/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%2031696-2012.pdf>

2. Зильберберг Н.В., Полищук А.И. Современные возможности поддержания pH кожи средствами дерматокосметического ухода // *Лечащий врач*. 2022. № 5-6. С. 39-45. DOI: 10.51793/OS.2022.25.6.007
3. Зайцева С.В., Застрожина А.К., Муртазаева О.А. Особенности кожного барьера у ребенка раннего возраста. Профилактика дерматита // *Медицинский совет*. 2015. № 6. С. 18-22. URL: <file:///C:/Users/1/Downloads/osobennosti-kozhnogo-bariera-u-rebenka-rannego-vozrasta-profilaktika-dermatita.pdf>
4. Ровда Ю.И. Лечение аллергического дерматита у детей // *Мать и дитя в Кузбассе*. 2009. №4. С. 28-32. URL: <file:///C:/Users/1/Downloads/lechenie-allergicheskogo-dermatita-u-detey.pdf>
5. Шахзода Т.К., Пулатова Н.У. Вредные химические соединения в косметических продуктах // *Central Asian Academic Journal of Scientific Research*. 2022. Т. 2. № 6. С. 483-487. URL: <file:///C:/Users/1/Downloads/vrednye-himicheskie-soedineniya-v-kosmeticheskikh-produktah.pdf>
6. Кетько Г.М., Куприянова А.В., Несветов М.А. и др. Физико-химический анализ шампуня // *Успехи в химии и химической технологии*. 2023. №16 (278). С. 11-118. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fiziko-himicheskiy-analiz-shampunya>
7. Мансураева Л.М., Юсупова И.И., Булаев С.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение // *Вестник магистратуры*. 2022. № 2-1 (125). С. 30-35. URL: <file:///C:/Users/1/Downloads/poverhnostno-aktivnye-veschestva-svoystva-i-primenenie.pdf>

Об авторах:

КАТАЕВА Наталья Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). E-mail: kataeva.nn@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2847-8810, SPIN-код: 5105-9731, РИНЦ AuthorID: 148882.

БЕЗМАТЕРНЫХ Кира Юрьевна – студентка 2 курса института педиатрии и репродуктивной медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). E-mail: kirabez2006@gmail.com, ORCID: 0009-0001-6890-4044.

COMPARATIVE QUALITY ASSESSMENT OF BABY SHAMPOOS BASED ON PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS

N.N. Kataeva, K.Y. Bezmaternykh

Ural State Medical University, Yekaterinburg

A comparative study of certain physicochemical properties of three Russian mass-market children's shampoos was conducted. The shampoo brands and manufacturers are listed in the study, but for the purposes of discussing the results, the following designations were introduced for the study objects: DS-1, DS-2, and DS-3. The relevance of this study stems from the need for parents and pediatricians to objectively select children's cosmetic products that ensure safety and effectiveness. The experimental evaluation included measuring pH, electrical conductivity, buffering capacity, foaming ability and foam stability, hair rinseability, and determining the surface tension of the solutions. All the studied shampoos were found to meet GOST pH requirements. DS-3 demonstrated the best foaming (15.5 cm) and rinseability (72%), as well as the highest electrical conductivity and low pH (5.09–5.20), which approximates the natural acidity of the scalp. DS-2 demonstrated minimal foaming ability (foam height immediately after shaking: 7.5 cm) and maximum foam stability over time (80%). The acid buffering capacity of all samples exceeded their base buffering capacity, indicating their ability to maintain a stable pH level on children's scalps. The surface tension of all shampoo solutions was lower than that of the pure solvent—water. This indicates the presence of significant amounts of surfactants, which provide cleansing performance through micelle formation. The data obtained allow us to evaluate the consumer properties and safety of the studied baby shampoos and can be used to make informed product selection.

Keywords: *baby shampoos, physicochemical parameters, pH, foaming ability, foam stability, washability, surface tension.*

Дата поступления в редакцию: 02.03.2026.
Дата принятия в печать: 06.03.2026.

УДК 662.74:662.8.057.2
DOI 10.26456/vtchem2026.2.3

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ НА СВОЙСТВА КОКСА

Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово

В данной статье приводятся результаты экспериментов по влиянию различных добавок в угольную шихту на выход кокса и его прочностные характеристики. В качестве исходных углей испозовали марки углей ГЖ, Ж и К. Оценено введение в шихту неорганических материалов на выход и прочность кокса. Показано, что добавка в угольную шихту в виде высокоплавкого пека и смесей на его основе, увеличивает выход кокса и повышает индекс сбрасывания.

Ключевые слова: уголь, коксование, выход кокса, кокс, шихта коксования, индекс сбрасывания кокса.

Каменноугольный кокс — науглероженный остаток коксования угля или шихты, не содержащий летучие вещества удаляемых при $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. В качестве сырья для получения кокса в основном используют коксующие марки углей К, ОС, КО, КЖ, Ж. Однако из-за дефицита коксующихся углей существует ограничение их потребления в качестве сырья коксования, и для устранения дефицита используют смеси углей (шихты коксования). Для получения металлургического кокса используют шихту углей, представленную различными марками, которая имеет следующую структуру: спекающая основа— угли марок ГЖ и Ж; коксовые присадки углей —угли марок К, КО, ОС; отошающие присадки —угли марок КС и КСН [2]. Также для снижения расхода углей при коксовании существует возможность введения различных добавок в шихту. Согласно [3], добавки в шихту делятся на группы: 1- неорганические и отошающие; 2-органические (спекающиеся); 3- мезогенные. Отошающие добавки могут представлять собой измельченную коксовую мелочь и антрацит [4,5], коксовая пыль [6-7]. Особый интерес представляет рассмотрения влияния неорганических добавок в шихту, на свойства кокса. В работе [8], установлено, что добавка Fe_2O_3 к углю увеличивает выход кокса и смолы. Согласно [9], добавка Al в шихту сокращает период коксования. В работе [10], установлено, что добавление частиц Al с размером частиц $< 1\text{ }\mu\text{m}$ и массовой долей 2,5 % повышает значение механической прочности

кокса M_{40} на 20 %, а также увеличивает зольность кокса. В работе [11], показано, что обработка угольной шихты 3% HCl, приводит к увеличению дробимости кокса M_{25} . В работе [12], показано, что добавление в шихту Na-солей карбоновых кислот и соляной, серной и триосерной кислоты, повышают выход класса кокса размером выше 60 мм. В работе [13], установлено, что при добавлении сталеплавильного шлака (состоящего из SiO_2 -12,11 %, CaO -34,34%, MgO -11,6 %, TFe -19,84 %, TiO_2 -1,46 %, остальное S, P, K, Na~1 %) в угольную шихту коксования происходит увеличение показателя истираемости M_{10} и реакционной способности кокса CRI, но происходило уменьшение механической прочности M_{40} и горячей прочности CSR по сравнению с коксом, полученным из шихты без добавок. При добавлении к углю марки Г и Ж хлорид м-нитрофенилдиазония повышался выход кокса на 5 и 8 % [14]. Добавление в угольную шихту Al_2O_3 и SiC, не приводило к увеличению зольности кокса [15]. Показано, что введение в шихту Al_2O_3 (0,5 %) снижало горячую прочность кокса CSR на 2 %. А введение добавки Al_2O_3 (0,25 %) повышало CSR на 5 % и снижало CRI на 7 % [15]. Также установлено, что добавление SiC (0,25 %) повышает CSR на 7 % и снижает CRI на 2 % [15].

Теперь рассмотрим влияние органических добавок в угли или угольную шихту на качество получаемого кокса. В работе [16], показано, что добавление в угли марок Г, К, ОС пека увеличивает структурную прочность и твердость получаемого кокса. При повышении доли добавки пека к углю структурная прочность увеличивалась. В работе [17], показано, что добавление пека к углям марок Г и ДГ, увеличивает значение дробимости получаемых коксов M_{25} и снижает истираемость M_{10} . Показано, что введение добавки пека в уголь увеличивает индекс вспучивания SI и пластометрические показатели X и Y. К шихте коксования, добавляли пек, установлено, что увеличение добавки повышало M_{25} и CSR, но уменьшало M_{10} и CRI [18]. Добавление керосина в шихту увеличивало CSR, структурную прочность и твердость, но уменьшало CRI [19].

Из приведенных результатов работ, установлено, что добавки в шихту по-разному влияют на качество получаемого кокса. Актуальной является задача установления влияния неорганических и органических (спекающих) добавок в шихту на выход кокса. А также их влияния на прочностные характеристики получаемых коксов.

В данной работе приведены результаты модельных экспериментов по коксованию шихт, составленных из углей Кузнецкого угольного бассейна с добавлением различных веществ и установление их влияния на индекс сбрасывания кокса. Данный эксперимент проводится впервые, что и определяет новизну данной работы.

Цели работы: 1. Провести модельные эксперименты по коксованию угольной шихты и определить выход кокса в зависимости от добавок в виде неорганических веществ. 2. Провести модельные эксперименты по коксованию угольной шихты с добавлением смесей пеков и определить выходы получаемого кокса. 3. Определить индексы сбрасывания получаемых коксов.

Методы и принципы исследования. В качестве сырья использовали следующие марки углей, представленные в таблице 1.

Таблица 1.

Основные характеристики используемых углей

№	Марка углей, название шахты/разреза	V ^(daf) , %	A ^(d) , %	W ^(a) , %	X, мм	Y, мм	RI	SI
1	ГЖ, ш.Распадская	37,5	11,8	1,5	45	14	13	8,0
2	Ж, ш. Тихова	34,3	6,5	1,2	15	29	66	9,0
3	К, уч. Коксовый	22,8	4,35	1,2	23	14	-----	8,5

Где V^(daf)-выход летучих веществ угля, определялся по ГОСТ Р 55660-2013. A^(d) –зольность угля определялась по ГОСТ Р 55661-2013. Влажность определяли по ГОСТ Р 52911—2020. Пластометрические характеристики X, Y определяли по ГОСТ 1186-2014. Индекс Рога определяли по ГОСТ 9318-91, индекс вспучивания SI-по ГОСТ Р 59250-2020.

Выбранные угли измельчали на щековой дробилке, далее измельченные угли просеивали на металлических ситах. Отбирали класс крупности углей $\leq 0,2$ мм. Измельченные угли механически размешивали в заданных пропорциях до однородной массы. Делали навески шихт углей массой 8 г, и помещали в керамические тигли с притертой крышкой. Для получения кокса шихты в тиглях нагревали в муфельной печи до 1000 °С и выдерживали в течение 1 ч.

В таблице 2 представлено описание неорганических добавок в шихту.

Т а б л и ц а 2.

Описание неорганических веществ используемых в качестве добавок в шихту

№	Химическая формула	Название	Обозначение
1	NH_4ClO_4	Перхлорат аммония	ПХА
2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Нитрат никеля(II) моногидрат	ННМГ
3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нитрата кобальта (II) гексагидрата	НКГ
4	Al_2O_3	Оксид алюминия	ОА
5	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Белая сажа	ОС
6	$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Формиат никеля(II) моногидрат	ФН

В качестве спекающей добавки выбраны электродный пек марки В ($T_p=91^\circ\text{C}$), полученный на АО Алтай-Кокс и высокоплавкий пек ($T_p=202^\circ\text{C}$) полученный в работе [20]. Также в качестве неспекающей добавки применяли наноматериал Таунит.

С помощью электронных весов делали навеску выбранного вещества и добавляли к шихте. После этого смесь механически размешивали до однородной массы. Шихту с добавкой также коксовали в тиглях, помещенных в муфельную печь.

Методом сбрасывания получаемых коксов с высоты 1,8 м определяли индекс сбрасывания S_x как процентное отношения массы кокса оставшейся на сите размером $-x$, после сбрасывания к изначальной массе кокса.

Результаты и обсуждение

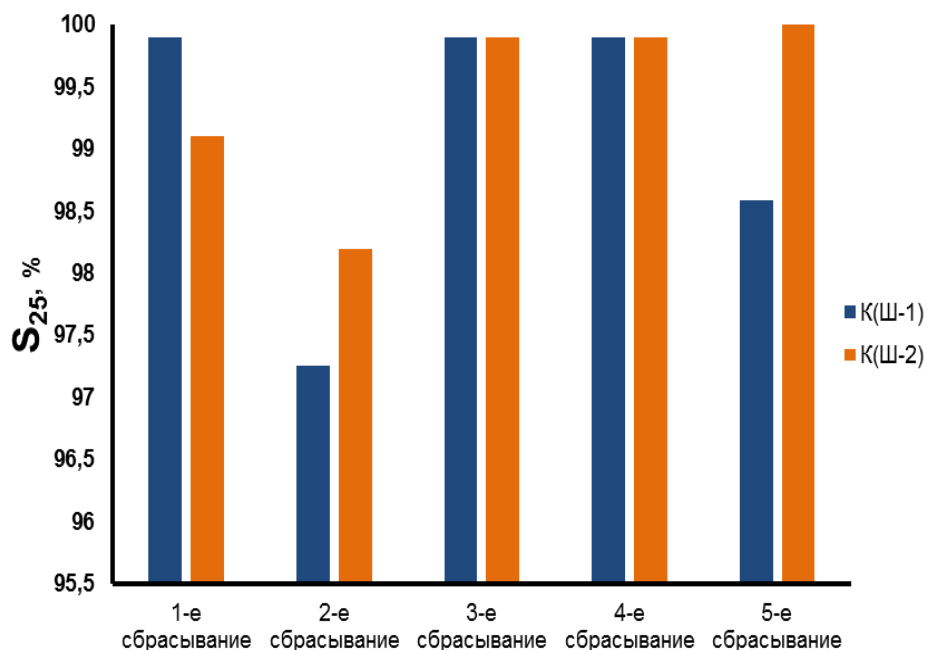
1. *Коксование шихт каменных углей.* В данном разделе показаны результаты коксования угольных шихт. После коксования получали кокс в виде твердой спекшейся массы (полноценный кокс) и в виде порошка с размером частиц < 1 мм (коксовая мелочь). Определяли общий выход кокса V_k как процентное отношение массы получаемого продукта коксования (сумма массы полноценного кокса и коксовой мелочи) к массе шихты. И определяли выход полноценного кокса V_k^C , как процентное отношение массы полноценного кокса к массе шихты и выход коксовой мелочи КМ как разность V_k и V_k^C . Данные шихт и получаемых из них коксов представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3.

Данные о выходах коксов полученных путем коксования шихт при 1000 °С, в течение 1 часа

Название	Состав шихты, %	В _к , %	В _к ^с , %	КМ, %	S ₂₅ , %
Шихта-1	ГЖ-42,5 %; Ж-21,6 %; К-35,9 %	68,8	60,7	8,1	99,9
Шихта-2	ГЖ-50,1%; Ж-19,8 %; К-30,1 %	70,0	69,1	0,9	99,1
Шихта-3	ГЖ-33,3 %; Ж-33,3 %; К-33,4 %	63,6	61,7	1,9	98,1

Из таблицы 3 видно, что для коксов 1 и 2 характерны максимальные значения В_к. Очевидно, что это связано с наибольшим содержанием угля марки ГЖ имеющим максимальные пластометрические показатели (табл.1). Максимальный выход коксовой мелочи характерен для шихты 1. Кокс из шихты -3 имел минимальный выход В_к а также минимальное значение S₂₅. На рис.1 показана гистограмма распределения S₂₅ от числа сбрасывания.



Р и с . 1 Зависимость S₂₅ при повторных сбрасываниях полученных коксов из шихты 1- К(Ш-1) и из шихты 2-К(Ш-2)

Из рис.1 видно, что при повторных сбрасываниях значения S₂₅ — увеличивались до 100 % для обеих коксов. Для К(Ш-1) на 5-м сбрасывании значение S₂₅ уменьшалось с 100 % до 98,5 %. Также на 2-м

сбрасывании значение S_{25} уменьшалось с 99 % до 97-98 % для обеих коксов.

2. *Влияние неорганических добавок в шихту.* Рассмотрим влияние различных неорганических добавок в шихту -3 на качество кокса. В таблице представлены характеристики полученных коксов путем введения неорганических веществ в исходную шихту.

Таблица 3.

Данные о выходах коксов и их прочностных характеристиках полученных путем коксования шихт с различными неорганическими добавками

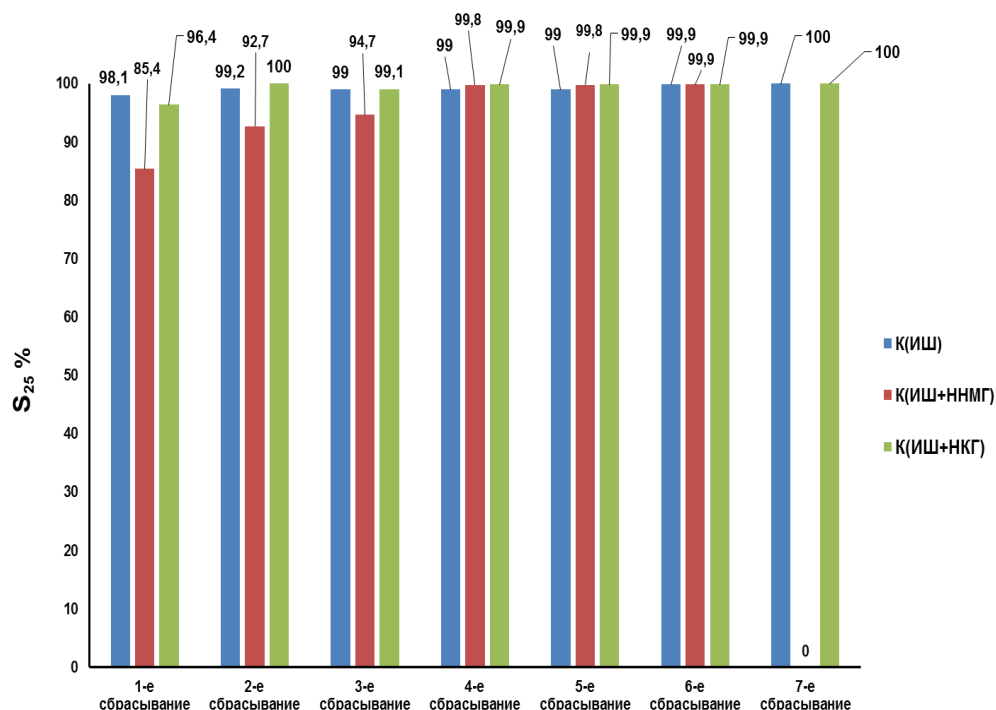
№	Название	добавка, %	V_k , %	V_k^C , %	КМ, %	S_{10} , %	S_{25} , %	A_k^d , %
1	Исходная шихта (ИШ)	0	63,6	61,1	2,5	99,0	98,1	9,7
2	ИШ+ПХА	4,2	59,2	53,3	5,9	63,6	0	10,4
3	ИШ+ ННМГ	5,1	60,6	54,8	5,8	89,6	85,4	10,5
4	ИШ+ НКГ	0,44	65,4	62,6	2,8	96,4	96,4	10,2
5	ИШ+ОА	4,3	66,7	63,3	3,4	96,4	0	16,3
6	ИШ+БС	4,3	64,0	60,7	3,3	96,3	96,3	16,6
7	ИШ+ФН	1,8	62,8	60,5	2,3	99,1	99,1	9,9

A_k^d – зольность полноценного кокса определяли по ГОСТ Р 55661-2013. Из табл.3 видно, что добавки ПХА и ННМГ снижали выход кокса и увеличивали число коксовой мелочи (< 1 мм). Добавки НКГ, ОА и БС повышали выход кокса и но и увеличивали выход коксовой мелочи. Все добавки в шихту за исключением добавки ФН снижали прочность S_{25} и S_{10} кокса при сбрасывании. Добавки в виде ПХА и ОА снижали прочность S_{25} до нулевого значения. В случае добавок ПХА и ННМГ происходили реакции с выделением O_2 согласно [21-23] которое приводило к частичному выгоранию образца, что вызывало к снижению V_k и V_k^C и повышению КМ. Также выделение O_2 могло привести к образованию трещин кокса, что и снижало S_{10} и S_{25} . В случае шихты с добавлением НКГ, в процессе коксования помимо O_2 происходило образование NO_2 и HNO_3 [24]. Предположительно выделившийся NO_2 мог вступать в реакции полимеризации с молекулами угля [25], тем самым увеличивая выход кокса. Добавление в шихту ОА повышало V_k и V_k^C .

В случае шихты с добавлением ОА (Al_2O_3), данная добавка уменьшала RI согласно [26], что и снижало S_{10} и S_{25} по сравнению с исходной шихтой. Предположительно также и можно объяснить снижение S_{10} и S_{25} для шихты с добавлением БС. Однако данные добавки повышала выход кокса V_k на величину меньшую чем процент добавки что может быть связано с влиянием этих добавок на выгорание или термическую деструкцию кокса, приводящую к увеличению КМ и уменьшению V_k и V_k^C и тем самым добавки БС и ОА, увеличивали

зольность на 7 %. Добавление в шихту ФН увеличивало прочность S_{25} и снижало выход КМ по сравнению с данными для исходной шихты. Добавка ФН к исходной шихте, во время коксования приводила к каталитическим и окислительно-восстановительным реакциям согласно [27-28], что и могло привести к получению кокса с высокой прочностью и уменьшению КМ. Добавки в виде ПХА, ННМГ, НКГ и ФН – не приводили к существенному росту зольности кокса.

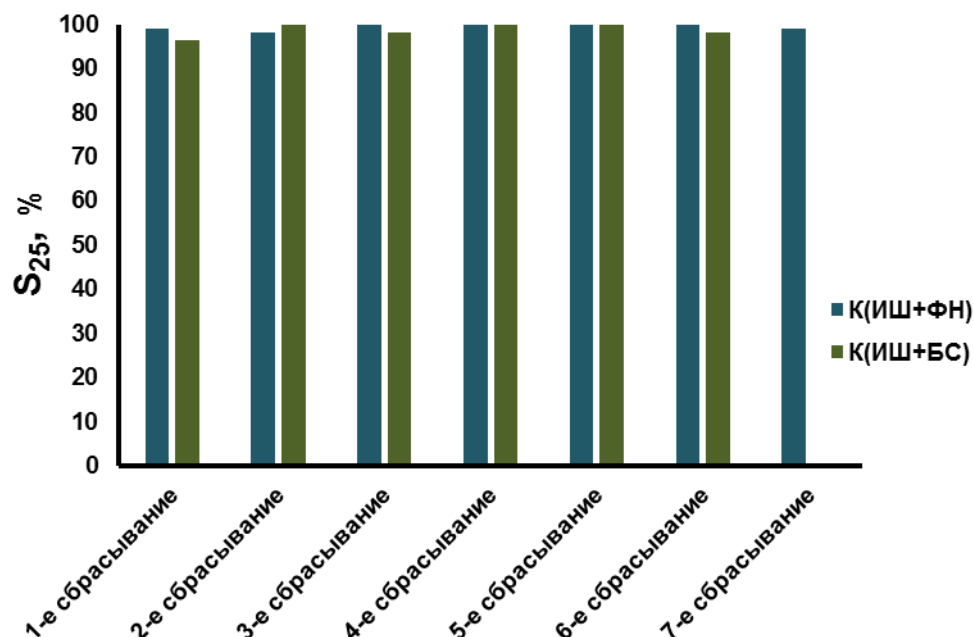
На рис.2 представлены значения S_{25} от числа сбрасывания полученных коксов.



Р и с . 2 Зависимость S_{25} при повторных сбрасываниях для полученных коксов (кокса из исходной шихты (К(ИШ)), и коксов, из шихт с добавками неорганических материалов К(ННМГ) и К(НКГ))

Из рис.2 видно, что значение S_{25} при повторных сбрасываниях увеличивается. При 4-м сбрасывании для всех коксов значение S_{25} приближается к 100 %. При 7-м сбрасывании кокс К(ИШ+ННМТ) разрушался до кусков с размером менее 25 мм. поэтому для него $S_{25}=0$ %, для остальных коксов $S_{25}=100$ %. Следует отметить, что при первом сбрасывании для К(ИШ+ННМТ) значение $S_{10}=89,6$ %, для повторных сбрасываний значение $S_{10}=S_{25}$, при 7-м сбрасывании $S_{10}=97,1$ % ($S_{25}=0$). Для К(ИШ+НКГ) происходил рост значения S_{25} до 100 % после первого сбрасывания и $S_{10} = S_{25}$. Очевидно для К(ИШ+НКГ) рост значения S_{25}

связан с отделением хрупких частиц кокса, после которого кокс обретал максимальную прочность.



Р и с . 3 Зависимость S_{25} при повторных сбрасываниях для полученных коксов из шихт с добавками неорганических материалов К(ИШ+ФН) и К(ИШ+БС))

Кокс К(ИШ+ФН) для него значения $S_{25} > 98 \%$, при любом сбрасывании, после 3 –го сбрасывания значение $S_{25} = 100 \%$. В случае кокса К(ИШ+БС), при втором сбрасывании значения S_{10} и S_{25} увеличивались до 98,1 %, при третьем до 99,9 %, при четвертом -100 %, после пятого сбрасывания $S_{25}=0 \%$, $S_{10}=98,0 \%$.

3.Влияние добавок в виде пека и таунита в шихту. В таблице представлены результаты по влиянию добавок в виде пека на характеристики кокса.

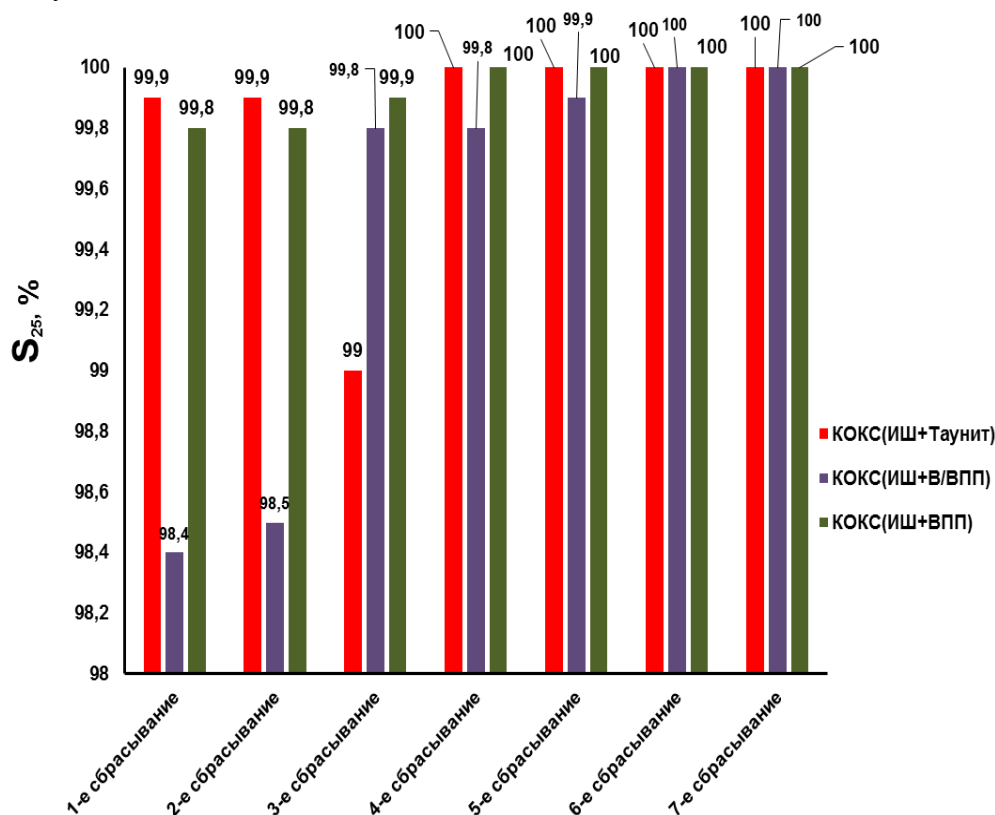
Т а б л и ц а 4.

Данные о выходах коксов и их прочностных характеристик полученных путем коксования шихт с добавками в виде смесей пеков, высокоплавкого пека и таунита

№	Название	Добавка, %	В, %	В _к , %	КМ, %	S_{10} , %	S_{25} , %
1	ИШ+В/ВПП	8/10,5	67,6	65,9	1,7	98,4	98,4
2	ИШ+В/ВПП	1/6,8	65,4	63,8	1,6	98,3	98,3
3	ИШ+ВПП	22,2	68,1	67,6	0,5	99,8	99,8
4	ИШ+Таунит	1,3	63,5	62,0	1,5	99,9	99,9

Сопоставляя данные из таблицы 3 для кокса из исходной шихты с данными из таблицы 4, видно, что добавка смеси пеков В/ВПП и пека

ВПП увеличивает выход кокса и снижает выход коксовой мелочи. Повышение доли В/ВПП с 7,8 % до 18,5 % повышает выход кокса на 2 % и не снижает выход коксовой мелочи и не увеличивает значение S_{10} и S_{25} . При добавлении ВПП в шихту происходило повышение выхода кокса и уменьшение КМ до 0,5 % а также увеличение S_{10} и S_{25} . Повышение выхода кокса при добавлении В/ВПП и ВПП связано с высокими выходами кокса для смесей данных пеков, так и для пека ВПП согласно результатам работы [29]. Также это может быть связано с тем, что введение в шихту пека повышаются пластометрические показатели согласно [16], тем самым увеличивается выход кокса. В случае добавления Таунита, увеличивается значение V_k и значения S_{10} и S_{25} . На рис.4 представлены диаграммы распределения S_{25} от числа сбрасывания полученных коксов.



Р и с . 4 Зависимость S_{25} при повторных сбрасываниях полученных коксов

Из рис.4 видно, что добавление в шихту Таунита позволяет получить высокопрочный кокс. Только при 3-м сбрасывании значение S_{25} упало с 99,9 до 99,0 %, а с 4-го по 7-е сбрасывания значение увеличилось

$S_{25}=100\%$. Для кокса, полученного добавлением В/ВПП и ВПП к шихте, значение S_{10} и S_{25} увеличиваются при повышении числа сбрасывания.

Выводы

1. Из рассмотренных неорганических веществ эффективной добавкой в шихту коксования является формиат никеля(II) моногидрат - 1,8 %.

2. Установлено, что при повышении числа сбрасывания увеличиваются прочностные характеристики для исходной шихты, и шихты с добавлением нитрат никеля(II) моногидрата и нитрата кобальта (II) гексагидрата.

3. Показано, что добавление высокоплавкого пека и смесей на его основе повышает выход и прочность кокса и сокращает выход коксовой мелочи.

4. Введение таунита в угольную шихту повышает выход кокса, снижает процент коксовой мелочи и повышает прочностные характеристики кокса.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН» номер проекта 1023032300042-4-1.4.3.

Список литературы

1. Камнева А. И. Химия горючих ископаемых. Москва: Химия, 1974. 271 с.
2. Станкевич А.С., Смелянский А.З., Беркутов Н.А., и др. Рациональное распределение углей и состава шихт для коксования // Кокс и химия. 2003. № 9. С. 16-21.
3. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающих добавок в производстве кокса // Углехимический журнал. 2013. № 3-4. С. 21-18.
4. Луазон Р., Фош П., Буайе А. Кокс. М.: Металлургия, 1975. 520.
5. Кузниченко В.М., Лобов А. А., Малько Н. И., Соловьев М.А. Влияние коксовой мелочи на свойство шихт для трамбования//Углехимический журнал. 2006. № 1-2. С. 11-13.
6. Кузниченко В.М. Влияние пыли УСТК и УБВК на трамбуемость шихты //Углехимический журнал. 2011. № 5-6. С. 39-42.
7. Тихов С.Д., Березин А. В., Нагибин П. Д., Швед В.С., Кошелев Е.А., Архангельский С.А. Коксовая пыль как компонент угольной шихты // Кокс и химия. 2004. № 2. С. 10-13.
8. Hague R. Carbonization of coals in the presence of iorganic additives // Miner. Eng.Soc.Techn.Mag.1969.P.33-46.
9. Климовицкая А. Б., Бородина Г.Е., Пивень Г.И., Вершинина С.В. Угольные шихты для коксования и добавки к ним (Обзор) // Кокс и химия.1989. №6. С. 9-11.

10. Ramon A., Menendez R., Marsh H. Improving coke strength by carbonization of alluminium with high volatile Spanish coal// Fuel.1989.vol. 68, №10. С. 1325-1329.
11. А.С № 1748434 СССР. Способ подготовки угольной шихты к коксованию Тамко В. А., Карпухин Е. А., Кауфман С. И., Шевкопляс В. Н., Квасов А. В., Саранчук В. И.. опубл.20.09.1997. —С.7.
12. Ощепков И. А. О коксовании углей с добавками Na-солей органических и минеральных кислот // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2006. 56.№ 5 . С.102-105.
13. Чжан С., Пэн Л., Руй Г., Панфей Л., Лян И. Получение высокопрочного кокса с высокой реакционной способностью добавлением в шихту сталеплавильного шлака // Кокс и химия. 2014 № 10 С. 21-28.
14. Козлов А. П., Барнаков Ч. Н. Карбонизация угля при его модифицировании солями фенилдиазония // Химия твердого топлива. 2000. № 5. С. 8-13.
15. Зеленский О.И. Получение кокса улучшенного качества из модифицированных насыпной и трамбованных шихт//Угледоменный журнал. 2017. С.22-26.
16. Носоченко В.С., Петрик Г.К. Воздействие органических добавок на пластические свойства углей и прочность кокса // Химия твердого топлива. 1968. 1. С. 22-29.
17. Collin G., Dierk E.A., Weskamp W. Naukowo –techniczne i gospodarcze przeslanki stosowania dodatku paku węglewego do mieszanek wsadowych w koksowniach//Koks, smola, gaz.1968. 31, 3. с. 46-51.\
18. Пат. Р.Ф. 2445342. Способ подготовки угольной шихты к коксованию. Валяс В.И., Венц В.А., Койнов А.С., Золтуев И.А., Терновой С.В., Мейнингер А. В; заявлено 31.12.2010, опубл. 20.03.2012; Бюл. № 8.
19. Трифанов В. Н., Горшков П. Г., Беляничев А. Н., Помазан А.Г., Торьяник Э.И., Лобов А.А., Кузьниченко В.М., Малько Н. И., Сытник А. В. Особенности производства кокса из угольной шихты с участием органических добавок // Кокс и химия.2007. № 6. С. 23-31.
20. Ковалев Р. Ю., Наймушина Т. М. Термообработка электродного пека // Материалы во внешних полях: труды XIII Международного онлайн-симпозиума, Новокузнецк, 20 марта 2024 года. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2024. С. 93-94.
21. Heath G. A., Majer J. R. Mass spectrometric study of the thermal decomposition of ammonium perchlorate// Transactions of the Faraday Society.1964.V. 60.P. 1783-1791.
22. Keenan A. G., Siegmund R.F. Thermal decomposition of ammonium perchlorate// Q. Rev. Chem. Soc. 1969. V. 23. P. 430-452.
23. Lascelles K, Morgan L.G., Nicholls D., Beyersmann D. Nickel Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH, Weinheim, 2005. doi:10.1002/14356007.a17_235.pub.
24. Петров В.Г., Александров В.А., Шумилова М.А.Термогравиметрическое исследование разложение гексагидрата

- нитрата кобальта//Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т 16, №1. С.152-154.
25. Давыдов Е.Я., Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Похолок Т.В. Ион-радикальный механизм взаимодействия полимеров с диоксидом азота//Высокомолекулярные соединения. 2006. Серия А, т 48, № 4. С. 599-607.
26. Тамплон В.В. Влияние отошающих добавок на спекание и пиролиз углей различных петрографических типов //Химия твердого топлива. 1982. № 2. С. 40-42.
27. Zhou B, Hermans S., Somorjai G.A. Nanotechnology in Catalysis. NY: Plenum Publisher. 2004. Т. 1. p.584.
28. Kotz J., Treichel P., Townsend J. Chemistry and Chemical Reactivity, Enhanced Edition. P.1298.
29. Ковалев Р. Ю., Никитин А. П. Термическая обработка электродных каменноугольных пеков и смесей на их основе// Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2025. № 1(51). С. 63-71.

Об авторах:

КОВАЛЕВ Родион Юрьевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, Кемеровская область, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru, ORCID: 0009-0001-7776-7440, SPIN-код: 8244-8479, РИНЦ AuthorID: 802341.

НИКИТИН Андрей Павлович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, Кемеровская область, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18). E-mail: nikitinandrey@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-2187-2281, SPIN-код: 2980-7637, РИНЦ AuthorID: 113850.

EFFECT OF CHEMICAL MODIFICATION OF COAL SHIELD ON COKE PROPERTIES

R.Yu. Kovalev, A. P. Nikitin

The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of SB RAS, Kemerovo

This article presents the results of experiments on the effect of various additives in the coal charge on the yield of coke and its strength characteristics. The initial coals used were GZh, Zh, and K grades. The effect of adding inorganic materials to the coal charge on the yield and strength of coke was evaluated. It was shown that adding high-melting pitch and mixtures based on it to the coal charge increases the yield of coke and improves the dropping index.

Keywords: *coal, coking, coke yield, coke, coking charge, coke dumping index.*

Дата поступления в редакцию: 27.01.2026.

Дата принятия в печать: 06.02.2026.

УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ В ИЗУЧЕНИИ ОБРАЗЦОВ ПОДОРОЖНИКА БОЛЬШОГО

А.А. Малинина, М.Г. Виноградова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь

В работе представлены результаты УФ-спектроскопического анализа листьев подорожника большого, собранных в зонах с разной степенью антропогенного воздействия на территории Калининского муниципального округа. Методом УФ-спектроскопии изучены водные и спиртовые экстракты растительного сырья, идентифицированы основные группы фенольных соединений. Установлено, что образцы из промышленных и придорожных зон демонстрируют повышенное поглощение в области 250-300 нм, что свидетельствует о наличии ароматических углеводов и изменении фенольного профиля. Наиболее близким к фоновому образцу оказался подорожник из лесного фитоценоза, однако в нем отмечено повышенное содержание флавоноидов, характерное для естественных стрессовых условий.

Ключевые слова: *УФ-спектроскопия, фенольные соединения, флавоноиды, лекарственные растения, биоиндикаторы.*

Подорожник большой (*Plantago major* L.) традиционно используется в медицине благодаря обширному спектру биологически активных соединений, среди которых особое значение имеют фенольные соединения, включая флавоноиды, фенольные кислоты и ауроны. В условиях усиливающегося антропогенного воздействия на окружающую среду актуальной задачей становится контроль качества растительного сырья, в частности, оценка его химического состава и степени загрязнения.

Цель данной работы изучить химический состав листьев подорожника большого, произрастающего в зонах с различной антропогенной нагрузкой.

Объектом исследования служили листья подорожника большого, собранные в августе 2024 года в четырех местах Калининского муниципального округа: 27-й километр Тургиновского шоссе; лесной фитоценоз д. Езвино; пилорама д. Езвино; д. Рязанова АО «Птицефабрика Верхневолжская». В качестве фоновой образцы была выбрана аптечная форма листьев подорожника [1].

УФ-спектроскопия является одним из наиболее доступных и информативных методов анализа соединений в растительных экстрактах. Метод основан на регистрации электронных переходов в хромофорных

системах молекул, что позволяет идентифицировать отдельные классы соединений по характерным полосам поглощения.

Высушенные листья подорожника большого измельчили и из навесок (0,1 г) приготовили водные и спиртовые экстракты. Экстракцию проводили в течении 24 часов при 35°C с последующим центрифугированием (12000 об/мин) в течении 20 минут. Регистрация спектров проводилась на УФ-спектрометре фирмы «ThermoScientific» «EvolutionArrayUV-VIS» кафедры физической химии Тверского государственного университета в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя в 0,1 см в диапазоне 200-1100 нм.

На рисунках 1 и 2 представлены соответственно УФ-спектры, снятые для всех водных и спиртовых экстрактов. На оси абсцисс указана длина волны (нм), а на оси ординат – оптическая плотность.

УФ-спектры всех исследованных экстрактов показали наличие характерных полос поглощения, соответствующих фенольным соединениям. Во всех водных экстрактах наблюдался выраженный максимум при длине волны $\lambda_{\max} \approx 325$ нм, а также пик с переменной интенсивностью при $\lambda_{\max} \approx 285$ нм (рис. 1).

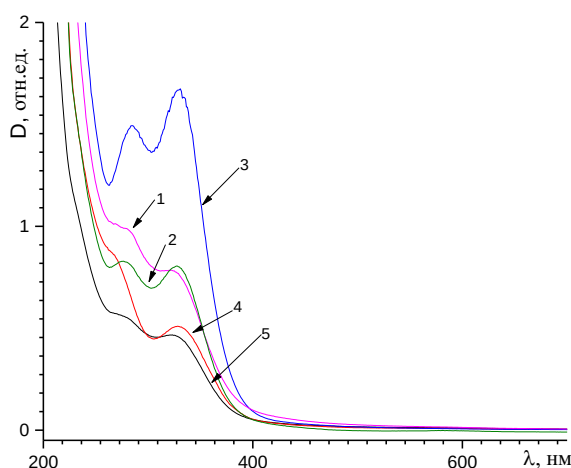


Рис. 1. УФ-спектры водных экстрактов листьев подорожника большого: 1 – фоновый образец; 2 – пилорама д. Езвино; 3 – 27-й километр Тургиновского шоссе; 4 – лесной фитоценоз д. Езвино; 5 – д. Рязаново АО «Птицефабрика Верхневолжская»

В спиртовых экстрактах зарегистрировали дополнительные пики, которые не относятся к фенольным соединениям, в областях ~420 нм и

~660 нм, что указывает на присутствие хлорофилла в листьях образцов (рис. 2).

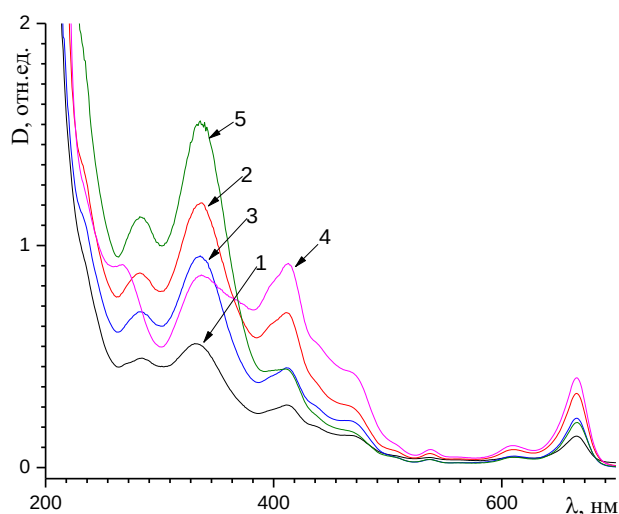


Рис. 2. УФ-спектры спиртовых экстрактов листьев подорожника большого: 1 – фоновый образец; 2 – д. Рязаново АО «Птицефабрика Верхневолжская»; 3 – пилорама д. Езвино; 4 – лесной фитоценоз д. Езвино; 5 – 27-й километр Тургиновского шоссе

Во всех исследованных образцах, как в водных, так и в спиртовых экстрактах, регистрируется полоса поглощения с максимумом в интервале 270–290 нм. Данная полоса является общей для всех образцов, что позволяет отнести её к постоянным компонентам химического состава подорожника большого. По положению максимума и форме полосы можно предположить, что поглощение в этой области обусловлено наличием фенольных кислот, в частности, кофейной и хлорогеновой, а также простых фенольных соединений.

Наиболее интенсивное поглощение в этой области наблюдается у образцов, собранных в зонах с высокой антропогенной нагрузкой: на 27-м километре Тургиновского шоссе, на пилораме в д. Езвино и в д. Рязаново у АО «Птицефабрика Верхневолжская». Усиление интенсивности полосы 270–290 нм в данных образцах по сравнению с фоновым и лесным образцами может свидетельствовать о накоплении дополнительных ароматических структур, поступающих в растение с выхлопными газами и промышленными выбросами.

В спектрах всех водных экстрактов присутствует широкая полоса поглощения с максимумом около 325 нм. В спиртовых экстрактах эта

полоса смещена в более длинноволновую область (330–360 нм) и обладает лучшей разрешенностью. Данная область поглощения характерна для флавоноидных соединений, которые являются одними из основных биологически активных веществ подорожника большого.

Фоновый (аптечный) образец демонстрирует широкую полосу в области 320–355 нм без чётко выраженного пика, что отражает содержание разнообразных флавоноидных гликозидов, свойственное стандартизированному сырью.

Наиболее выраженные и узкие пики в области 340 нм зафиксированы у образца, собранного в лесном фитоценозе д. Езвино. Это указывает на повышенное содержание флавоноидов в листьях подорожника, произрастающего в естественных условиях. Поскольку данный участок характеризуется минимальной техногенной нагрузкой, усиление флавоноидного сигнала, вероятно, связано с естественными стрессовыми факторами среды (например, конкуренция с другими растениями, воздействие фитопатогенов), активирующими защитные механизмы растения, одним из которых является усиленный биосинтез полифенольных соединений.

В образцах из зон с высокой антропогенной нагрузкой (шоссе, пилорама, птицефабрика) полоса флавоноидов менее выражена по сравнению с лесным образцом, что может быть следствием угнетения биосинтетических процессов под действием токсикантов.

В спиртовых экстрактах всех образцов регистрируются дополнительные полосы поглощения в области 420 нм и 660 нм. Данные полосы отсутствуют в водных экстрактах, что подтверждает их принадлежность к хлорофиллу — зелёному пигменту, эффективно экстрагируемому только органическими растворителями. Эти полосы не несут информации о фенольном составе растения, однако их присутствие позволяет контролировать полноту экстракции и оценивать качество приготовленных спиртовых извлечений. Интенсивность полос хлорофилла варьирует между образцами, что может отражать различия в физиологическом состоянии растений.

Сравнение спектров образцов между собой позволяет выделить следующие закономерности:

1. Фоновый образец характеризуется широкими, сглаженными полосами поглощения без резких пиков.

2. Образец из лесного фитоценоза наиболее близок к фоновому по набору полос, однако демонстрирует более выраженное и узкое поглощение в области 340 нм, что интерпретируется как естественное повышение содержания флавоноидов в ответ на факторы природной среды.

3. Образцы из зон с высокой антропогенной нагрузкой (шоссе, пилорама, птицефабрика) объединены общим признаком — усилением поглощения в коротковолновой УФ-области (250–300 нм). Поскольку данный эффект отсутствует у фонового и лесного образцов, он может служить спектральным маркером техногенного загрязнения растительного сырья. Наиболее ярко это явление выражено у образца с 27-го километра Тургиновского шоссе, что согласуется с максимальным уровнем транспортной нагрузки в месте сбора.

Сравнение водных и спиртовых экстрактов оказало, что спирт более эффективно экстрагирует флавоноиды, а также дают более ясную спектральную картину. Водные экстракты дают более общую картину, отражающую совокупность гидрофильных фенольных соединений (табл. 1).

Таблица 1.

Соотнесение полос поглощения в УФ-спектрах экстрактов листьев подорожника большого

Длина волны, нм	Тип экстракта	Идентифицированные вещества и группы соединений
~238	Водный, спиртовой	Простые фенолы, фенольные кислоты
~325	Водный	Флавоноиды (общая полоса)
~330-360	Спиртовой	Флавоноиды
~250-300	Водный, спиртовой	Примеси ароматических углеводов
~270-285	Спиртовой	Фенольные кислоты (кофейная, хлорогеновая)
~340 (узкий пик)	Спиртовой	Флавоноиды
~420	Спиртовой	Хлорофилл
~660	Спиртовой	Хлорофилл

Проведенное исследование показало эффективность метода УФ-спектроскопии как быстрого и надежного метода для предварительной оценки состава и выявления признаков антропогенного загрязнения в лекарственном растительном сырье [2-4].

Установлено, что химический профиль подорожника большого значительно изменяется под влиянием антропогенных факторов. Растения из промышленных и транспортных зон накапливают соединения, проявляющиеся в УФ-спектре дополнительными или усиленными полосами поглощения, что может служить спектральным маркером загрязнения. Подорожник, произрастающий в лесном фитоценозе, обладает фенольным профилем, наиболее соответствующим

стандартизированному сырью, но с повышенным содержанием флавоноидов, характерным для естественных условий.

Полученные данные расширяют возможности использования *Plantago major* L. в качестве биоиндикатора состояния окружающей среды, а УФ-спектроскопию – в качестве инструмента контроля качества и безопасности растительного сырья.

Список литературы

1. Малинина, А.А. Растровый электронный микроанализ в изучении образцов подорожника большого. / А.А. Малинина, М.Г. Виноградова, А.И. Иванова // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. – 2025. – №2. – С. 7 – 12. и Виноградова, М.Г. и Иванова, А.И.
2. Виноградова, М.Г. УФ-спектральный анализ сырья ландыша майского / М.Г. Виноградова // Вестник ТвГУ: Строительство. Электротехника и химические технологии. – 2021. – №2. – С. 95 – 102.
3. Оленников, Д.Н. Подорожник большой (*Plantago major* L.). Химический состав и применение / Д.Н. Оленников, А.В. Samuelsen, Л.М. Танхаева // Химия растительного сырья. – 2007. – №2. – С. 37-50.
4. Гончарова, Т.А. Энциклопедия лекарственных растений: Т.1. / Т.А. Гончарова. – М.: Изд. Дом МСП, 1997. – 559 с.

Об авторах:

МАЛИНИНА Алина Александровна – магистр 1-го года обучения кафедры физической химии ТвГУ (170547, Россия, Тверская область, Калининский муниципальный округ, д. Езвино, д. 7, кв. 7). E-mail: malininaalina25@gmail.com.

ВИНОГРАДОВА Марина Геннадьевна – д.х.н., профессор кафедры физической химии ТвГУ (170021, Россия, Тверская область, г. Тверь, ул. Прошина, д. 5, кв. 56). E-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru, SPIN-код: 2688-9192, РИНЦ AuthorID: 149251.

UV SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF PLANTAIN SAMPLES

A.A. Malinina, M.G. Vinogradova

Tver State University, Tver

The paper presents the results of UV spectroscopic analysis of large plantain leaves collected in areas with varying degrees of anthropogenic impact on the territory of the Kalininsky Municipal District. Water and alcohol extracts of plant raw materials have been studied by UV spectroscopy, and the main groups of phenolic compounds have been identified. It was found that samples from industrial and roadside areas show increased absorption in the range of 250-300 nm, which indicates the presence of aromatic hydrocarbons and a change in the phenolic profile. The plantain from the forest phytocenosis turned out to be the closest to the background sample, however, it showed an increased content of flavonoids, characteristic of natural stressful conditions.

Keywords: *UV spectroscopy, phenolic compounds, flavonoids, medicinal plants, bioindicators.*

Дата поступления в редакцию: 09.03.2026.

Дата принятия в печать: 13.03.2026.

УДК: 535.34;535.372;620.3
DOI: 10.26456/vtchem2026.2.5

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОДЕГРАДАЦИИ СВОБОДНОГО ХЛОРИНА Е6 И В СОСТАВЕ ГИБРИДНОЙ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩЕЙ НАНОСИСТЕМЫ

П.Ю. Морозова, С.В. Валуева

НИИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, Санкт-Петербург

Методами УФ/видимой спектроскопии и люминесценции проведены сравнительные исследования фотодегradации свободного хлорина е6 и в составе гибридной селенсодержащей наносистемы на основе амфифильной молекулярной щетки. Установлено влияние длительности облучения на оптическую плотность и интенсивность люминесценции свободного и связанного хлорина е6. На основании спектральных данных для свободного и связанного хлорина е6 рассчитаны значения констант фотодегradации и времена полужизни. Для связанного хлорина Е6 до и после облучения определены значения ширины запрещенной зоны и диаметра наночастиц селена.

Ключевые слова: селенсодержащая наносистема, хлорин Е6, фотодегradация, наночастица, наноструктура, ширина запрещенной зоны.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой перспективный и минимально инвазивный подход к лечению как доброкачественных, так и злокачественных опухолей. В отличие от радиотерапии и хирургии, ФДТ допускает многократное повторение процедуры на одном и том же участке, что является ее существенным преимуществом [1-3]. Механизм действия ФДТ основан на селективном накоплении фотосенсибилизатора (ФС) в опухолевой ткани после его введения [4]. При облучении ФС поглощает световую энергию, запуская образование активных форм кислорода, которые целенаправленно уничтожают раковые клетки [1-3]. В России для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных опухолей (кожи, полости рта, гортани, желудка, бронхов, пищевода, вульвы и других) применяются фотосенсибилизаторы (ФС) второго поколения на основе хлорина Е6. Однако представители ФС хлоринового ряда, например, Радахлорин® (используемый в данной работе) страдают от низкой фотостабильности, деградируя под воздействием света [5]. Дегradация ФС под действием света в растворах приводит к ухудшению их оптических свойств, в частности, к уменьшению начального поглощения и интенсивности флуоресценции [6,7].

© Морозова П.Ю., Осипенко А.А.,
Краснопеева Е.Л., Валуева С.В.,
2026

Для решения этой проблемы и повышения эффективности ФДТ, в данной работе в качестве загружаемого агента использовались гидрофобные наночастицы (НЧ) селена (Se^0). НЧ селена обладают уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми, каталитическими и биомедицинскими свойствами, включая выраженную противоопухолевую активность [8]. В отличие от органических флуоресцентных соединений, наноконпозиты селена биосовместимы, биоразлагаемы и фотостабильны, что делает их перспективными для биомедицинских применений [9]. Для дальнейшего улучшения и стабилизации НЧ селена, а также для изучения их оптических свойств, особый интерес представляют амфифильные молекулярные щетки, наличие которых в наносистеме может улучшить ее оптические характеристики. В данной работе в качестве такой щетки использовалась биосовместимая амфифильная молекулярная щетка с целлюлозной основой и боковыми цепями полиметакриловой кислоты. Эта щетка обладает амфифильными свойствами, способна инкорпорировать лекарственные препараты и может быть использована для создания оболочек нано- и микрокапсул для адресной доставки.

Настоящее исследование было направлено на изучение влияния структуры наносистемы на фотодеградацию хлорина Е6. Для этого было проведено сравнение спектральных характеристик свободного хлорина е6 ($\text{ФС}_{\text{своб}}$) и связанного (в составе трехкомпонентной селенсодержащей наносистемы) ($\text{ФС}_{\text{связ}}$). Фотодеградация оценивалась путем мониторинга изменений в спектрах поглощения и флуоресценции. Экспериментальная установка включала в себя специализированное осветительное устройство со светодиодом (СИД) (Рис. 1).

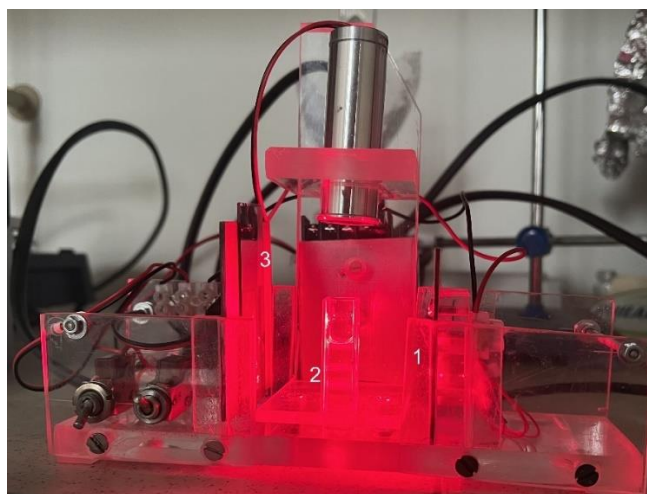


Рис. 1. Фотография СИД для облучения растворов: 1 — светодиодная матрица, составленная из 3 светодиодов марки BL-L522URC (длина волны 660 нм и общей мощностью 1.5 Вт), 2 — кварцевая кювета с раствором, 3 — алюминиевое зеркало

Материалы и методы

Синтез селенсодержащей наносистемы ($\Phi C_{\text{связ}}$) проходил в две стадии.

Стадия 1: В реакционную колбу поместили 5 мл раствора полимерного стабилизатора (ПС) (0.2 масс.%), 3 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора селенистой кислоты (1.64 мг/мл). После 10 мин перемешивания добавили 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (4.47 мг/мл). Общий объем составил 10 мл. Концентрации: $\text{Se}^0 = 0.01$ масс.%, $\text{ПС} = 0.1$ масс.%, т.е. $v = c_{\text{Se}}/c_{\text{ПС}} = 0.1$.

Стадия 2: Через сутки в полученный раствор добавили раствор Радахлорина[®] (0.35%) в соотношении 2.0 мкл на 2.0 мл системы. Выдерживали еще сутки. Конечная концентрация Радахлорина[®] составила 3.5×10^{-3} мг/мл.

Спектральные характеристики образцов

Для изучения оптической плотности $\Phi C_{\text{связ}}$ и $\Phi C_{\text{своб}}$ во времени, проводились измерения спектров поглощения. Оптическая плотность (D) регистрировалась в диапазоне 220-800 нм при комнатной температуре в кварцевых кюветах размерами 1×1 см с использованием спектрофотометра MasyLab UV-1800 CSPC (Китай). Погрешность измерений не превышала 2%.

Дополнительно исследовались люминесцентные свойства образцов. Спектры люминесценции получали на спектрофлуориметре Shimadzu RF 6000 (Япония) в диапазоне 200-900 нм, с шириной щели 3×3 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см.

Исследование фотодегradации

Фотокаталитическая активность синтезированной наносистемы исследовалась под воздействием ультрафиолетового излучения. Образцы объемом 3 мл последовательно подвергались облучению на специальном устройстве (см. Рис. 1) при длине волны 660 нм в течение заданных временных интервалов. После каждого интервала облученный раствор заменялся свежим для продолжения эксперимента. Изменения в образцах анализировались с помощью УФ-спектроскопии и люминесценции.

Результаты и обсуждения

На рисунке 2 представлены зависимости величины оптической плотности от длины волны для $\Phi C_{\text{своб}}$ (a, b) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (b, c) при облучении растворов на длине волны $\lambda_{\text{возб}} = 660$ нм (1.5 Вт) на разных временах воздействия. Отмечается значительное изменение величины оптической плотности и формы кривой в области полосы Core ($\lambda = 350-430$ нм), что

связано со встраиванием НЧ селена в случае $\Phi C_{\text{связ}}$ [10]. В спектрах $\Phi C_{\text{своб}}$ зафиксировано существенное уменьшение амплитуды полосы Соре. Аналогичная тенденция к снижению амплитуды в области полосы Соре прослеживается также и для $\Phi C_{\text{связ}}$.

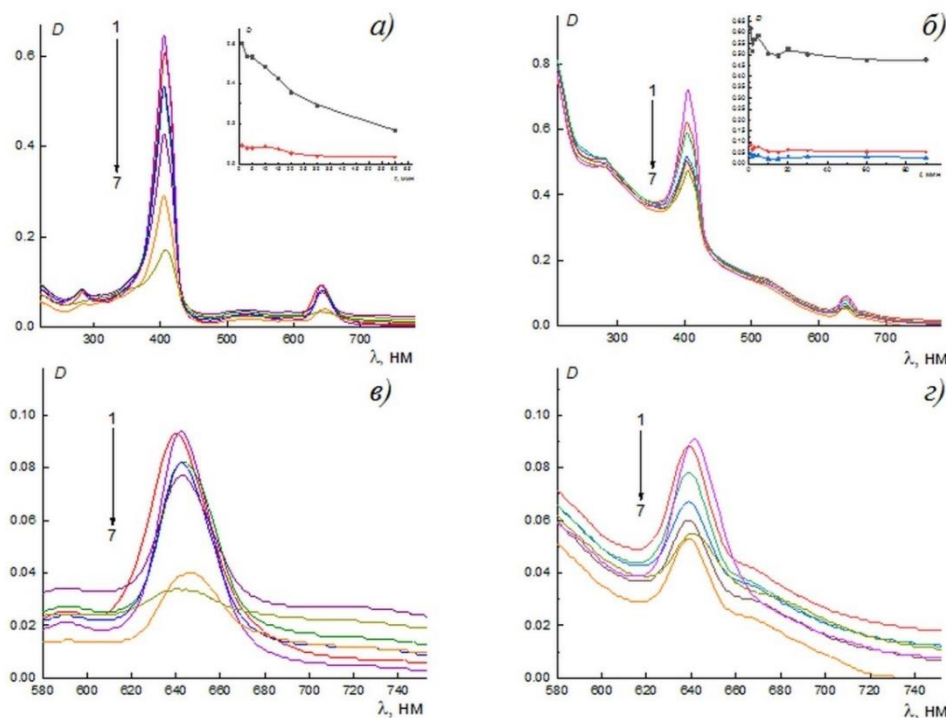


Рис.2. Фотодеградация (зависимость величины оптической плотности от длины волны) $\Phi C_{\text{своб}}$ (а, в) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (б, з) при облучении растворов на длине волны $\lambda_{\text{возб}} = 660$ нм (мощность 1,5 Вт). Время возбуждения линии: сиреневая (1) – 0 сек., красная (2) – 1 мин., зеленая (3) – 3 мин., синяя (4) – 5 мин., пурпурная (5) – 15 мин., оранжевая (6) – 30 мин., салаточая (7) – 60 мин. Вставка: зависимость величины оптической плотности при $\lambda = 405$ (черная кривая 1), 640 (красная кривая 2), 668 (синяя кривая 3) нм от времени облучения на длине волны $\lambda_{\text{возб}} = 660$ нм (мощность 1.5 Вт) для $\Phi C_{\text{своб}}$ (а) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (б)

Спектральный анализ в Q-области (620-700 нм) выявил значительные различия в поведении $\Phi C_{\text{своб}}$ (в) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (з) при облучении. В то время как оптическая плотность $\Phi C_{\text{своб}}$ непрерывно уменьшается с увеличением времени воздействия, $\Phi C_{\text{связ}}$ демонстрирует более сложную картину: для $\Phi C_{\text{связ}}$ резкое снижение оптической плотности после 15 минут облучения сопровождается формированием «площадки» с «красным» сдвигом в диапазоне 660-670 нм. На вставках на рисунке 2 а

и б проиллюстрирована динамика изменения оптической плотности (D) в зависимости от времени облучения для образцов ФС_{своб} и ФС_{связ}. При длине волны $\lambda = 350-430$ нм, для ФС_{своб} зафиксировано снижение значений D почти в три раза, тогда как для ФС_{связ} существенных изменений величины D не отмечено. В отличие от ФС_{своб}, ФС_{связ} не демонстрирует полной фотодегradации в течение всего экспериментального периода. Данное различие может быть объяснено стабилизирующим эффектом НЧ селена порфиринового кольца Радахлорина®.

На основе спектрофотометрических данных, полученных для ФС_{связ}, была вычислена ширина запрещенной зоны (E_g). E_g – это критическая энергия, необходимая для перемещения электрона из валентной зоны в зону проводимости в полупроводниковых материалах. Расчет проводился в области края полосы поглощения с использованием формулы $Dh\nu = (h\nu - E_g)^n$, где D – оптическая плотность, h – постоянная Планка, ν – частота фотонов, а n – параметр, характеризующий тип электронного перехода ($n = 1/2$) [11]. На основании полученных зависимостей и уравнения $E_g = E_0 + \frac{2\pi h^2}{\mu d^2} = \text{const}/d^2$ были рассчитаны значения E_g и диаметра НЧ (d) селена, приведенные в таблице 1, для ФС_{связ} до и после облучения.

Таблица 1.

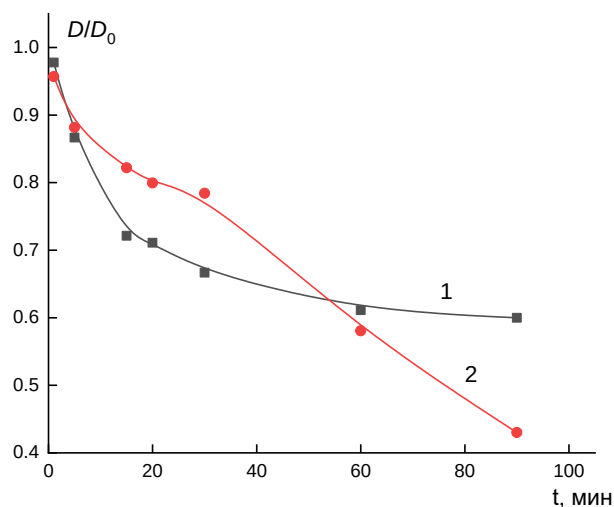
Расчетные значения параметров ФС_{связ}

ФС _{связ}	E_g , эВ	d , нм
до облучения	4.96 ± 0.25	5.49
при облучении от 1-60 мин	4.97 ± 0.25	5.48

Примечание. Представлены усредненные значения параметров.

Анализ представленных в таблице значений показывает, что параметры E_g и d остаются неизменными вне зависимости от продолжительности облучения. Это наблюдение позволяет предположить эффективную экранировку селенового ядра полимерным стабилизатором, что указывает на отсутствие влияния фотодегradации на внутреннюю структуру ФС_{связ}.

Результаты исследований полученных образцов на фотокаталитическую активность представлены на рисунке (Рис. 3) в виде соответствующих кинетических кривых.

Рис.3. Кинетическая кривая фотодегradации $\Phi C_{\text{своб}}$ (1) и $\Phi C_{\text{связ}}$ (2)

На основе анализа рисунка 3 определено, что фотодегradация $\Phi C_{\text{своб}}$ в течение всего эксперимента удовлетворительно описывается уравнением псевдопервого порядка ($R^2 > 0.99$): кинетика фотокаталитического процесса может быть аппроксимирована уравнением $\ln(D/D_0) = -kt$, где D_0 – величина начальной оптической плотности, D – величина оптической плотности наносистемы в момент времени t , k – константа скорости реакции. В соответствии с этим, значение $t_{1/2}$, характеризующее время полужизни, рассчитывается по формуле $t_{1/2} = \ln(2)/k$ [12]. Анализ зависимости $\ln(D/D_0)$ от времени для $\Phi C_{\text{связ}}$ выявил нелинейный характер дегradации. Первоначальный быстрый спад оптической плотности (15-20 минут) сменяется плато, не достигающим нулевого значения. Ввиду этого, для расчета кинетических параметров (k и $t_{1/2}$) $\Phi C_{\text{связ}}$ использовался только начальный линейный участок (0-15 минут), соответствующий кинетике первого порядка.

Расчетные значения константы скорости реакции и времени полужизни для $\Phi C_{\text{своб}}$ и $\Phi C_{\text{связ}}$, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Расчетные значения константы скорости фотодегradации (k) и времени полужизни ($t_{1/2}$)

Название	$k_{\text{deg}}, \text{с}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{мин}$
$\Phi C_{\text{своб}}$	$(0.45 \pm 0.02) \times 10^{-3}$	26
$\Phi C_{\text{связ}}$	$(0.65 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	18

Примечание. Представлены усредненные значения параметров.

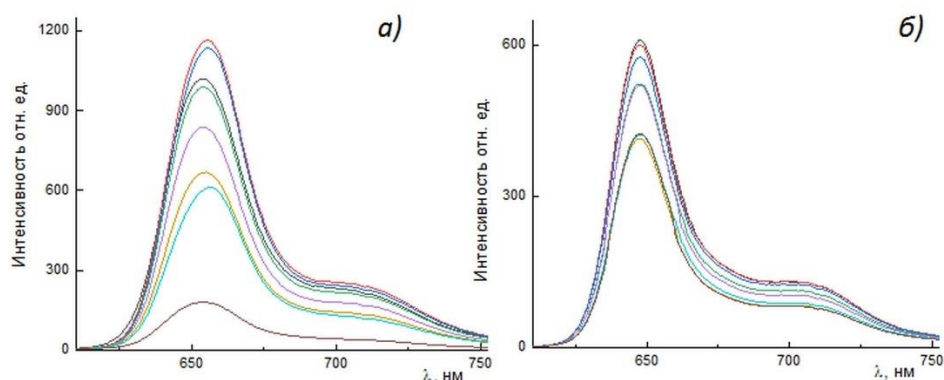


Рис.4. Спектры люминесценции $\text{ФС}_{\text{своб}}$ (а) и $\text{ФС}_{\text{связ}}$ (б) после облучения растворов на длине волны $\lambda = 660$ нм (мощность 1.5 Вт). Время облучения линии: черная (1) – 0 сек., красная (2) – 1 мин., синяя (3) – 3 мин., зеленая (4) – 10 мин., пурпурная (5) – 15 мин., салатная (6) – 20 мин., голубая (7) – 30 мин, коричневая (8) – 60 мин

Сравнение спектров люминесценции образцов $\text{ФС}_{\text{своб}}$ и $\text{ФС}_{\text{связ}}$ (рисунок 4), измеренных при возбуждении 405 нм, показало: оба образца демонстрируют хорошо выраженные полосы люминесценции, которые сохраняют свою форму независимо от времени облучения. Однако, интенсивность эмиссии $\text{ФС}_{\text{связ}}$ заметно ниже, чем у $\text{ФС}_{\text{своб}}$ на протяжении всего времени эксперимента. Также было отмечено смещение максимума полосы люминесценции $\text{ФС}_{\text{связ}}$ по сравнению с $\text{ФС}_{\text{своб}}$ в сторону более коротких длин волн (с 655 нм до 647 нм).

Заключение

Сравнительные исследования фотодегradации свободного и связанного Радахлорина[®] (последний входил в состав тройной селенсодержащей наносистемы), проведенные методами УФ/видимой спектроскопии и люминесценции, показали влияние длительности облучения (длина волны – 660 нм) на оптическую плотность и интенсивность люминесценции свободного и связанного Радахлорина[®], а также на темпы изменения этих величин в зависимости от природы фотосенсибилизатора. Анализ данных УФ/видимой спектроскопии $\text{ФС}_{\text{связ}}$ (до и после облучения) позволил определить значения энергии запрещенной зоны и диаметра наночастиц селена. Рассчитанные значения демонстрируют отсутствие статистически значимых изменений этих параметров после облучения, что может свидетельствовать об

эффективной защитной функции полимерного стабилизатора, экранирующего селеновое ядро.

Список литературы

1. Brown S. B., Brown E. A., Walker I. The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment // *The Lancet Oncology*. 2004. Vol. 5. No. 8. P. 497–508.
2. Correia J. H., Rodrigues J. A., Pimenta S., Dong T., Yang Zh. Photodynamic therapy review: Principles, photosensitizers, applications, and future directions // *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13. No. 9. P. 1332.
3. Jiang W., Liang M., Lei Q., Li G., Wu S. The current status of photodynamic therapy in cancer treatment // *Cancers (Basel)*. 2023. Vol. 15. No. 3. P. 585.
4. Aebischer D., Czech S., Dynarowicz K., Misiołek M., Komosińska-Vashev K., Kawczyk-Krupka A., Bartusik-Aebischer D. Photodynamic therapy: Past, current, and future // *International Journal of Molecular Sciences*. 2024. Vol. 25. No. 20. P. 11325.
5. Dadeko A. V., Lilge L., Kaspler P., Murav'eva T. D., Starodubtcev A. M., Kiselev V. M., Zarubaev V. V., Ponomarev G. V. Photophysical properties and *in vitro* photocytotoxicity of disodium salt 2.4-di(alpha-methoxyethyl)-deuteroporphyrin-IX (Dimegine) // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. 2019. Vol. 25. P. 35–42.
6. Shojaeian Sh., Asnaashari M., Heidari A., Sadeghi M., Mechrabinia P. Effect of photodynamic therapy with two different photosensitizers on the viability of human dental pulp stem cells // *Journal of Lasers in Medical Sciences*. 2024. Vol. 15. P. e70.
7. Phasupan P., Le T. D., Nguyen L. Th. Assessing the photodynamic efficacy of different photosensitizer-light treatments against foodborne bacteria based on the number of absorbed photons // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2021. Vol. 221. P. 112249.
8. Sukhanova T. E., Valueva S. V., Vylegzhanina M. E., Kutin A. A., Derylo-Marczewska A. Morphology, Toxicity and Bioactivity of Selenium-containing Nanostructures based on Physiologically Active Polymer and Proteins // *Selenium: Dietary Sources, Properties and Role in Human Health* / ed. W. Morrison. New York : Nova Science Publishers, 2015. Ch. 6. ISBN 978-1-63483-690-6.
9. Валуева С. В., Боровикова Е. И., Краснопеева Е. Л., Меленевская Е. Ю., Якиманский А. В. Спектральные характеристики селенсодержащих гибридных нанокомплексов на основе фотодитазина и целлюлозного полимерного носителя // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2024. Т. 91. № 4. С. 519–525.

10. Valueva S. V., Borovikova L. N., Vylegzhanina M. E. Effect of a Polymer Stabilizer's Structure on the Spectral and Morphological Characteristics of Radachlorine in Selenium-Containing Nanosystems // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025. Vol. 99. No. 8. P. 1866–1875. DOI: 10.1134/S0036024425701274.
11. Valueva S. V., Borovikova L. N., Volkov A. Ya., Krasnopeeva E. L., Ivanov I. V., Yakimansky A. V. Synthesis and study of binary and ternary selenium-containing nanodispersions based on amphiphilic molecular brushes and Photoditazine // Russian Chemical Bulletin. 2025. Vol. 74. No. 8. P. 2449–2458. DOI: 10.1007/s11172-025-4725-0.
12. Sharoyko V. V., Mikolaichuk O. V., Shemchuk O. S. et al. Novel non-covalent conjugate based on graphene oxide and alkylating agent from 1,3,5-triazine class // Journal of Molecular Liquids. 2023. Vol. 372. P. 121203. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121203.

Об авторах:

МОРОЗОВА Полина Юрьевна – научный сотрудник, Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС (199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31, Россия). e-mail: Morozova_PYu@pnpi.nrcki.ru, ORCID: 0000-0003-3068-7838, SPIN-код: 4718-1531, РИНЦ AuthorID: 620570.

ВАЛУЕВА Светлана Валерьевна – кандидат физико-математических наук, руководитель лаборатории №13, старший научный сотрудник, Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС (199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31, Россия). e-mail: svalu67@mai.ru, ORCID: 0000-0001-9446-4233, SPIN-код: 2515-4840, РИНЦ AuthorID: 56067.

A COMPARATIVE STUDY OF PHOTODEGRADATION OF FREE CHLORIN E6 AND AS A COMPOSITION OF A HYBRID SELENIUM-CONTAINING NANOSYSTEM

P.Yu. Morozova, S.V. Valueva

Branch of the National Research Centre “Kurchatov Institute” – Petersburg Nuclear Physics Institute – Institute of Macromolecular Compounds, St. Petersburg

Comparative studies of the photodegradation of free chlorin E6 and chlorin E6 as part of a hybrid selenium-containing nanosystem based on an amphiphilic molecular brush were conducted using UV/visible spectroscopy and luminescence. The effect of irradiation duration on the optical density and

luminescence intensity of free and bound chlorin e6 was determined. Based on spectral data for free and bound chlorin E6, the photodegradation constants and half-lives were calculated. The band gap energy and the diameter of selenium nanoparticles were determined for bound chlorin E6 before and after irradiation.

Keywords: *selenium-containing nanosystem, chlorin E6, photodegradation, nanoparticle, nanostructure, band gap energy*

Дата поступления в редакцию: 02.02.2026.

Дата принятия в печать: 09.02.2026.

УДК: 577.1; 544.35

DOI: 10.26456/vtchem2026.2.6

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕТИНОЛА И ТОКОФЕРОЛА

Н.А. Наронова, Н.Н. Катаева, М.А. Печеркина, А.А. Бонер

ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»,
г. Екатеринбург

В работе проведено комплексное исследование коллоидно-химических, оптических и кислотно-основных свойств систем на основе жирорастворимых витаминов А (ретинол) и Е (токоферол) в водной (микрогетерогенной) и спиртовой (истинной) средах. Выявлен аномальный сдвиг кислотности водных эмульсий витамина Е ($\Delta pH = 0,24$) в кислую область, обусловленный депротонированием хроманового ядра. Методом сталагмометрии получены изотермы поверхностного натяжения; с использованием логарифмической регрессии Шишковского и уравнения Гиббса рассчитаны предельная адсорбция (Γ), поверхностная активность (G) и площадь одной молекулы в насыщенном поверхностном слое (S_0). Установлено, что токоферол обладает в 4 раза большей поверхностной активностью в спирте, формирует в 1,95 раза более кинетически устойчивую водную эмульсию, а одна молекула в насыщенном поверхностном слое занимает на 19% большую площадь поверхности ($8,30 \text{ нм}^2$), чем ретинол ($7,00 \text{ нм}^2$). Спектрофотометрически при длине волны $\lambda = 320 \text{ нм}$ изучена кинетика седиментационного расслоения эмульсий. Полученные результаты имеют прикладное значение для оптимизации технологии жидких лекарственных форм и наносомальных систем доставки нутрицевтиков.

Ключевые слова: ретинол, токоферол, поверхностное натяжение, предельная адсорбция, кинетическая устойчивость, водно-спиртовые системы.

В современной биофармации, пищевой химии и медицине жирорастворимые витамины А (ретинол) и Е (токоферол) рассматриваются как важнейшие эссенциальные микронутриенты. Ретинол играет ключевую роль в регуляции процессов клеточной дифференцировки, фоторецепции и иммунного ответа, в то время как токоферол выступает в качестве главного эндогенного антиоксиданта, защищающего липидные бислои клеточных мембран от перекисного окисления [1]. Общей технологической проблемой при создании

лекарственных форм, содержащих витамины А и Е, является экстремальная гидрофобность (липофильность) молекул, обуславливающая минимальную растворимость в воде [2, 3]. Для преодоления данного ограничения и повышения биодоступности на современном этапе развития систем доставки лекарств активно развиваются методы микро- и наноэмульгирования, а также создание водно-спиртовых мицеллярных растворов [4, 5].

Проектирование стабильных эмульсионных и везикулярных систем доставки гидрофобных нутрицевтиков невозможно без глубокого понимания их фундаментальных физико-химических свойств на межфазных границах раздела. Поведение липофильных молекул в дисперсных системах напрямую зависит от их молекулярной архитектуры: пространственного строения, площадь одной молекулы в насыщенном поверхностном слое, полярности и способности к электролитической диссоциации. Системные данные, сопоставляющие термодинамику адсорбции, кинетическую устойчивость и влияние на ионное равновесие растворителей для ретинола и токоферола в идентичных условиях, в литературе представлены фрагментарно [6, 7].

Цель исследования – проведение комплексного сравнительного физико-химического анализа поверхностно-активных, оптических и ионообменных свойств ретинола и токоферола в зависимости от природы растворителя (вода/изопропиловый спирт) и концентрации растворенного вещества для научного обоснования стабильности систем доставки.

Материал и методы

В качестве объектов исследования были взяты коммерческие образцы жирорастворимых витаминов высокой степени чистоты: витамин А (ретинола ацетат / ретинол, $M = 286,45$ г/моль, $\rho = 0,948$ г/см³), витамин Е (токоферол, $M = 430,71$ г/моль, $\rho = 0,950$ г/см³).

Растворы витаминов готовили на неводном изопропиловом спирте (изопропанол) квалификации «х.ч.» ($\rho = 0,785$ г/см³, $pH = 6,9$). Микрогетерогенные водные системы (эмульсии) готовили с использованием дистиллированной воды. Рабочие растворы и эмульсии витаминов А и Е готовили методом объемного разбавления в интервале фиксированных концентраций (объемных долей, %: 0,01 %, 0,02 %, 0,05 %, 0,10 %, 0,20 %). Водные эмульсии подвергали принудительному механическому перемешиванию в течение 10 минут при фиксированной скорости для достижения одинаковой начальной степени дисперсности фаз.

Величину pH определяли методом прямой потенциометрии с использованием цифрового pH -метра 150-МИ (Россия). Измерения

водородного показателя осуществляли при постоянной температуре ($T = 293\text{ K}$) для всей серии водных эмульсий и истинных спиртовых растворов в полном диапазоне исследуемых концентраций.

Измерение величины поверхностного натяжения растворов на границе раздела фаз «жидкость – воздух» осуществляли методом сталагмометрии. Прибор (сталагмометр СТ-1, Россия) предварительно калибровали по чистому растворителю (дистиллированная вода $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}\text{ Н/м}$, изопропиловый спирт $\sigma = 21,4 \cdot 10^{-3}\text{ Н/м}$).

Математическую обработку изотерм поверхностного натяжения ($\sigma = f(\ln C)$) проводили методом наименьших квадратов с использованием классической логарифмической регрессии Шишковского. Расчет предельной адсорбции (Γ), поверхностной активности (G), площади одной молекулы в насыщенном поверхностном слое (S_0) выполняли на основе термодинамического уравнения адсорбции Гиббса.

Исследование оптических свойств и агрегативной (кинетической) стабильности микрогетерогенных водных систем проводили на спектрофотометре «КФК-3-01» (ОАО «ЗОМЗ», Россия). Определение кинетики дестабилизации (седиментационного расслоения и коалесценции) осуществляли путем непрерывной регистрации величины светопропускания (T , %) систем во времени ($t = 0 - 600$ секунд) при постоянной длине волны $\lambda = 320\text{ нм}$ (ближний УФ-диапазон).

Все экспериментальные измерения (потенциометрия, сталагмометрия, спектрофотометрия) проводились в трехкратной повторности ($n = 3$). Статистический анализ и математическую обработку полученных массивов данных осуществляли методами линейного и нелинейного регрессионного анализа с использованием программного обеспечения MS Excel и OriginPro. Для оценки достоверности аппроксимации экспериментальных зависимостей рассчитывали коэффициент детерминации (R^2), выступающий мерой статистической надежности предложенных моделей. Доверительные интервалы для средних величин рассчитывали с использованием t -критерия Стьюдента для доверительной вероятности ($P = 0,95$). Различия между сопоставляемыми параметрами ретинола и токоферола (поверхностная активность, скорость расслоения) признаны статистически значимыми при уровне значимости ($p < 0,05$).

Результаты и обсуждение

На первоначальном этапе исследования были проанализированы значения рН в интервале концентраций от 0,01 % до 0,2 %. В спиртовых растворах значения рН колеблются в узком диапазоне от 6,37 до 6,88 ($\Delta\text{pH} = 0,51$) для витамина Е и от 6,92 до 7,16 ($\Delta\text{pH} = 0,24$) для витамина А при

увеличении концентрации, то есть оба витамина практически не влияют на собственное значение величины рН растворителя (рН изопропилового спирта = 6,9). В водных растворах витамина А с ростом концентрации величина рН плавно снижается от 7,58 до 7,18 ($\Delta\text{pH} = 0,86$), а в водных растворах витамина Е наблюдается наиболее выраженная динамика (рис. 1), то есть при минимальной концентрации 0,01 % система имеет слабощелочную среду рН = 8,11, которая при увеличении концентрации до 0,2 % резко смещается в слабокислую область рН = 5,87.

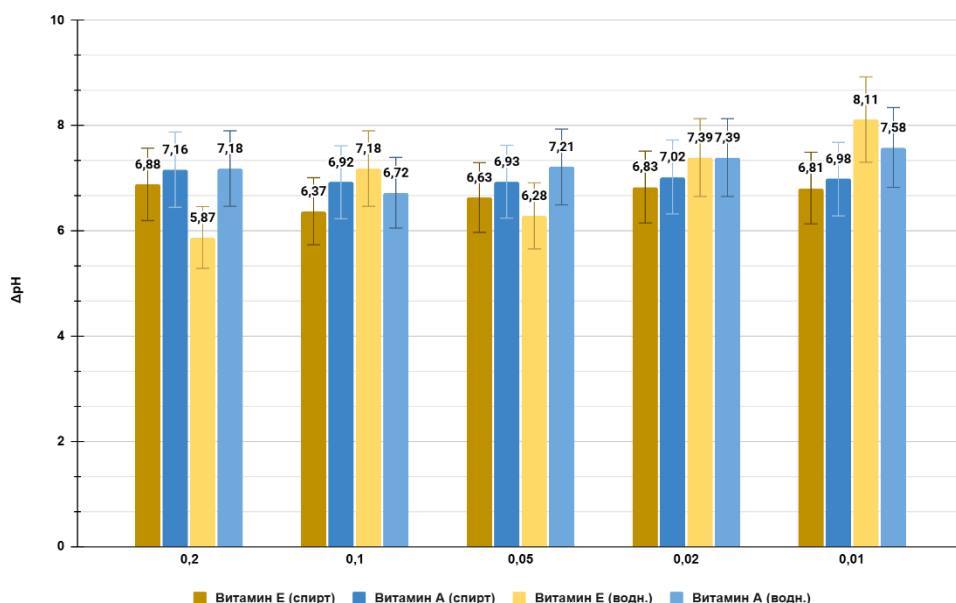


Рис. 1. Изменение величины рН водных и спиртовых растворов витаминов А и Е в зависимости от концентрации

Максимальный сдвиг кислотности водных систем витамина Е ($\Delta\text{pH} = 2,24$) указывает на химические превращения на границе раздела фаз «витамин – вода». При высоких концентрациях происходит высвобождение подвижного протона гидроксильной группы хроманового кольца (гетероциклическая химическая структура, состоящая из бензольного кольца, конденсированного с шестичленным кислородсодержащим гетероциклом) витамина Е, что приводит к закономерному закислению среды.

Витамины А (ретинол) и Е (токоферол) являются гидрофобными (жирорастворимыми) веществами, поэтому их поведение, растворимость и влияние на поверхностное натяжение кардинально различаются в воде и изопропиловом спирте (изопропанол). Если витамины А или Е принудительно распределить по поверхности воды (например, в виде монослоя), они будут действовать как слабые поверхностно-активные

вещества (ПАВ): гидрофильные группы (гидроксильная группа у ретинола и токоферола) ориентируются в воду, а массивные гидрофобные хвосты – в воздух. Молекулы витаминов А и Е хорошо удерживаются в объеме изопропанола за счет Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия с метильными группами спирта. Они не стремятся избыточно выталкиваться на поверхность (не проявляют выраженной поверхностной активности в этой среде). При растворении витаминов А и Е в изопропаноле поверхностное натяжение раствора остается практически неизменным или колеблется в районе значений чистого изопропилового спирта ($21 \cdot 10^{-3} - 23 \cdot 10^{-3}$ Н/м).

Согласно экспериментальным данным при растворении витаминов А и Е в изопропаноле поверхностное натяжение снижается по мере роста их концентрации (рис. 2). Витамин Е снижает поверхностное натяжение изопропанола сильнее, чем витамин А при всех изученных концентрациях. Минимальное значение поверхностного натяжения достигается при объемной доле (0,2%) и составляет $18,44 \cdot 10^{-3}$ Н/м для витамина Е и $19,18 \cdot 10^{-3}$ Н/м для витамина А.

Для растворов ПАВ зависимость поверхностного натяжения от концентрации описывается логарифмическим уравнением Шишковского: $\sigma = \sigma_0 - B \cdot \ln(1 + A \cdot C)$. Для малых концентраций 0,001% – 0,2% график идеально сглаживается классической логарифмической регрессией $\sigma = -a \cdot \ln C + b$.

- для витамина Е: $\sigma(E) = -0,486 \cdot \ln C + 17,68$ ($R^2 = 0,9974$), модель описывает данные с точностью 99,7%.
- для витамина А: $\sigma(A) = -0,580 \cdot \ln C + 18,43$ ($R^2 = 0,9610$), модель описывает данные с точностью 96,1%.

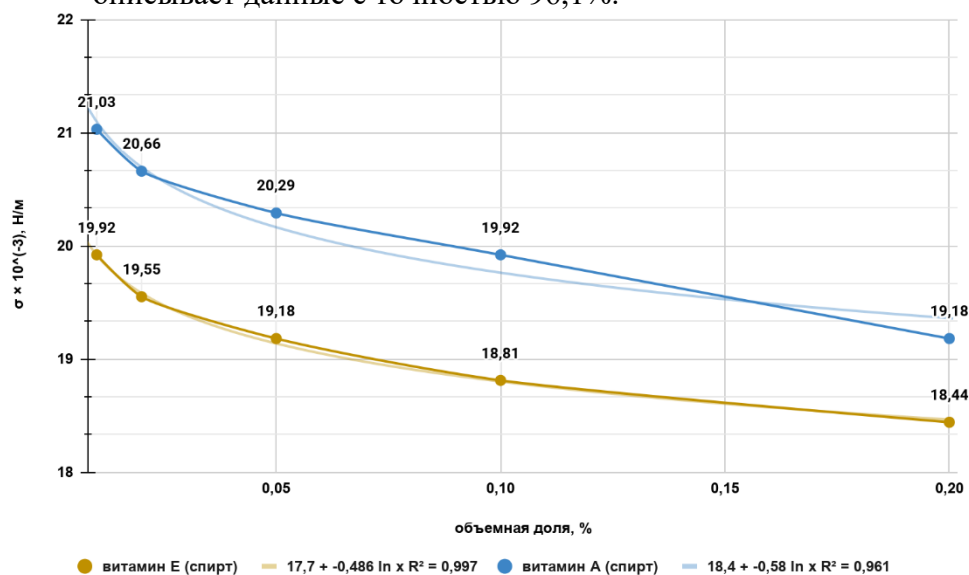


Рис. 2. Логарифмическая аппроксимация поверхностного натяжения

На основе экспериментальных данных полученных методом сталагмометрии рассчитали поверхностную активность (G) как первую производную по концентрации со знаком минус в пределе при $C \rightarrow 0$. Для витамина Е в среде изопропанола на начальном участке поверхностная активность ровно в 4,0 раза выше, чем у витамина А. Следовательно, молекулы токоферола (витамина Е) сильнее выталкиваются на поверхность раздела фаз «изопропанол – воздух», чем молекулы ретинола (витамина А). Используя уравнение адсорбции Гиббса для разбавленных растворов неионогенных веществ рассчитали изменение поверхностного натяжения, а затем зная величину предельной адсорбции, рассчитали площадь одной молекулы в насыщенном поверхностном слое (см. табл. 1). Молекула витамина Е занимает большую площадь на поверхности в 1,19 раза, чем молекула витамина А, что полностью согласуется с пространственным строением молекул: токоферол имеет громоздкое бензольное хромановое кольцо с тремя метильными группами, в то время как ретинол обладает более вытянутой и компактной алифатической сопряженной цепью.

Таблица 1.

Рассчитанные значения поверхностной активности, предельной адсорбции, площади молекулы в монослое

Название показателя	Обозначение, единицы измерения	Витамин Е	Витамин А
Поверхностная активность	G , Н/(м·%)	0,148	0,037
Предельная адсорбция Гиббса	Γ , моль/м ²	$2,00 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$
Площадь одной молекулы в насыщенном поверхностном слое	S_0 , нм ²	8,30	7,00

Выбор длины волны $\lambda = 320$ нм (ближний ультрафиолетовый диапазон) для исследования устойчивости водных эмульсий витаминов А и Е является научно обоснованным и базируется на двух ключевых факторах: спектральных характеристиках витаминов и законах светорассеяния гетерогенных систем. Витамин А (ретинол) имеет максимум поглощения в области 325 – 328 нм, что обусловлено сопряженной системой пяти двойных связей (π – π сопряжение). Витамин Е (токоферол) имеет максимум поглощения в области 292 – 298 нм (за

счет хроманового ядра), однако полоса поглощения достаточно широкая и захватывает область 320 нм. Изменение величины светопропускания (T , %) ГДС во времени при постоянной длине волны ($\lambda = 320$ нм) служит мерой кинетической (коагуляционной и седиментационной) устойчивости, а рост величины светопропускания со временем свидетельствует о процессах укрупнения частиц (коалесценции/коагуляции) или расслоении (седиментации) (см. рис. 3).

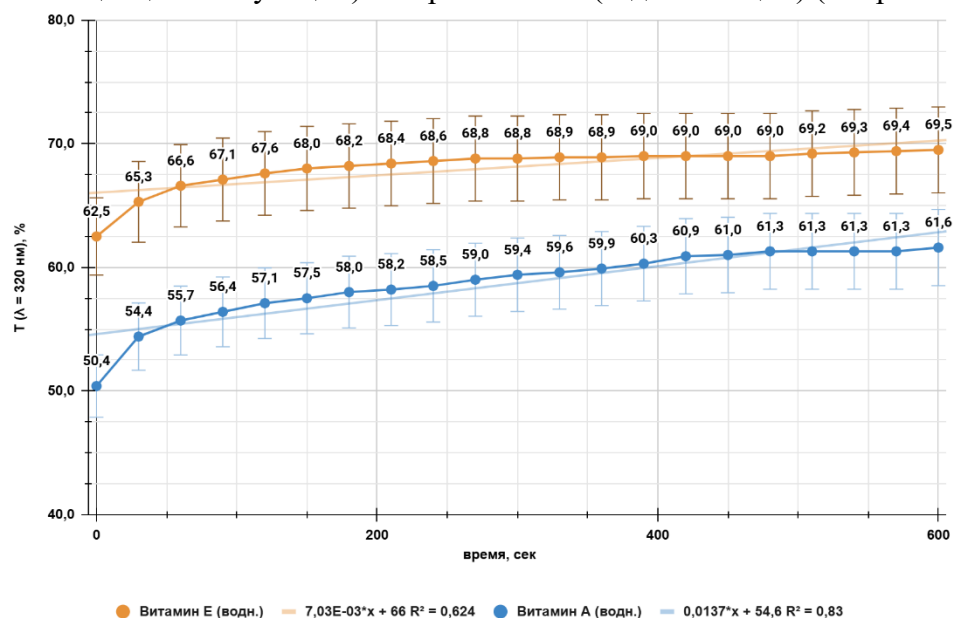


Рис. 3. Зависимость величины светопропускания ($\lambda = 320$ нм) водных растворов витаминов А и Е

Водная эмульсия витамина А имеет более низкое начальное значение величины светопропускания ($T = 50,4$ %), чем витамина Е ($T = 62,5$ %). Это указывает на то, что при одинаковых условиях перемешивания (10 минут) витамин А образует более высокодисперсную эмульсию, сильнее рассеивающую свет. Угловой коэффициент (скорость изменения светопропускания) для витамина А составляет $k_A = 0,0137\%/с$, а для витамина Е — $k_E = 0,00703\%/с$, таким образом скорость седиментационного расслоения эмульсии витамина А в 1,95 раза выше, чем у витамина Е. Эмульсия витамина Е выходит на плато (стабилизируется) значительно быстрее — начиная с 270 – 300 секунд, величина светопропускания практически не меняется в диапазоне 68,8 % – 69,5 %. Эмульсия витамина А демонстрирует непрерывный линейный рост величины светопропускания на протяжении всех 10 минут измерения. Таким образом, водная эмульсия витамина Е обладает более высокой кинетической устойчивостью по сравнению с витамином А. Это объясняется более высокой поверхностной активностью токоферола

(установленной сталагмометрически), которая способствует образованию более прочного защитного монослоя на границе раздела фаз «витамин – вода», замедляя коалесценцию.

Заключение

В спиртовых растворах витамин Е (токоферол) и витамин А (ретинол) демонстрируют незначительное влияние на рН, оставаясь в узком диапазоне, близком к рН растворителя. Однако в водных растворах витамин Е проявляет значительно большую чувствительность к изменению рН, с резким закислением среды при увеличении концентрации с 0,01% до 0,2%, что свидетельствует о его химических превращениях и высвобождении протонов.

Экспериментальные данные, полученные методом сталагмометрии, показывают что витамин Е (токоферол) имеет более высокую поверхностную активность и площадь одной молекулы в насыщенном поверхностном слое по сравнению с витамином А (ретинолом). Это подтверждается кинетикой величины светопропускания: эмульсия витамина Е достигает плато (стабилизируется) значительно быстрее (за 270 – 300 секунд, скорость рассеивания ~68,8 %) по сравнению с эмульсией витамина А (за 600 секунд, скорость рассеивания ~69,5 %).

Величина скорости седиментационного расслоения эмульсии витамина А в 1,95 раза выше, чем у витамина Е, следовательно, водная эмульсия витамина Е обладает лучшей кинетической устойчивостью по отношению к дестабилизации (коалесценции, седиментации), чем эмульсия витамина А, что обусловлено более высокой поверхностной активностью токоферола.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных им конкурирующих интересов, которые могли бы повлиять на работу, представленную в настоящей статье.

Список литературы

1. Спиричев В. Б., Трихина В. В. Биохимическая характеристика эссенциальных нутриентов как научная основа для определения функциональных свойств специализированных продуктов и механизмов их действия на обменные процессы // Человек. Спорт. Медицина. 2017. Т. 17. №. 2. С. 5-19. DOI: 10.14529/hsm170201
2. Fan C. et al. Liposomes for encapsulation of liposoluble vitamins (A, D, E and K): Comparison of loading ability, storage stability and bilayer dynamics

- //Food Research International. 2023. Т. 163. С. 112264. DOI: 10.1016/j.foodres.2022.112264
3. Liu N. et al. Enhancing bioavailability and stability of fat-soluble vitamins through interactions with food macromolecules: modern technological approaches // Comprehensive reviews in food science and food safety. 2026. Т. 25. №. 1. С. e70362. DOI: 10.1111/1541-4337.70362
 4. Патент № 2745844 С2 Российская Федерация, МПК А23К 40/30, А23К 10/30, А23К 20/158. Нанокapsулы жирорастворимого активного ингредиента, их производство и виды применения : № 2018135575 : заявл. 17.03.2017 : опубл. 01.04.2021 / Д. Превiero, В. Розильo ; заявитель АДИСCEO ФРАНС С.А.С.. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_45809290_53210275.PDF (дата обращения: 01.05.2026)
 5. Блинов А. В. и др. Исследование влияния параметров синтеза на средний гидродинамический радиус мицелл витамина Е (альфа-токоферол ацетат) // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. №. 7. С. 45-53. <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-vliyaniya-parametrov-sinteza-na-sredniy-gidrodinamicheskiy-radius-mitsell-vitamina-e-alfa-tokoferol-atsetat> (дата обращения: 01.05.2026).
 6. Татлыбаева Е. Б., Мусин А. Г. Оценка термолабильности жирорастворимых витаминов при термической обработке кормов // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2026. №. 1 (117). С. 294-299. DOI: 10.37670/2073-0853-2026-117-1-294-299
 7. Sowinska D., Glowka A., Karazniewicz-Lada M. Stability Study of Fat-Soluble Vitamins in Solutions and Biological Samples // Current Pharmaceutical Analysis. 2018. Т. 14. №. 6. С. 611-617. <https://www.benthamdirect.com/content/journals/cpa/10.2174/1573412913666171013161021> (дата обращения: 01.05.2026)

Об авторах:

НАРОНОВА Наталия Анатольевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). e-mail: edinstvennaya@inbox.ru, ORCID: 0000-0001-9422-896X, SPIN-код: 8291-9645, РИНЦ AuthorID: 184226.

КАТАЕВА Наталья Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). e-mail: kataeva.nn@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2847-8810, SPIN-код: 5105-9731, РИНЦ AuthorID: 148882.

ПЕЧЕРКИНА Мария Александровна – студентка 3 курса института

педиатрии и репродуктивной медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). e-mail: pecherkina@gmail.com, ORCID: 0009-0009-4707-7324.

БОНЕР Алёна Айратовна – студентка 3 курса института педиатрии и репродуктивной медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). e-mail: boneraa@gmail.com, ORCID: 0009-0006-3139-4251.

A COMPREHENSIVE STUDY OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF WATER-ALCOHOLIC SYSTEMS BASED ON RETINOL AND TOCOPHEROL

N.A. Naronova, N.N. Kataeva, M.A. Pecherkina, A.A. Boner

Ural State Medical University, Yekaterinburg

The paper presents a comprehensive study of the colloidal-chemical, optical, and acid-base properties of systems based on fat-soluble vitamins A (retinol) and E (tocopherol) in aqueous (microheterogeneous) and isopropyl (true) media. An anomalous shift in the acidity of aqueous emulsions of vitamin E ($\Delta\text{pH} = 0.24$) toward the acidic region was detected, caused by the deprotonation of the chromane ring. Surface tension isotherms were obtained using stalagmometry; the limiting adsorption (G), surface activity (G), and the area of one molecule in the saturated surface layer (S_0) were calculated using Shishkovsky's logarithmic regression and the Gibbs equation. It was found that tocopherol has 4 times greater surface activity in alcohol, forms a 1.95 times more kinetically stable aqueous emulsion, and one molecule in the saturated surface layer occupies 19% more surface area (8.30 nm^2) than retinol (7.00 nm^2). The kinetics of sedimentation separation of emulsions was studied spectrophotometrically at a wavelength of $\lambda = 320 \text{ nm}$. The obtained results have practical implications for optimizing the technology of liquid dosage forms and nanosomal nutraceutical delivery systems.

Keywords: *retinol, tocopherol, surface tension, limiting adsorption, kinetic stability, aqueous-alcohol systems.*

Дата поступления в редакцию: 09.02.2026.

Дата принятия в печать: 16.02.2026.

УДК 621.762:66.03
DOI 10.26456/vtchem2026.2.7

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ В ПОЛЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

И.В. Садовая, Ю.А. Алехов, И.Н. Волошанович

НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из мелкодисперсных порошков Al и Ni получены высокопористые фильтроэлементы в поле центробежных сил, вектор которых направлен перпендикулярно волновому фронту процесса СВС. Исследованы их физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики: плотность, пористость, задерживающая и пропускная способность.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фильтрующие элементы, свойства.

Введение

Многие интерметаллиды, в частности алюминид никеля, являются ценными конструкционными материалами [1–5]. Металлокерамические фильтры на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря уникальному комплексу свойств: высокой механической прочности, термической и коррозионной стойкости в агрессивных жидких и газовых средах. Они выдерживают более высокие температуры и давления по сравнению с другими типами фильтров, а также являются многоразовыми благодаря возможности регенерации [5–7]. Для оценки их эффективности и работоспособности, фильтроэлементы подвергают испытаниям на задерживающую и пропускную способность [6, 7].

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения фильтрующих элементов служили мелкодисперсные порошки алюминия марки ПА-ВЧ с размерами частиц до 56 мкм и никеля карбонильного марки ПНК с размерами частиц до 10 мкм. Содержание основного вещества везде составляло не менее 99,9 масс.%. В основу метода получения фильтроэлементов был положен СВС. Приготовленную шихту химического состава: 32 масс.% Al и 68 масс.% Ni загружали во вращающийся цилиндрический реактор СВС, который представлен на рис. 1. Шихта поджигалась внесением горячей таблетки магния. В реакторе начинался СВС, который длился 30–60 секунд. После окончания

реакции реактор охлаждался и готовый фильтроэлемент извлекался из реактора.

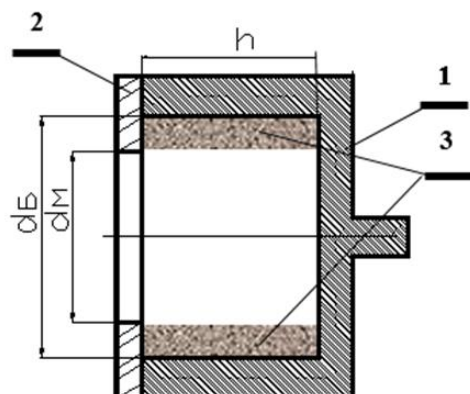


Рис. 1. Эскиз реактора для получения фильтроэлементов в поле центробежных сил: 1 – цилиндрический корпус реактора; 2 – ограничительный фланец; 3 – распределенная в результате вращения реактора шихта

В экспериментах варьировали толщину стенки фильтроэлемента и скорость вращения реактора. Полученные образцы фильтроэлементов и их свойства представлены на рис. 2 и в табл. 1. Плотность и пористость синтезированных образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409-2014. Гидродинамические характеристики образцов (сопротивление, задерживающую и пропускную способность) определяли по ГОСТ Р50554-93.



Рис. 2. Внешний вид фильтроэлемента

Таблица 1.

Свойства фильтроэлементов, полученных из экзосмесей порошков Al (32 масс.%) и Ni (68 масс.%) методом СВС в поле центробежных сил

№	Скорость вращения реактора, об/мин	Толщина стенки, мм	Кажущаяся плотность, г/см ³	Пористость, %		
				общая	открытая	закрытая
1	600	12	2,5	63	54	9
2	600	8	2,5	63	54	9
3	600	4	2,5	63	54	9
4	2000	12	2,7	60	49	11
5	2000	8	2,7	60	49	11
6	2000	4	2,7	60	49	11
7	4000	12	2,9	57	44	13
8	4000	8	2,9	57	44	13
9	4000	4	2,9	57	44	13

Результаты и обсуждение

Как видно из Таблицы 1 с увеличением скорости вращения реактора происходит увеличение кажущейся плотности и закрытой пористости, а также уменьшение общей и открытой пористости. При 600 об/мин получились фильтроэлементы с наибольшей общей (63 %) и открытой (54 %) пористостью и наименьшей кажущейся плотностью (2,5 г/см³). Наиболее плотные фильтроэлементы с кажущейся плотностью 2,9 г/см³ и наименьшей общей (57 %) и открытой (44 %) пористостью получились при 4000 об/мин.

Гидродинамические характеристики полученных фильтроэлементов различной толщины и пористости в потоке воды представлены на рис. 3 и 4, откуда видно, что скорость прохождения потока воды через фильтроэлементы линейно зависит от перепада давления. Это подтверждает выполнение закона Дарси [8] и описывается уравнениями прямых (1) – (3), наклон которых обозначает коэффициент проницаемости фильтроэлемента.

$$U = (0.043 \pm 0.003) + (10.5 \pm 0.5)10^{-7}\Delta P, (1)$$

$$r = 0.997, s = 0.003, n = 5;$$

$$U = (0.021 \pm 0.002) + (5.5 \pm 0.2)10^{-7}\Delta P, (2)$$

$$r = 0.997, s = 0.001, n = 5;$$

$$U = (0.016 \pm 0.001) + (3.9 \pm 0.2)10^{-7}\Delta P, (3)$$

$$r = 0.998, s = 0.001, n = 5.$$

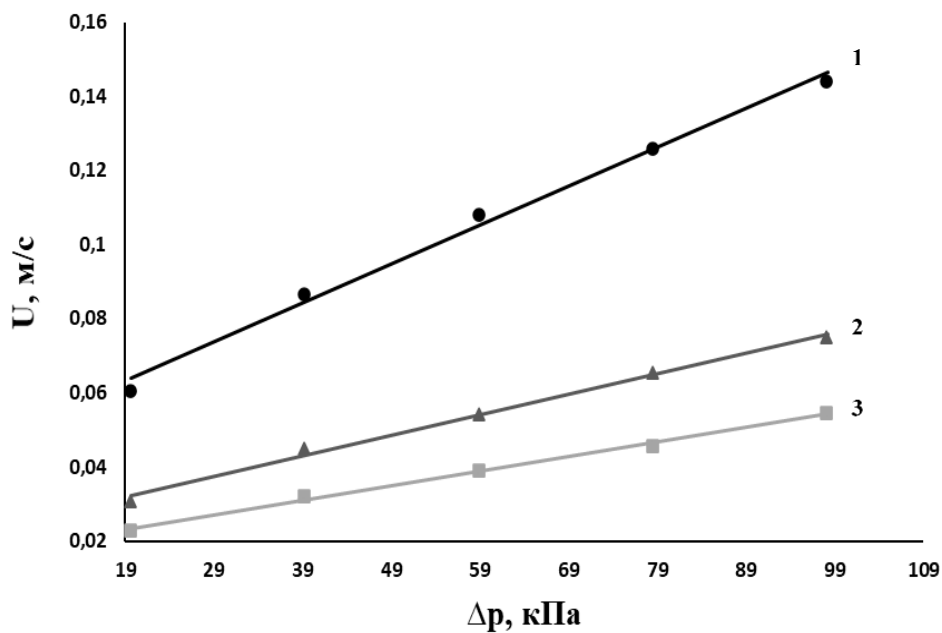


Рис. 3. Зависимость скорости прохождения потока воды через фильтроэлементы с общей пористостью 60 % от перепада давления:
1 – толщина стенки 4 мм; 2 – толщина стенки 8 мм;
3 – толщина стенки 12 мм

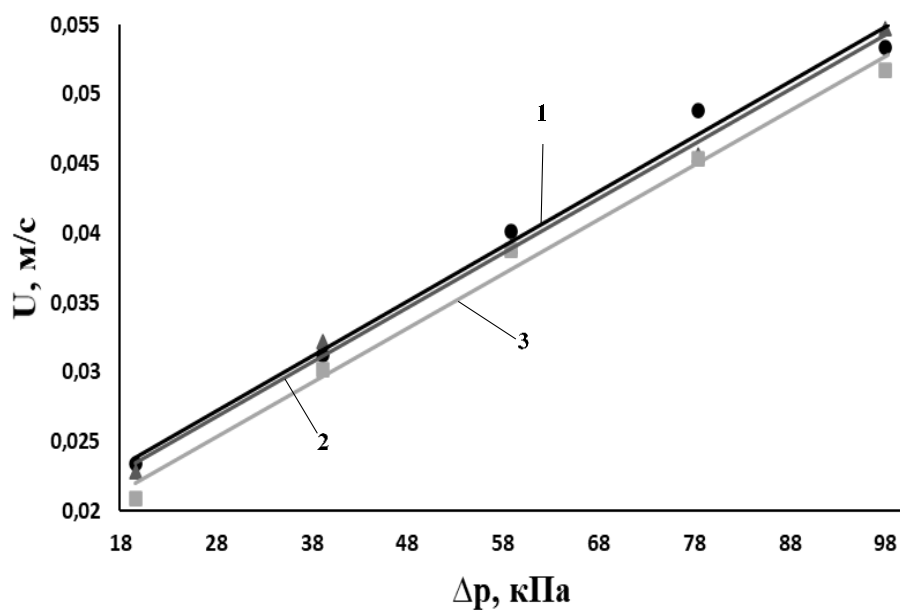


Рис. 4. Зависимость скорости прохождения потока воды через фильтроэлементы с толщиной стенки 12 мм от перепада давления:
1 – общая пористость 63 %; 2 – общая пористость 60 %;
3 – общая пористость 57 %

Как видно из рис. 3 и 4, уменьшение общей пористости и увеличение толщины стенки фильтроэлемента приводит к уменьшению скорости прохождения через него воды. Что же касается коэффициента проницаемости, то он уменьшается при увеличении толщины стенки фильтроэлемента, уравнения (1) – (3).

Определение задерживающей способности (коэффициента отсева), синтезированных в настоящей работе фильтроэлементов проводили путем пропускания через них 20%-ной суспензии магнетита в воде. Полученные результаты приведены на рисунках 5 и 6. Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением толщины стенки и уменьшением общей пористости фильтроэлементов увеличивается их задерживающая способность (коэффициент отсева).

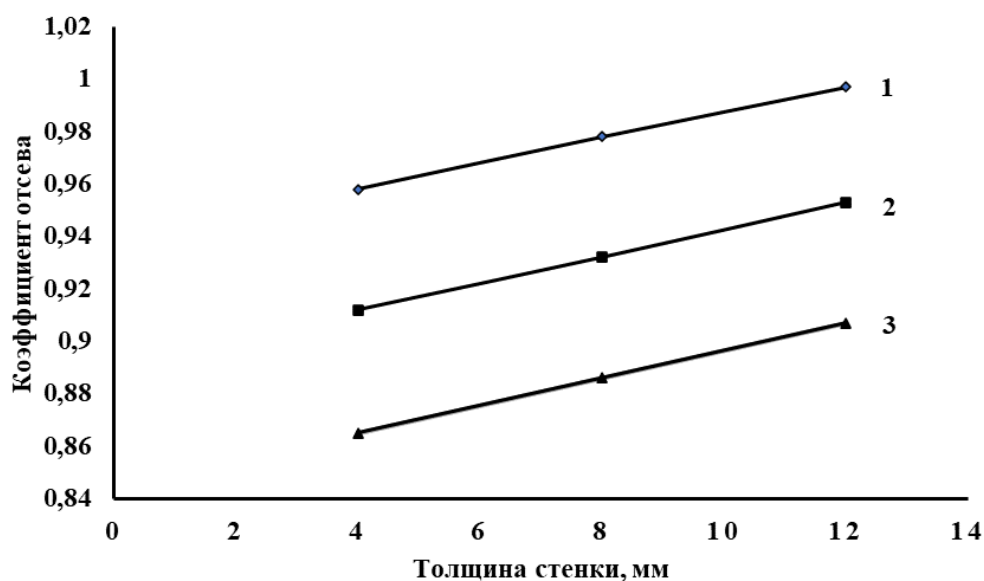


Рис. 5. Зависимость коэффициента отсева порошка магнетита из 20%-ной водной суспензии от толщины стенки фильтроэлемента с общей пористостью: 1 – 57%; 2 – 60%; 3 – 63%

После определения задерживающей способности фильтроэлементы регенерировали пропусканием через них чистого фильтрата в обратном направлении.

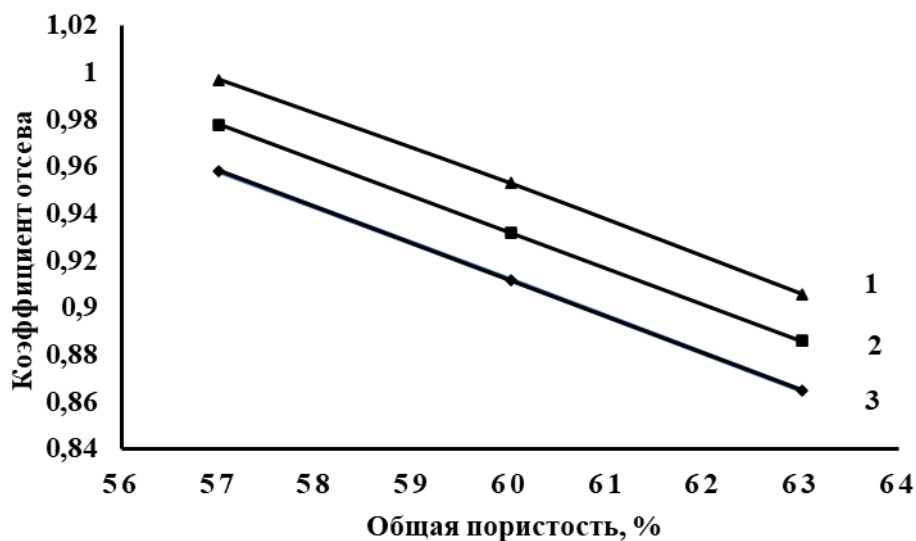


Рис. 6. Зависимость коэффициента отсева порошка магнетита из 20%-ной водной суспензии от общей пористости фильтроэлемента при толщине стенки: 1 – 12 мм; 2 – 8 мм; 3 – 4 мм

Выводы

На основании полученных результатов установлено, что синтезированные фильтроэлементы обладают высокой пропускной и задерживающей способностью, а также легко регенерируются пропусканием чистого фильтрата в обратном направлении. Это предопределяет перспективность их использования в различных отраслях промышленности для очистки жидкостей от твердых частиц с многократной регенерацией.

Список литературы

1. Ковтунов А.И., Мямин С.В. Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. – 77 с.
2. Morsi. K. // Materials Science and Engineering: A. – V. 299. – 2001. – P. 1 – 15. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01407-6.
3. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: Изд-во ТГУ, 1989. – 214 с.
4. Ward-Close C.M., Mirnor R., Doorbar P.J. // Intermetallics. – 1996. – V. 4. – P. 217-229. DOI: 10.1016/0966-9795(95)00037-2.
5. Садовая И.В., Алехов Ю.А., Сагдеева Ф.Н., Кара А.В. // Неорганические материалы. – 2025. – Т. 61, № 7 – 8. – С. 508 – 514. DOI: 10.7868/S3034558825040159.
6. Гейнеман А.А., Гончаров В.Д., Новоселов А.Л., Щетинкина Н.Ю. // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311, № 2, С. 146 – 150.

7. Кириллов А.О., Уваров В.И., Капустин Р.Д. // Заводская лаборатория. – 2021. – Т. 23, № 12, С. 23 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-12-23-29.
8. Леонтьев, Н.Е. Основы теории фильтрации: учебное пособие. 2-е изд. – Москва: МАКС Пресс, 2017. – 88 с.

Об авторах:

САДОВАЯ Ирина Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник отдела тугоплавких соединений и композиционных материалов ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: sadovaya@bk.ru, ORCID: 0000-0001-6976-3290, SPIN-код: 5664-7158, РИНЦ AuthorID: 899522.

АЛЕХОВ Юрий Александрович – заведующий отделом тугоплавких соединений и композиционных материалов ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: a1l2e3h4o5v6@mail.ru, ORCID: 0009-0007-5859-4939, SPIN-код: 5996-1561, РИНЦ AuthorID: 1235622.

ВОЛОШАНОВИЧ Ирина Николаевна – научный сотрудник отдела тугоплавких соединений и композиционных материалов ФГБОУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: voloshanovich@gmail.com, ORCID: 0009-0009-6165-9398.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF NICKEL ALUMINIDE-BASED FILTRES IN A CENTRIFUGAL FIELD

I.V. Sadovaya, Yu.A. Alyokhov, I.N. Voloshanovich

Research Institute "Reactivelectron", Donetsk

Using the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method, highly porous filter elements were obtained from fine-grained Al and Ni powders in a centrifugal force field that is perpendicular to the SHS wavefront. Their physical and chemical properties and performance characteristics, such as density, porosity, and retention and flow rates, were investigated.

Keywords: *self-propagating high-temperature synthesis, filter elements, properties.*

Дата поступления в редакцию: 16.02.2026.

Дата принятия в печать: 20.02.2026.

Электронное строение имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов в рамках QTAIM

О.И. Цветкова, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

В данной работе представлены результаты исследования электронного строения имидазола, а также 2-имидазолина, 3-имидазолина и 4-имидазолина. Оптимизация геометрии и установление распределения электронной плотности в рассмотренных соединениях получено методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Электронное строение указанных молекул изучено в рамках «квантовой теории атомов в молекуле» (QTAIM). Выделены атомные группы, вычислены их электронные параметры. Получены характеристики критических точек связей и цикла.

Ключевые слова: имидазол, 2-имидазолин, 3-имидазолин, 4-имидазолин, квантовая теория атомов в молекуле, электронная плотность.

Современные методы расчёта, в частности квантово-химические методы, обладают возможностью предоставлять данные о строении и свойствах химических соединений с точностью соизмеримой с экспериментальной. Свойства соединений в некоторых из квантово-химических методов, согласно теореме Хоэнберга-Кона [1], можно получить посредством функционала электронной плотности $\rho(r)$. Инновационные методы расчета позволяют произвести вычисление молекулярной $\rho(r)$ с высокой точностью, а также разбить её на атомные $\rho_{\Omega}(r)$ в рамках QTAIM [2, 3]. Атомы Ω – «топологические» атомы – в QTAIM представляют собой открытые квантовые системы, ограниченные поверхностями нулевого потока градиента электронной плотности, для которых возможен расчёт «электронных» параметров. Топологические атомы, взаимодействующие друг с другом, соединяются линиями атомного взаимодействия – связевыми путями, проходящими от ядра одного атома до ядра другого атома через так называемую критическую точку связи [3]. В сравнении с другими линиями вдоль линии атомного взаимодействия электронная плотность максимальна, а критическая точка связи является точкой пересечения связевого пути и межатомной поверхности. В QTAIM химическая связь описывается несколькими параметрами критической точки связи: электронная плотность ρ , лапласиан $\nabla^2\rho$, эллиптичность ϵ и длина связевого пути L ,

а циклические соединения характеризуются параметрами критических точек цикла: электронная плотность ρ и лапласиан $\nabla^2\rho$ [3]. Данное разделение молекулы на атомы предоставляет возможность описать межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия и взаимосвязь «строение-свойство» в терминах классической теории – индуктивный и стерический эффекты, аддитивность, электроотрицательность, переносимость, свободная валентность, сопряжение, реакционный центр и т.д. [4–7].

В данном исследовании было проведено изучение электронного строения молекул имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов в рамках QTAIM. На рис. 1 изображены 3D-модели исследуемых молекул, полученные в графическом интерфейсе GaussView 6.0.16.

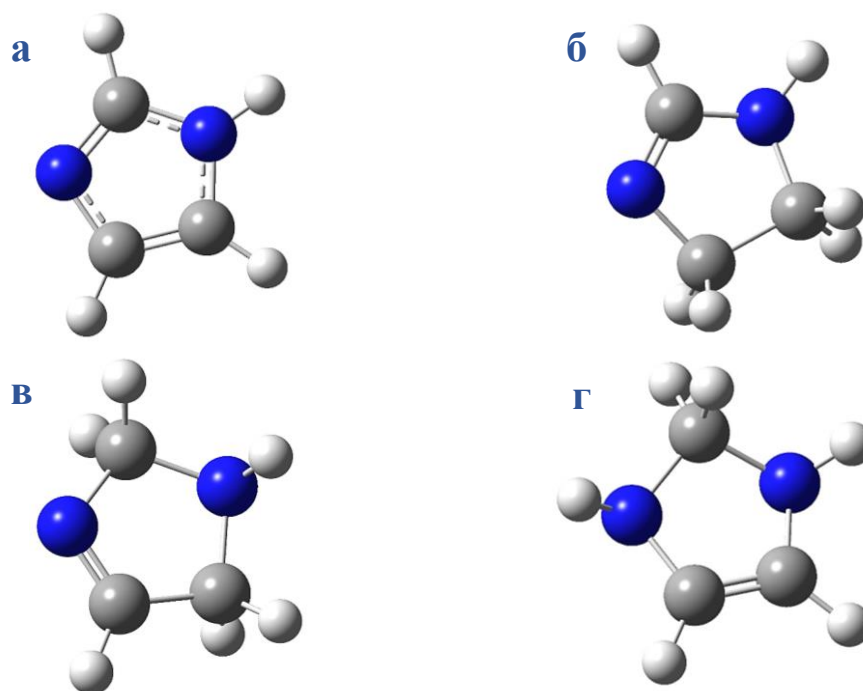


Рис. 1. 3D-модели молекул: а) имидазола, б) 2-имидазолина, в) 3-имидазолина, г) 4-имидазолина

Имидазол относится к органическим соединениям класса пятичленных гетероциклов (азолам) [8]. Система имидазола обладает исключительным значением, так как входит в состав аминокислоты гистидина и продукта её декарбоксилирования – гистамина [9]. Имидазол и его производные соединения нашли широкое применение в фармацевтической химии, а также в сельском хозяйстве, текстильной промышленности, в качестве аналитических реагентов, в органическом синтезе и др. Имидазолин – это гетероцикл, полученный от имидазола

путем восстановления одной из двух двойных связей. Известны три изомера: 2-имидазолин, 3-имидазолин и 4-имидазолин. 2- и 3-имидазолины содержат иминовый центр, тогда как 4-имидазолин содержит алкеновую группу. 2-Имидазолин встречается в ряде лекарственных препаратов, и является наиболее изученным изомером [10].

На рис. 2 представлено распределение $\rho(r)$ в имидазоле, где тёмно-серые сферы – атомы С, светло-серые – атомы Н, синие – атомы N. Розовым обозначены границы раздела (атомных групп) в рамках QTAИМ [3]. «Топологические атомы» соединены связевыми путями, критические точки связей показаны зелёными маленькими сферами, критическая точка цикла – красной маленькой сферой.

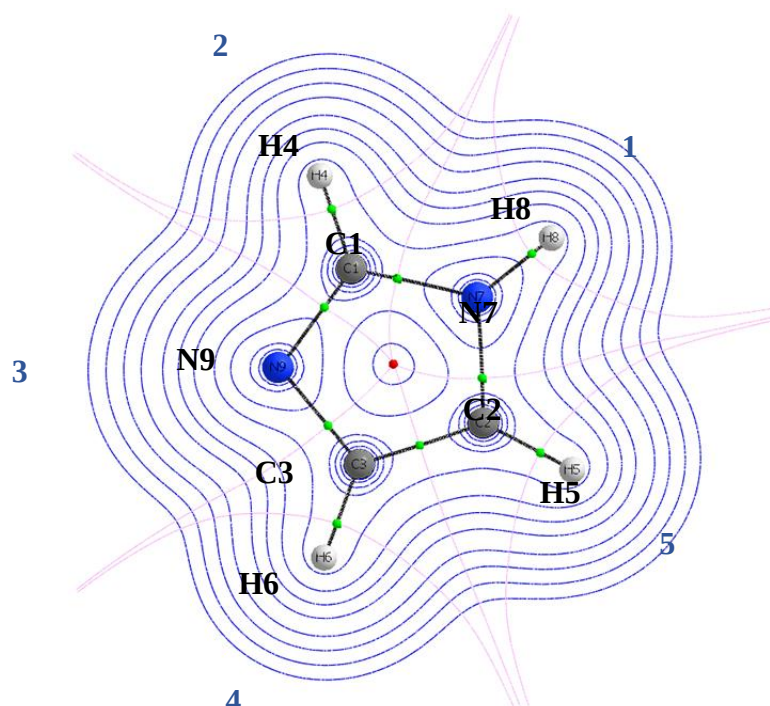


Рис. 2. Распределение электронной плотности в молекуле имидазола

Экспериментальная часть

Равновесная геометрия исследуемых молекул получена в пакете программ Gaussian'03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [11]. Разбиение молекулярной электронной плотности на фрагменты (атомы и группы атомов), а также вычисление интегральных параметров в рамках QTAИМ (заряд $q(R)$, полная энергия $E(R)$, объем $V(R)$ и доля неспаренного электрона $\sigma(R)$) этих фрагментов производилось в программе AIMALL [12]. Также в данной программе были проведены вычисления параметров критических точек связей, связевых путей и критических точек цикла.

В таблицах представлены данные по атомным группам молекул имидазола, 2-имидазолина, 3-имидазолина и 4-имидазолина (табл. 1 – 3), проанализированы параметры связи (табл. 4 – 7) через параметры критических точек связи (ВСП): электронная плотность ρ , лапласиан $\nabla^2\rho$, эллиптичность ϵ и длина связи L , а также рассчитаны параметры циклов изучаемых молекул: электронная плотность ρ и лапласиан $\nabla^2\rho$ (табл. 8). В целях проведения анализа электронного строения группы в соединениях были пронумерованы (рис. 2).

Таблица 1.

Заряды атомных групп $q(R)$ исследуемых соединений в а.е.

	1	2	3	4	5
имидазол	NH	CH	N	CH	CH
	-0.799	1.039	-1.096	0.461	0.395
2-имидазолин	NH	CH	N	CH₂	CH₂
	-0.715	1.116	-1.094	0.352	0.340
3-имидазолин	NH	CH₂	N	CH	CH₂
	-0.634	0.658	-1.091	0.707	0.359
4-имидазолин	NH	CH₂	NH	CH	CH
	-0.659	0.704	-0.659	0.336	0.336

Таблица 2.

Объёмы атомных групп $V(R)$ исследуемых соединений в Å³

	1	2	3	4	5
имидазол	NH	CH	N	CH	CH
	19.6	16.4	18.6	18.6	19.3
2-имидазолин	NH	CH	N	CH₂	CH₂
	20.1	15.5	18.8	22.9	23.1
3-имидазолин	NH	CH₂	N	CH	CH₂
	20.3	21.8	18.4	17.1	23.1
4-имидазолин	NH	CH₂	NH	CH	CH
	20.1	22.4	20.1	19.3	19.3

Таблица 3.

Полная энергия атомных групп $E(R)$ исследуемых соединений в а.е.

	1	2	3	4	5	Σ
имидазол	NH	CH	N	CH	CH	-226.305
	-55.963	-38.118	-55.310	-38.453	-38.461	
2-имидазолин	NH	CH	N	CH₂	CH₂	-227.502
	-55.814	-38.110	-55.319	-39.135	-39.124	
3-имидазолин	NH	CH₂	N	CH	CH₂	-227.489
	-55.689	-38.987	-55.358	-38.326	-39.129	
4-имидазолин	NH	CH₂	NH	CH	CH	-227.476
	-55.738	-38.956	-55.738	-38.522	-38.522	

Таблица 4.

Электронная плотность связей ρ в исследуемых соединениях в а.е.

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	0.333	0.304	0.317	0.322	0.375
2-имидазолин	0.241	0.259	0.313	0.264	0.404
3-имидазолин	0.257	0.266	0.267	0.402	0.270
4-имидазолин	0.355	0.288	0.267	0.288	0.267

Таблица 5.

Лапласиан связей $\nabla^2\rho$ в исследуемых соединениях в а.е.

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	-0.999	-0.740	-0.826	-0.959	-1.198
2-имидазолин	-0.549	-0.673	-0.966	-0.656	-1.272
3-имидазолин	-0.626	-0.687	-0.689	-1.089	-0.701
4-имидазолин	-1.123	-0.820	-0.713	-0.820	-0.713

Таблица 6.

Эллиптичность связей ε в исследуемых соединениях в а.е.

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	0.336	0.189	0.225	0.139	0.270
2-имидазолин	0.019	0.026	0.114	0.011	0.279
3-имидазолин	0.062	0.056	0.057	0.241	0.041
4-имидазолин	0.412	0.095	0.075	0.095	0.075

Таблица 7.

Длина связей L в исследуемых соединениях в Å

	5-4	5-1	1-2	4-3	3-2
	C2-C3	C2-N7	N7-C1	C3-N9	N9-C1
имидазол	1.367	1.376	1.363	1.375	1.310
2-имидазолин	1.549	1.472	1.387	1.477	1.273
3-имидазолин	1.515	1.471	1.475	1.266	1.472
4-имидазолин	1.332	1.422	1.473	1.422	1.473

Таблица 8.

Электронная плотность и лапласиан циклов в исследуемых соединениях в а.е.

	ρ	$\nabla^2\rho$
имидазол	0.059	0.400
2-имидазолин	0.049	0.316
3-имидазолин	0.048	0.312
4-имидазолин	0.048	0.325

Результаты и их обсуждение

При изучении номинально одинаковых атомных групп в исследуемых молекулах был обнаружен ряд особенностей.

Зарядовые характеристики (табл. 1) атомной группы 3 у имидазола, 2-имидазолина и 3-имидазолина имеют близкие значения -1.096, -1.094 и -1.091 а.е. соответственно. Зарядовые характеристики групп 4 и 5 у 2-имидазолина и 4-имидазолина также близки по значениям (0.352 и 0.336 а.е. у 4-ой группы, 0.340 и 0.336 а.е. у 5-ой группы соответственно).

Объёмные характеристики (табл. 2) атомной группы 1 у 2-имидазолина и 4-имидазолина имеют одинаковые значения ($20.1 \text{ \AA}^3$). Также наблюдаются одинаковые объёмные характеристики атомной группы 5 у имидазола и 4-имидазолина ($19.3 \text{ \AA}^3$) и 2-имидазолина и 3-имидазолина ($23.1 \text{ \AA}^3$).

Энергетические характеристики (табл. 3) атомных групп 2 и 3 близки у молекул имидазола и 2-имидазолина (-38.118 и -38.110 а.е. у 2-ой группы, -55.310 и -55.319 а.е. у 3-ей группы соответственно). Ещё более схожие значения энергетических характеристик обнаружены у 2-имидазолина и 3-имидазолина (-39.124 и -39.129 а.е. соответственно) в атомной группе 5. Стоит отметить, что близкие значения суммарных энергий всех атомных групп (табл. 3) имеют молекулы-изомеры – 2-, 3- и 4-имидазолины. Значения суммарных энергий повышаются от 2-имидазолина к 4-имидазолину шагом в 0.013 а.е. (34.1 кДж/моль), что является существенной разницей и ещё раз подтверждает наличие трёх устойчивых молекул-изомеров. При этом можно сделать вывод, что молекула 2-имидазолина является наиболее устойчивым изомером, так как обладает наименьшим значением суммарной энергии.

Имидазол классифицируется как ароматическое соединение из-за наличия плоского кольца, содержащего 6π -электронов. Неравномерное распределение электронной плотности в молекуле имидазола способствует существованию большого количества резонансных структур с различным распределением зарядов. Известно, что имидазол способен принимать участие в различных реакциях как в виде нейтральной молекулы, так и в виде ионов – катиона или аниона [8]. В нашем исследовании *имидазола* были отмечены наибольшие значения эллиптичности 0.336 и 0.270 а.е. (табл. 6) для связей C2–C3 и N9–C1 соответственно, что указывает на наличие в данных положениях двойных связей и соответствует одной из основных резонансных структур. При этом параметры цикла (табл. 8), а также близкие значения длин связей ($1.310 - 1.376 \text{ \AA}$) и электронных плотностей (0.304 – 0.375 а.е.) между атомами цикла свидетельствуют о делокализации электронной плотности в ароматическом кольце имидазола.

Исходя из результатов наших расчётов (табл. 4 – 7) можно отметить, что в молекуле 2-имидазолина двойная связь находится в положении **N9–C1**, так как эллиптичность и электронная плотность в данном положении имеют наибольшие значения, равные 0.279 и 0.404 а.е. соответственно, а значения лапласиана и длины связи – наименьшие (–1.272 а.е. и 1.273 Å соответственно). В молекуле 3-имидазолина двойная связь согласно исследованию расположена в положении **C3–N9**, поскольку эллиптичность и электронная плотность данной связи равны 0.241 и 0.402 а.е. соответственно, а значения лапласиана и длины связи – –1.089 а.е. и 1.266 Å соответственно. Также результаты расчётов показывают, что в молекуле 4-имидазолина двойная связь находится в положении **C2–C3**, поскольку эллиптичность и электронная плотность данной связи равны 0.412 и 0.355 а.е. соответственно, а значения лапласиана и длины связи равны –1.123 а.е. и 1.332 Å соответственно.

Аналогичное электронное строение каждой из изученных молекул было получено в виде 3D-моделей (рис. 1).

Значения параметров циклов (табл. 8) очень близки у молекул 2-, 3- и 4-имидазолинов: для электронной плотности они равны 0.049, 0.048 и 0.048 а.е., а для лапласиана – 0.316, 0.312 и 0.325 а.е. соответственно.

Заключение

Таким образом, нами были получены количественные характеристики распределения электронной плотности в молекулах имидазола и 2-, 3-, 4-имидазолинов, а также построены электронные 3D-модели и подтверждено строение изученных соединений.

Данное исследование позволяет увеличить базу данных по электронному строению гетероциклических соединений, что позволит в дальнейшем выявить закономерности «структура-свойство» и может положительно отразиться на разработке качественных методов макроинкрементирования [13].

Список литературы

1. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. – 1964. – V. 136. – I. 3B. – P. B864-B871.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 528 с.
3. The quantum theory of atoms in molecules: from solid state to DNA and drug design / ed. By C.F. Matta, R.J. Boyd. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007. – 567 p.
4. Верещагин А.Н. Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1987. – 326 с.

5. Туровцев В.В. Изучение индуктивного и стерического эффектов в нормальных спиртах / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56. – № 2. – С. 225-231.
6. Туровцев В.В. Изучение электронного строения и свойств пропаргильного радикала / В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, В.Н. Ситников и др. // Журнал структурной химии. – 2016. – Т. 57. – № 3. – С. 453-460.
7. Туровцев В.В. Изучение взаимосвязи электронного строения с термодинамическими свойствами индивидуальных соединений / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Химическая физика. – 2014. – Т. 33. – № 7. – С. 29-31.
8. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений / В.И. Иванский. – М: Высшая школа, 1978. – 559 с.
9. Джилкрест Т. Химия гетероциклических соединений: Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 464 с.
10. Liu H. Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis / Liu H., Du D.-M. // Adv. Synth. Catal. – 2009. – V. 351. – I. 4. – P. 489-519.
11. Frisch M.J. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.
12. Keith T.A. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). – Режим доступа: [www.url: http://aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com). – 26.04.2025.
13. Орлов Ю.Д. Взаимосвязь феноменологических методов расчёта энтальпий образования свободных радикалов / Д.Ю. Орлов, Ю.А. Лебедев // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 5. – С. 925-932.

Об авторах:

ЦВЕТКОВА Ольга Игоревна – аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35). E-mail: olga-cvetkova-97@mail.ru, ORCID: 0009-0008-2777-4387, Scopus ID: 57728859000.

ЧЕРНОВА Елена Михайловна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35). E-mail: Chernova.EM@tversu.ru, ORCID: 0000-0001-8734-2350, SPIN-код: 5373-3119, AuthorID: 625523, Scopus ID: 37013295400.

ОРЛОВ Юрий Димитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверского государственного университета» (170002, г. Тверь, Садовый пер., 35). E-mail: Orlov.YD@tversu.ru, ORCID: 0000-0003-1291-6019, SPIN-код: 6327-6116, AuthorID: 56042, Scopus ID: 7102256470.

ELECTRONIC STRUCTURE OF IMIDAZOLE AND 2-, 3-, 4-IMIDAZOLINES WITHIN THE FRAMEWORK OF QTAIM

O.I. Tsvetkova, E.M. Chernova, Yu.D. Orlov

Tver State University, Tver

This paper presents the results of a study of the electronic structure of imidazole, as well as 2-imidazoline, 3-imidazoline, and 4-imidazoline. Geometry optimization and determination of the electron density distribution in the compounds under study were achieved using the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) density functional method. The electronic structure of these molecules was studied within the framework of the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM). Atomic groups were identified, and their electronic parameters were calculated. The characteristics of the critical points of bonds and the ring were obtained.

Keywords: *imidazole, 2-imidazoline, 3-imidazoline, 4-imidazoline, quantum theory of atoms in molecules, electron density.*

Дата поступления в редакцию: 11.03.2026.

Дата принятия в печать: 18.03.2026.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.15

DOI 10.26456/vtchem2026.2.9

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ОКСИДАХ ЦИРКОНИЯ

О.В. Гребенникова, А.М. Сульман, А.В. Соколова,
В.Г. Матвеева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

Благодаря быстрому механизму действия, высокой стабильности и специфичности, глюкозооксидаза нашла широкое применение в различных областях промышленности. Иммунизация ее на оксидах циркония позволяет увеличить ее стабильность в широком диапазоне pH и температур. В работе исследовались магнитоотделяемые ZrO_2 , прокаленные при 300, 400 и 600 °С. Коэффициент иммобилизации глюкозооксидазы зависил от температуры кальцинирования ZrO_2 , поскольку лучшие значения были получены при более высоких температурах прокаливания. Значения максимальной относительной активности (98 %) продемонстрировал биокатализатор $Fe_3O_4-ZrO_2-600-GOx$.

Ключевые слова: глюкозооксидаза, иммобилизация, магнитоотделяемые оксиды циркония

Введение

Глюкозооксидаза играет множество важных ролей в биологических процессах и находит практическое применение в различных отраслях промышленности. Ее применяют в медицине и фармацевтике при создании биосенсоров, как основной компонент тест-полосок для глюкометров [1]. В пищевой промышленности благодаря глюкозооксидазе можно улучшить качество теста при хлебопечении и удалить избыточный кислород при консервации продуктов. В животноводстве глюкозооксидаза применяется в качестве кормовой добавки как альтернатива антибиотикам. Также этот фермент нашел свое применение в биоэнергетике в миниатюрных биотопливных элементах и текстильной промышленности в качестве отбеливающего агента [2].

Глюкозооксидаза катализирует окисление глюкозы до глюконо-β-лактона, который впоследствии гидролизует до глюконовой кислоты в присутствии молекулярного кислорода. Обладает быстрым механизмом действия, высокой стабильностью и специфичностью [3]. Однако, широкое применение свободной формы фермента в промышленности

ограничено рядом факторов. Из-за низкой стабильности к высоким температурам и чувствительности к pH фермент способен денатурировать при использовании его при неоптимальных условиях. К тому же, нативные формы ферментов невозможно повторно использовать, а очистка целевого продукта от реакционной смеси имеет затруднения. Для преодоления этих ограничений в современной практике чаще используют **иммобилизованную** глюкозооксидазу, которая является более стабильной и пригодна для многократного применения [4].

Важным этапом при иммобилизации ферментов является выбор подходящего материала для носителя. Поскольку носитель должен обеспечивать структурную стабильность, эффективную загрузку фермента и быть биосовместимым [5], к распространенным носителям для иммобилизации ферментов можно отнести наночастицы, микрокапсулы, гидрогели и мембраны [6].

Экспериментальная часть

В данной работе глюкозооксидаза была ковалентно иммобилизована на магнитотделяемые оксиды циркония, прокаленные при 300, 400 и 600 °C. Определены оптимальные значения pH и температуры.

Синтез биокатализатора. При получении биокатализатора в первую очередь был синтезирован мезопористый оксид циркония [7]. Для этого мезопоприсый SiO_2 добавляли к водному раствору оксихлорида циркония. После чего смесь высушивали при температуре 100 °C. Высушенный образец полученной смеси прокаливали при 300° C (образец 1), 400° C (образец 2) и 600 ° C (образец 3). Для удаления SiO_2 из образцов их перемешивали с 2 М раствором NaOH. Затем образцы промывали этанолом высушивали. В результате были получены ZrO_2 -300, ZrO_2 -400 и ZrO_2 -600.

Для получения магнитоотделяемого оксида циркония образцы перемешивали с 0,48 г нонагидрата нитрата железа (III) в 2,4 мл этанола. После к полученной смеси по каплям добавляли этиленгликоль и нагревали в атмосфере аргона до 250 ° C. Затем образцы промывали ацетоном и сушили в вакуумной печи. Таким образом были получены три образца Fe_3O_4 - ZrO_2 -300, Fe_3O_4 - ZrO_2 -400 и Fe_3O_4 - ZrO_2 -600.

Чтобы функционализировать магнитоотделяемые мезопористые оксиды циркония их обрабатывали водным раствором аминпропилтриэтоксисилана (APTES) при 90 °C в течение 5 часов. После промывания и высушивания образцов проводилась иммобилизация глюкозооксидазы (GOx) с помощью ковалентного связывания. В качестве сшивающего агента был выбран глутаровый альдегид (GA). Для этого к модифицированным магнитоотделяемым

носителям добавляли раствор GA и перемешивали в течение 1 часа. Затем полученные образцы перемешивались с буферным раствором глюкозооксидазы. В результате были получены три образца биокаталитических систем: $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-300-GOx}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-400-GOx}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-600-GOx}$. Аналогичная процедура модификации, активации и иммобилизации GOx проводилась для исходных прокаленных образцов ZrO_2 ($\text{ZrO}_2\text{-300-GOx}$, $\text{ZrO}_2\text{-400-GOx}$ и $\text{ZrO}_2\text{-600-GOx}$).

Для определения количества иммобилизованного фермента учитывали начальную концентрацию GOx в фосфатном буфере и концентрацию GOx, оставшейся в буферном растворе после иммобилизации. Для оценки того количества GOx, которое иммобилизовалось на магнитные носители, был определен коэффициент иммобилизации (IC) [8]:

$$IC = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

где C_0 и C_1 - количества GOx (мкг/мл) в фильтрате до и после иммобилизации (после удаления биокатализатора) соответственно.

Полученные магнитоотделяемые биокатализаторы тестировались в реакции окисления глюкозы в термостатированной трехгорлой круглодонной колбе. Реакция проводилась при варьировании значений pH и температуры. При достижении необходимой температуры в колбу вносились: биокатализатор, субстрат и фосфатный буфер. Реакционная смесь перемешивалась в течение 1 часа, после чего вводился кислород. По окончании реакции биокатализатор отделяли с помощью неодимового магнита, а полученные продукты оценивали с помощью ВЭЖХ.

Результаты и обсуждения

Первоначально определялось количество иммобилизованного фермента на всех типах носителей. На рисунке 1 представлены значения коэффициента иммобилизации.

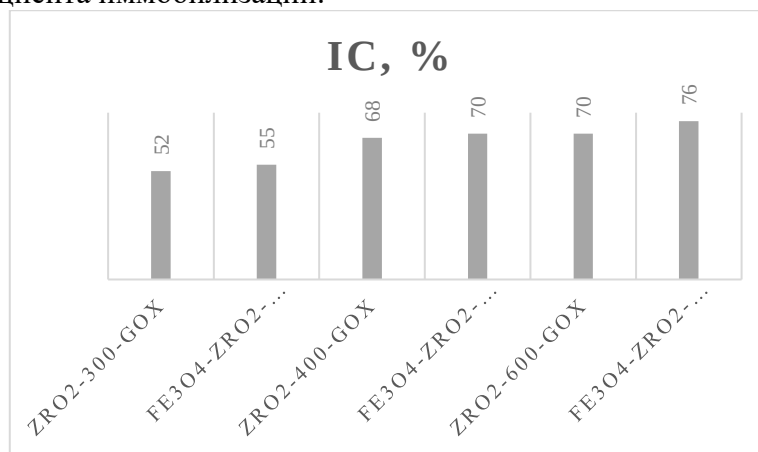


Рис. 1. Значения коэффициента иммобилизации для биокаталитических систем

Из рисунка 1 видно, что самые высокие значения ИС характерны для биокатализаторов, которые были приготовлены с использованием исходного ZrO_2 , прокаленного при высоких температурах. Наивысшие значения достигнуты для ZrO_2 -600 (70%) и Fe_3O_4 - ZrO_2 -600 (76%), а самые низкие для ZrO_2 -300 (52%) и Fe_3O_4 - ZrO_2 -300 (55%). К тому же, можно отметить, что ИС был выше для магнитоотделяемых образцов.

Для определения оптимальных значений pH реакция проводилась при варьировании pH от 4 до 8. Активность всех биокатализаторов была выражена в виде относительной активности, в виде сравнения с нативным ферментом в одинаковых условиях (рисунок 2).

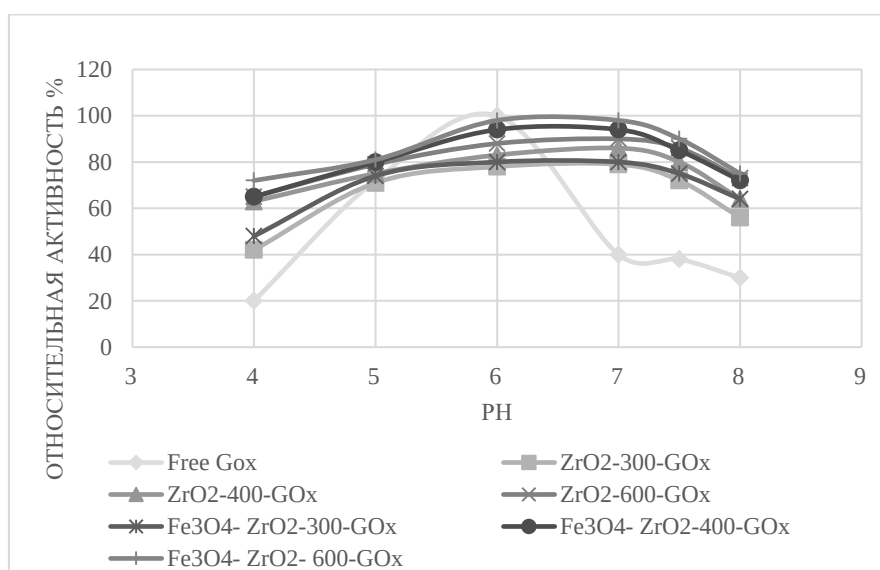


Рис. 2 Относительная активность биокатализаторов при разных значениях pH

Поскольку при иммобилизации ферментов их активность способна сохраняться в широком диапазоне pH. Это видно из данных, представленных на рисунке 2, поскольку для биокатализаторов на основе ZrO_2 активность одинакова при pH 6 и 7 и медленно уменьшается с увеличением или снижением pH. Максимальная активность нативной GOx (100 %) наблюдается при значении pH 6.0. Таким образом, иммобилизация GOx привела к устойчивости к изменениям кислотности реакционной среды. Наибольшая относительная активность 98% при pH 6 и 7 наблюдалась для Fe_3O_4 - ZrO_2 -600-GOx.

Для определения влияния температуры на активность биокатализаторов была проведена серия экспериментов при варьировании температуры от 30 до 70 °C при pH 6 (рисунок 3).

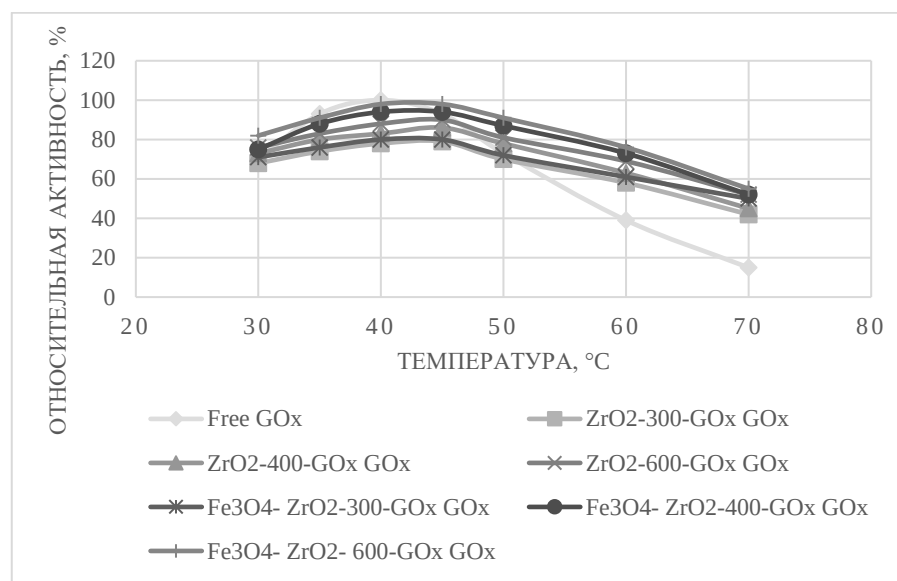


Рис. 3 Влияние температуры на активность биокатализаторов

Из данных, представленных на рисунке 3 видно, что биокатализаторы на основе иммобилизованной GOx показывают сохранение активности в широком диапазоне температур. Максимальная относительная активность нативной формы GOx наблюдается при 40 °C, при этом активность иммобилизованного фермента при этом значении немного ниже. При увеличении температуры происходит денатурация нативного фермента. Также, наблюдается устойчивость к высоким температурам иммобилизованного фермента, по сравнению с его нативной формой. Среди синтезированных биокаталитических систем лучшие результаты были получены для Fe₃O₄-ZrO₂-600-GOx с относительной активностью 98% при 40-45 °C.

Выводы

Глюкозооксидаза является важнейшим промышленным ферментом, катализирующим окисление глюкозы. Иммобилизация ее на различных носителях позволяет значительно повысить ее стабильность в широких диапазонах pH и температуры. В работе глюкозооксидаза была иммобилизована на оксиды циркония, прокаленные при 300, 400 и 600 °C. Коэффициент активности был выше для образцов, прокаленных при 600 °C. В то же время, различия между образцами, обработанными при 400 °C и 600 °C, являются незначительными. При этом эффективность иммобилизации была выше для магнитоотделяемых образцов, что можно отнести к вкладу наночастиц Fe₃O₄. Экспериментальные данные показали, что наивысшей относительной активностью (98 %) обладают

биокатализаторы на основе глюкозооксидазы, иммобилизованной на прокаленные при 600 °С магнитоотделяемые оксиды циркония. Таким образом, иммобилизация ферментов на ZrO_2 делает их полезными для промышленного производства и повышения устойчивости процессов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда 24-79-10042.

Список литературы

1. Allameh S., Rabbani M. A. Distance-Based Microfluidic Paper-Based Biosensor for Glucose Measurements in Tear Range // Appl Biochem Biotechnol. 2022. Vol. 194. P. 2077–2092.
2. Dubey M. K., Zehra A., Aamir M., Meena M., Ahirwal L., Singh S., Shukla S., Upadhyay R. S., Bueno-Mari R., Bajpai, V. K. Improvement Strategies, Cost Effective Production, and Potential Applications of Fungal Glucose Oxidase (GOD): Current Updates // Frontiers in microbiology. 2017. Vol. 8. P. 1032.
3. Bauer, J. A., Zámocká, M., Majtán, J., & Bauerová-Hlinková, V. Glucose Oxidase, an Enzyme “Ferrari”: Its Structure, Function, Production and Properties in the Light of Various Industrial and Biotechnological Applications // Biomolecules/ 2022. Vol. 12 (3). 472.
4. Sreenivasulu G., Rao R.R. Advanced Techniques for Glucose Oxidase Immobilization: Evolution, Computational Integration, and Biomedical Applications // Advances in Engineering and Intelligence Systems. 2024. Vol. 3. P. 82-93.
5. Yang D., Tang Y., Zhu B., Pang H., Rong X., Gao Y., Du F., Cheng C., Qiu L., Ma L.. Engineering Cell Membrane-Cloaked Catalysts as Multifaceted Artificial Peroxisomes for Biomedical Applications. Advanced science (Weinheim, Baden-Wurtemberg, Germany). 2023. Vol. 10 (13).
6. Mohidem N.A., Mohamad M., Rashid M.U., Norizan M.N., Hamzah F., Mat Hb. Recent Advances in Enzyme Immobilisation Strategies: An Overview of Techniques and Composite Carriers // Journal of Composites Science. 2023. Vol. 7(12):488.
7. Liu B., Baker R. Factors affecting the preparation of ordered mesoporous ZrO_2 using the replica method // Journal of Materials Chemistry. 2008. Vol. 18. P. 5200-5207.
8. Nguyen L. T., Yang K.L. Combined cross-linked enzyme aggregates of horseradish peroxidase and glucose oxidase for catalyzing cascade chemical reactions // Enzyme Microb. Technol. 2017. Vol. 100. P. 52-59.

Об авторах:

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22). E-mail:

olechkamatveeva@mail.ru, ORCID: 0000-0002-8888-1783, SPIN-код: 2995-9094, РИНЦ AuthorID: 725889.

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22). E-mail: alexsulman@mail.ru, ORCID: 0000-0002-6845-3431, SPIN-код: 6520-1380, РИНЦ AuthorID: 943458.

СОКОЛОВА Алена Владимировна – аспирант, преподаватель кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22). E-mail: alena.svet.00@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-7520-5444, SPIN-код: 9744-4948, РИНЦ AuthorID: 1258952.

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Россия, Тверская область, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22). E-mail: valenmatveeva@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-3291-4865, SPIN-код: 8005-3995, РИНЦ AuthorID: 35822.

CATALYTIC PROPERTIES OF GLUCOSE OXIDASE IMMOBILIZED ON ZIRCONIUM OXIDES

O.V. Grebennikova, A.M. Sulman, A.V. Sokolova,
V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

Due to its rapid mechanism of action, high stability, and specificity, glucose oxidase has found wide application in various industrial fields. Immobilization on zirconium oxides increases its stability over a wide range of pH and temperatures. Magnetically separable ZrO_2 calcined at 300, 400, and 600°C were studied in this study. The immobilization coefficient of glucose oxidase depended on the calcination temperature of ZrO_2 , with better values obtained at higher calcination temperatures. The Fe_3O_4 - ZrO_2 -600-GOx biocatalyst demonstrated the highest relative activity (98%).

Keywords: glucose oxidase, immobilization, magnetically separated zirconium oxides

Дата поступления в редакцию: 18.02.2026.

Дата принятия в печать: 25.02.2026.

УДК 577.1; 544.35
DOI 10.26456/vtchem2026.2.10

АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИНСУЛИНОВ РАЗНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Н.А. Наронова, Н.Н. Катаева, К.Ю. Безматерных

*ФГБОУ ВО «Уральский государственный медицинский университет»,
Екатеринбург*

Инъекции инсулина являются краеугольным камнем заместительной терапии для пациентов с сахарным диабетом, требующей ежедневного применения. Данное исследование направлено на сравнительный анализ физико-химических свойств двух ультракоротких аналогов инсулина аспарт: оригинального препарата «НовоРапид» (Дания) и отечественного биоаналога «Аспарт Р» (Россия). Несмотря на заявленную идентичность состава вспомогательных веществ, препараты различных производителей могут демонстрировать отличия в терапевтическом эффекте. В ходе эксперимента готовили 10% (по объему) растворы инсулинов, далее методом спектрофотометрии определяли скорость диффузии компонентов лекарственного препарата через ватный диск и относительную липофильность в системе «раствор инсулина/оливковое масло». Установлено, что при идентичном качественном и количественном составе вспомогательных веществ оба лекарственных препарата демонстрируют близкие, но не идентичные физико-химические профили. Величина светопропускания при длине волны 340 нм для исходных 10% водных растворов составила 90% для «НовоРапида» и 87% для «Аспарта Р», что обусловлено разными размерами или количеством частиц в растворе. Выявлены существенные различия и в скорости диффузии: изменение величины светопропускания (ΔT) для «НовоРапида» составило 29,1%, а для «Аспарта Р» – только 3,4%. Аналогичная тенденция наблюдалась и при оценке липофильности ($\Delta T = 21,3\%$ и $1,9\%$, соответственно). Полученные данные свидетельствуют о более высокой диффузионной подвижности и липофильности препарата «НовоРапид», что может потенциально влиять на скорость всасывания и фармакокинетический профиль *in vivo*. Результаты подчеркивают необходимость углубленного физико-химического контроля биоаналогов для прогнозирования их терапевтической эквивалентности.

Ключевые слова: *инсулин, сахарный диабет, НовоРапид, Аспарт Р, биоаналоги, спектрофотометрия, диффузия, липофильность.*

Сахарный диабет (СД) в настоящее время рассматривается как одно из наиболее значимых хронических неинфекционных заболеваний, характеризующееся устойчивым ростом распространенности во всем мире. По данным Всемирной организации здравоохранения, численность лиц, живущих с диабетом, продолжает неуклонно увеличиваться, что формирует существенную медико-социальную нагрузку на системы здравоохранения различных стран [4]. В Российской Федерации также отмечается рост распространенности как СД 2 типа, так и СД 1 типа [7, 8]. Особое значение имеет увеличение показателей первичной заболеваемости СД 1 типа среди детского населения, что подтверждается данными эпидемиологических исследований за период 2014-2023 гг. [5].

СД 1 типа представляет собой хроническое аутоиммунное заболевание, сопровождающееся разрушением β -клеток поджелудочной железы и развитием абсолютного дефицита инсулина. В связи с этим пациенты с данным заболеванием пожизненно нуждаются в заместительной инсулинотерапии [6]. Адекватность гликемического контроля, достигаемая при рационально подобранной терапии, напрямую связана с риском формирования поздних сосудистых осложнений – ретинопатии, нефропатии и нейропатии, определяющих степень инвалидизации и прогноз заболевания [9].

Инсулин – это гормон пептидной природы, образованный двумя полимерными цепями: А-цепь построена из 21 аминокислоты, В-цепь – из 30 аминокислотных остатков. Развитие инсулинотерапии прошло этапы применения препаратов животного происхождения, последующего внедрения генно-инженерных человеческих инсулинов и создания их структурных аналогов [10]. Введение точечных аминокислотных замен позволило модифицировать межмолекулярные взаимодействия и изменить кинетику ассоциации молекул инсулина в растворе. Так, замена пролина в положении В28 на аспарагиновую кислоту в молекуле инсулина аспарт снижает склонность к самодимеризации и образованию стабильных гексамеров, что приводит к увеличению доли мономерной формы и ускоренному всасыванию после подкожного введения [1]. Эти свойства обеспечивают более быстрый и физиологичный постпрандиальный профиль по сравнению с человеческим инсулином короткого действия.

Несмотря на идентичность заявленной аминокислотной последовательности активного вещества, препараты одной фармакологической группы могут отличаться по физико-химическим характеристикам готовой лекарственной формы. На равновесие между мономерными, димерными и гексамерными формами инсулина в растворе влияют состав буферной системы, рН, ионная сила среды, а

также наличие стабилизирующих вспомогательных веществ [1]. Параметры молекулярной агрегации, зарядового состояния и относительной липофильности определяют диффузионную подвижность молекул и являются важными детерминантами фармакокинетического поведения препарата, включая скорость абсорбции и время достижения максимальной концентрации [10].

В условиях развития отечественной фармацевтической индустрии и реализации политики импортозамещения особую актуальность приобретает разработка биоаналогов инсулина аспарт, в частности препарата «Аспарт Р». Референтным препаратом для него является «НовоРапид» (Дания) [2, 3]. При этом сопоставимость терапевтического действия биоаналога во многом определяется соответствием его физико-химических характеристик профилю оригинального лекарственного средства. Даже незначительные различия в коллоидной стабильности, степени агрегации и молекулярной подвижности могут потенциально отражаться на фармакокинетическом действии препарата.

Цель исследования – провести сравнительный анализ ключевых физико-химических свойств препаратов «НовоРапид» и «Аспарт Р» для выявления потенциальных различий, которые могут иметь значение для прогнозирования их фармакокинетического поведения *in vivo*.

Материал и методы

В работе исследовали два лекарственных препарата, содержащих в качестве действующего вещества инсулин аспарт: ЛП1 – оригинальный препарат «НовоРапид®» (производитель Novo Nordisk A/S, Дания) и ЛП2 – отечественный биоаналог «Росинсулин® Аспарт Р» (производитель ООО «Завод Медсинтез», Россия). Для измерений готовили 10% (объёмная доля) водные растворы лекарственных препаратов.

Диффузионную способность лекарственных препаратов изучали по изменению светопропускания водных растворов после прохождения через ватный диск (простейшая модель рыхлой соединительнотканной основы подкожной клетчатки). В мерный цилиндр вместимостью 50,0 мл помещали 20,0 мл 0,9% раствора натрия хлорида. Поверхность раствора накрывали ватным диском и сверху добавляли 20,0 мл 10% водного раствора исследуемого лекарственного препарата. Систему оставляли на 30 минут при комнатной температуре, затем отбирали пробу раствора, находившуюся над ватным диском, и измеряли величину светопропускания. Скорость диффузии определяли по изменению величины светопропускания, рассчитываемую как разность между исходной величиной светопропускания 10% раствора и величиной светопропускания водного раствора после диффузии.

Липофильность лекарственных препаратов оценивали по распределению в двухфазной системе «раствор лекарственного препарата – оливковое масло». В пробирку вносили 5,0 мл 10% раствора лекарственного препарата и наслаивали 5,0 мл оливкового масла. Смесь интенсивно перемешивали стеклянной палочкой в течение 1 минуты и оставляли на 30 минут для разделения фаз. После отстаивания отбирали нижнюю (водную) фазу и измеряли величину светопропускания. Относительную липофильность считали по изменению светопропускания водной фазы по сравнению с исходным раствором.

Светопропускание (Т, %) растворов измеряли на фотометре фотоэлектрическом «КФК-3-01» (ОАО «ЗОМЗ», Россия) при длине волны 340 нм. Регистрацию значений проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Все эксперименты проводили в трехкратной повторности. В работе представлены средние арифметические значения светопропускания.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы был проведён сравнительный анализ составов вспомогательных веществ в ЛП1 и ЛП2 согласно официальным инструкциям по медицинскому применению [9, 10]. Установлено, что качественный состав вспомогательных компонентов (глицерол, фенол, метакрезол, цинка хлорид, натрия гидрофосфата дигидрат, натрия гидроксид, кислота хлористоводородная, вода для инъекций) в обоих лекарственных препаратах идентичен. Несмотря на это, лекарственные препараты производятся с использованием различных штаммов-продуцентов: ЛП1 – на основе *Saccharomyces cerevisiae*, ЛП2 – на основе *Pichia pastoris*, что потенциально может влиять на микроструктуру активного вещества и физико-химические свойства.

Методом спектрофотометрии в диапазоне длин волн 200 – 900 нм определили величину светопропускания 10% растворов исследуемых лекарственных препаратов. Общий характер спектров поглощения для исследуемых лекарственных препаратов оказался сходным, однако при длине волны 340 нм наблюдались различия: светопропускание ЛП1 составило 90%, а ЛП2 – 87%. Более низкое светопропускание ЛП2 может быть обусловлено наличием в растворе большего количества мелких частиц (возможно, агрегатов молекул инсулина или микрон неоднородностей), которые рассеивают свет. Это различие, хотя и незначительное, может указывать на отличающийся характер молекулярной ассоциации в растворах исследуемых лекарственных препаратов.

Диффузионная способность является важной характеристикой, определяющей скорость всасывания лекарственного вещества в месте

инъекции. Результаты эксперимента по оценки диффузионной способности исследуемых лекарственных препаратов представлены на рис. 1.

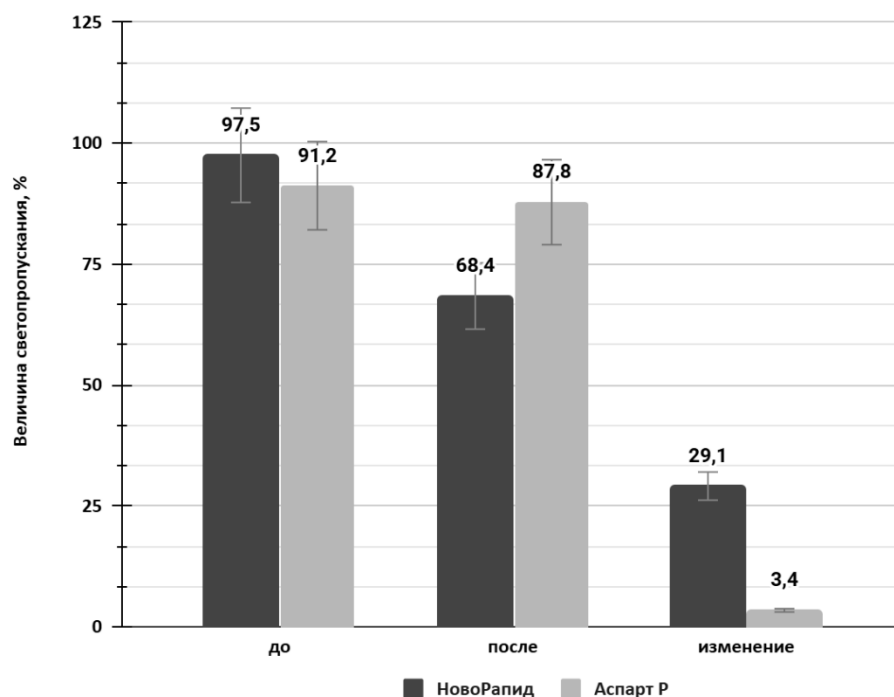


Рис 1. Изменение величины светопропускания водных растворов исследуемых лекарственных препаратов до и после процесса диффузии

Величины светопропускания 10% растворов исследуемых лекарственных препаратов составили 97,5% и 91,2 для ЛП1 и ЛП2, соответственно. После процесса диффузии активных частиц действующего вещества (инсулина) через модель полупроницаемой мембраны величина светопропускания водных растворов понизилась и составила 68,4% и 87,8% ЛП1 и ЛП2, соответственно (см. рис. 1). Таким образом, изменение величины светопропускания для ЛП1 в 8,56 раза превышает значение для ЛП2 (29,1% против 3,4%). Это свидетельствует о значительно более высокой скорости диффузии молекул оригинального лекарственного препарата через ватный диск. Поскольку диффузия является одним из ключевых механизмов, обеспечивающих проникновение лекарственных веществ в ткани, можно предположить, что ЛП1 будет быстрее всасываться из подкожной клетчатки, что соответствует профилю ультракороткого действия. Более низкая

диффузионная подвижность ЛП2 может быть связана с образованием более крупных молекулярных агрегатов или димеров, которые медленнее проникают через преграду.

Липофильность определяет способность вещества проникать через липидные мембраны и во многом влияет на фармакокинетику. Результаты оценки распределения исследуемых лекарственных препаратов в модельной системе «раствор – оливковое масло» приведены в рисунке 2.

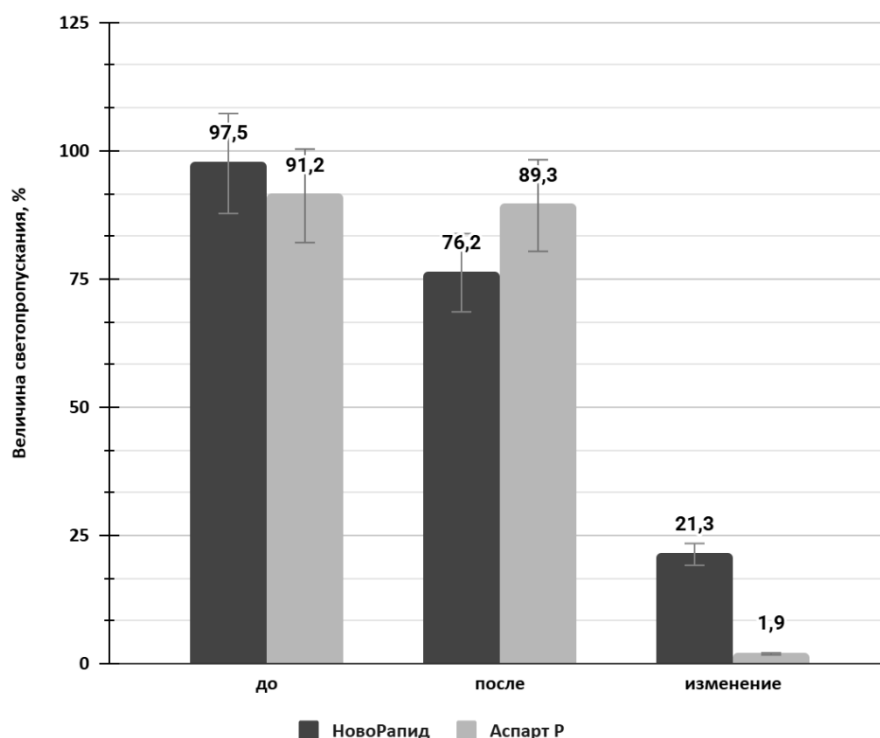


Рис. 2. Изменение величины светопропускания водных растворов исследуемых лекарственных препаратов до и после контакта с маслом

Установлено, что после контакта с оливковым маслом светопропускание водной фазы ЛП1 снизилось на 21,3%, тогда как для ЛП2 снижение составило всего 1,9%. Это указывает на то, что значительная часть молекул ЛП1 перешло в масляную фазу, тогда как ЛП2 остался преимущественно в водной фазе. Следовательно, липофильность оригинального препарата выше. Более высокая липофильность ЛП1 может способствовать более быстрому прохождению через эндотелий капилляров и взаимодействию с рецепторами на клетках-мишенях.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на идентичность качественного состава вспомогательных веществ и заявленной аминокислотной последовательности, исследуемые лекарственные препараты демонстрируют некоторые различные физико-химические характеристики. ЛП1 обладает более высокой диффузионной подвижностью и липофильностью, что, согласно современным представлениям, должно обеспечивать более быстрое всасывание и более раннее наступление пика действия после подкожного введения [7]. Выявленные различия, вероятно, связаны с особенностями технологии производства, включая используемый штамм-продуцент, условия очистки и формирования готовой лекарственной формы, что может влиять на конформационную стабильность молекулы и склонность к агрегации.

Таким образом, с точки зрения физико-химических свойств, ЛП1 имеет преимущества перед ЛП2, что может отражаться на его фармакокинетическом профиле и, как следствие, на эффективности контроля постпрандиальной гликемии. Полученные результаты подчёркивают необходимость углублённого физико-химического контроля биоаналогов на этапе их разработки и пострегистрационного мониторинга для обеспечения терапевтической эквивалентности. Понимание выявленных недостатков ЛП2 может быть использовано для совершенствования технологии производства инсулина с целью повышения биоэквивалентности ЛП1.

Заключение

На основании проведённого сравнительного исследования установлено, что лекарственные препараты «НовоРапид» и «Аспарт Р» характеризуются сходной качественной структурой, однако демонстрируют количественные различия по ряду ключевых физико-химических параметров. Выявлены различия в величинах светопропускании водных растворов, диффузионной подвижности в модельной барьерной системе и относительной липофильности в двухфазной системе «водный раствор/масло». Оригинальный препарат «НовоРапид» продемонстрировал более высокие значения светопропускания, большую величину изменения оптических характеристик при диффузии (ΔT) и более выраженное распределение в липофильной фазе по сравнению с препаратом «Аспарт Р». Полученные данные могут косвенно свидетельствовать о меньшей степени молекулярной агрегации и большей подвижности молекулярных форм оригинального препарата в растворе.

Поскольку скорость подкожного всасывания инсулина во многом определяется его физико-химическими характеристиками, выявленные

различия потенциально могут отражаться на особенностях фармакокинетического профиля *in vivo*. В то же время установленные отличия не позволяют делать однозначные выводы о клинической эквивалентности препаратов без проведения полноценных фармакокинетических и фармакодинамических исследований. Таким образом, физико-химический анализ готовых лекарственных форм является важным этапом сравнительной оценки оригинального препарата и биоаналога. Полученные результаты подчёркивают необходимость комплексного подхода к подтверждению терапевтической эквивалентности, включающего как лабораторные, так и клинические методы исследования.

Список литературы

1. Баирамашвили Д.И. Генноинженерный инсулин человека: успехи и перспективы // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 1. С. 34-45. <https://cyberleninka.ru/article/n/gennoinzhenernyy-insulin-cheloveka-uspehi-i-perspektivy>
2. Инструкция по медицинскому применению лекарственного препарата НовоРapid ФлексПен. URL: <https://files.dev.lsgotar.ru/public/IO7tvTKoOf3lm2YbgIIL5g.pdf> (дата обращения: 09.11.2025).
3. Инструкция по медицинскому применению лекарственного препарата Росинсулин Аспарт Р. URL: https://www.rosinsulin.ru/wp-content/uploads/2024/09/instrukciya_po_primeneniyu_rosinsulin_aspart_r.pdf (дата обращения: 10.11.2025).
4. Калининская А.А., Рыбаков И.А., Васильев М.Д., Бальзамова Л.А. Анализ заболеваемости сахарным диабетом в Российской Федерации и профилактика утрат трудоспособности пациентов. // Менеджер здравоохранения. - 2025. - №8. - С. 109-117. DOI: 10.21045/1811-0185-2025-8-109-117
5. Кантемирова М.А., Анциферов М.Б., Демидов Н.А., Калашникова М.Ф. Фармакоэпидемиологический анализ инсулинотерапии сахарного диабета 1 типа (по данным Московского сегмента федерального регистра сахарного диабета) // Сахарный диабет. 2023. Т. 26. № 5. С. 427-438. DOI: <https://doi.org/10.14341/DM12962>
6. Кураева Т.Л., Андрианова Е.А., Титович Е.В., Емельянов А.О. Федеральные клинические рекомендации по диагностике и лечению сахарного диабета 1-го типа у детей и подростков // Проблемы эндокринологии. 2013. Т. 59. № 6. С. 57-71. <https://cyberleninka.ru/article/n/federalnye-klinicheskie-rekomendatsii-po-diagnostike-i-lecheniyu-saharnogo-diabeta-1-go-tipa-u-detey-i-podrostkov>
7. Лаптев Д.Н., Безлепкина О.Б., Шешко Е.Л., Александрова Г.А., Чумакова О.В., Крестовская Н.М., Кулаев А.Ш., Петеркова В.А. Основные эпидемиологические показатели сахарного диабета 1 типа у детей в

- Российской Федерации за 2014-2023 годы // Проблемы эндокринологии. - 2024. - №5 том 70. - С. 76-82. DOI:10.14341/probl13515
8. Таранушенко Т.Е., Проскурина М.В. Современный взгляд на вопросы эпидемиологии и манифестации сахарного диабета 1 типа в педиатрии // Докор.Ру. - 2024. - №3 том 23. - С. 55-60. DOI: 10.31550/1727-2378-2024-23-3-55-61
9. Харисьянова Э.А., Харисьянов В.И. Заболеваемость населения по основным классам болезней в регионах Российской Федерации // Уфимский гуманитарный научный форум. - 2024. - №4. - С. 449-460. DOI 10.47309/2713-2358-2024-4-449-460
10. Veikko Dr., Koivisto A. Аналоги инсулина // Сахарный диабет. 1999. № 4. С. 29-33.
https://www.elibrary.ru/download/elibrary_19395981_36230904.pdf

Об авторах:

НАРОНОВА Наталия Анатольевна – кандидат педагогических наук, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). E-mail: edinstvennaya@inbox.ru, ORCID: 0000-0001-9422-896X, SPIN-код: 8291-9645, РИНЦ AuthorID: 184226.

КАТАЕВА Наталья Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей химии Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). E-mail: kataeva.nn@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2847-8810, SPIN-код: 5105-9731, РИНЦ AuthorID: 148882.

БЕЗМАТЕРНЫХ Кира Юрьевна – студентка 2 курса института педиатрии и репродуктивной медицины Уральского государственного медицинского университета (620028, г. Екатеринбург, ул. Репина, д. 3). E-mail: kirabez2006@gmail.com, ORCID: 0009-0001-6890-4044.

ANALYSIS OF SOME PHYSICOCHEMICAL INDICATORS OF INSULINS AQUEOUS SOLUTIONS DIFFERENT MANUFACTURERS

N.A. Naronova, N.N. Kataeva, K.Y. Bezmaternykh

Ural State Medical University, Yekaterinburg

Insulin injections are the cornerstone of replacement therapy for patients with diabetes, requiring daily administration. This study aims to compare the physicochemical properties of two ultra-short-acting insulin aspart analogs: the original NovoRapid (Denmark) and the domestic biosimilar Aspart R (Russia). Despite the claimed identical composition of excipients, these products from different manufacturers may exhibit differences in therapeutic effect. The experimental evaluation included determination of light transmittance of 10% solutions by spectrophotometry, assessment of diffusion rate through a cotton disk, and evaluation of relative lipophilicity in an “insulin solution - olive oil” system. It was established that despite an identical qualitative composition of excipients, both drugs demonstrate similar but not identical physicochemical profiles. Light transmittance at a wavelength of 340 nm was 90% for NovoRapid and 87% for Aspart R, which may indicate differences in particle size or degree of molecular aggregation in solution. Significant differences in diffusion rate were observed: the change in light transmittance (ΔT) for NovoRapid was 29.1%, whereas for Aspart R it was only 3.4%. A similar trend was identified in the lipophilicity assessment ($\Delta T = 21.3\%$ and 2.0% , respectively). The obtained data suggest higher diffusion mobility and greater lipophilicity of NovoRapid, which may potentially influence its absorption rate and pharmacokinetic profile in vivo. The results emphasize the necessity of in-depth physicochemical evaluation of biosimilars to predict their therapeutic equivalence.

Keywords: *insulin, diabetes mellitus, NovoRapid, Aspart R, biosimilars, physicochemical properties, spectrophotometry, diffusion, lipophilicity.*

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.
Дата принятия в печать: 06.03.2026.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.87+661.887+661.872
DOI 10.26456/vtchem2026.2.11

ОБРАЗОВАНИЕ BiFeO_3 ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ ОБМЕННОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ И $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$

В.В. Шаповалов, О.Ю. Светлаков, В.О. Громенко

ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», Донецк

Феррит висмута (BiFeO_3) и композиты на его основе являются перспективными материалами, обладающими одновременно магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, что обуславливает перспективу их использования в новых электронных устройствах, управляемых статическим электрическим потенциалом и магнитным полем. В качестве способа синтеза феррита висмута впервые рассмотрен метод твердофазного обмена, протекающий в режиме самораспространяющейся реакции эквивалентной горению в системах, содержащих $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 и Na_2O_2 . Согласно рассчитанным термодинамическим характеристикам реакций температурный диапазон процессов находится в области температур образования феррита висмута. Экспериментально подтверждено образование BiFeO_3 . Многовариантные условия проведения процесса по температуре, составу и теплофизическим характеристикам позволяют осуществить выбор оптимальных технологических параметров синтеза феррита висмута.

Ключевые слова: мультиферроик, феррит висмута, синтез, пероксид натрия, твердофазный обмен, горение, дифрактограмма.

Введение

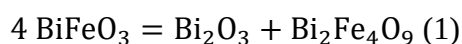
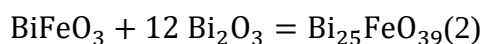
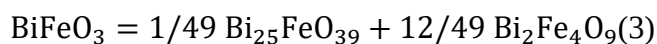
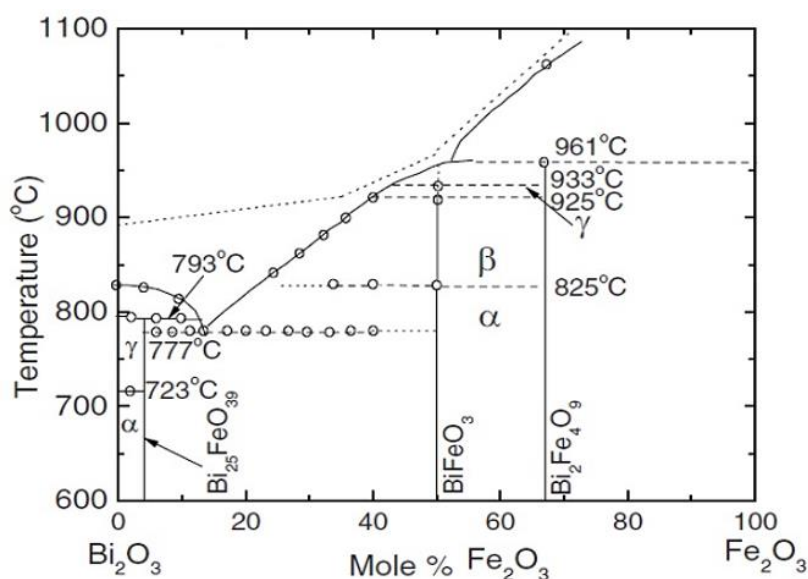
Создание электронных устройств нового поколения на основе материалов, в которых одновременно существуют как магнитное, так и сегнетоэлектрическое упорядочение является одним из приоритетных направлений развития физики и химии твёрдого тела, материаловедения и электроники [1-4]. В отличие от классических магнитоэлектрических эффектов в проводниках, вызванных протеканием электрического тока, обнаружены материалы, в которых статическое магнитное поле вызывает электрическую поляризацию, а статическое электрическое поле - намагниченность. С практической точки зрения это позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами и создавать устройства, которые не требуют расхода энергии для поддержания намагниченного состояния [2]. Такие материалы относятся к сегнетомагнетикам (СМ) или мультиферроикам. Мономultiферроики - кристаллические вещества, в которых вследствие взаимодействия

электронной (решеточной) и спиновой подсистем возможны спонтанная намагниченность и электрическая поляризация [3]. В настоящее время кроме мономультиферроиков проводятся исследования композиционных систем содержащих фазы как магнитной, так и сегнетоэлектрической составляющих, например, на основе керамики ниобата натрия–калия и феррита бария [5], композитных нанопленок $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [6], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - x\text{BaTiO}_3$ [7], $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - (1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [8], цирконат-титаната бария свинца — феррит никеля [9]. С практической точки зрения применение мультиферроиков позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами и создавать устройства, которые не требуют расхода энергии для поддержания намагниченного состояния. В большинстве случаев данные эффекты имеют место при низких температурах, и их использование бывает затруднено.

К мультиферроикам с высокими температурами Кюри и Нееля относится феррит висмута BiFeO_3 [10], а также его производные [11, 12]. BiFeO_3 также обладает фотоэлектрическими свойствами, зависящими от направления поляризации [13]. Перовскит BiFeO_3 принадлежит к ромбоэдрической пространственной группе $R3c$ и трансформируется в орторомбическую пространственную группу $Pbnm$ при температуре Кюри 1103 К. Он классифицируется как мультиферроик из-за сосуществования сегнетоэлектричества, сегнетоупругости и антиферромагнетизма ниже температуры Нееля 643 К [14].

Вероятно первым сообщением о синтезе BiFeO_3 является работа [15]. Из расплава оксида висмута и твердого Fe_2O_3 насыщенного оксидом железа, в перитектической реакции при 935°C образуется «высокотемпературный феррит» состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Обнаружены также соединения составов $2 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $15 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $20 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Классификация ряда методов синтеза феррита висмута с их особенностями и температурным режимом синтеза приведена в [16]. В основном температура синтеза находится в диапазоне $400\text{--}910^\circ\text{C}$. Исключения составляют гидротермальные методы ($\sim 200^\circ\text{C}$). Формально синтез BiFeO_3 не вызывает затруднений и сводится к твердофазной реакции между Bi_2O_3 и Fe_2O_3 . Однако на практике оказалось сложной задачей получение однофазного BiFeO_3 и предотвращение образования вторичных сложных оксидов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Ранний подход заключался в твердофазной реакции с избытком Bi_2O_3 с последующим выщелачиванием разбавленной азотной кислотой для удаления примесных оксидов и остаточного Bi_2O_3 [17]. Описан метод, названный «быстрым жидкостным спеканием», со стехиометрическим соотношением бинарных оксидных реагентов: быстрый нагрев до 1153 К с последующим выдержкой в течение 7,5 мин и быстрым охлаждением

до комнатной температуры [18]. Получению однофазного феррита висмута методом твердофазной реакции препятствуют небольшие количества примесных фаз, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Интенсификация твердофазного синтеза феррита висмута возможна при отжиге стехиометрической смеси не ниже температуры полиморфного превращения оксида висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и парциальном давлении кислорода 10^2 Па [19]. В [20] показано, что присутствие примесей, более растворимых в $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ или $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, чем в BiFeO_3 , снижает стабильность BiFeO_3 . Предполагается, что BiFeO_3 является метастабильным по отношению к $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ в диапазоне температур от 720 до 1040 К. Однако, как видно на диаграмме состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1), область существования BiFeO_3 соседствует с образованием вторичных сложных оксидов $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, что затрудняет образование монофазного продукта в связи с равновесиями:



Р и с . 1. Фазовая диаграмма для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ по данным [10, 17]

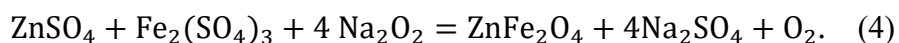
При высоких температурах BiFeO_3 разлагается на исходные оксиды Bi_2O_3 и Fe_2O_3 . При отжиге чистого BiFeO_3 при 927 К накапливаются $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. BiFeO_3 предполагается метастабильным по отношению к $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ при $720 < T < 1040$ К [17]. Это объясняется влиянием примесных фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ при низких температурах и нестабильностью BiFeO_3

при высоких. Таким образом, синтез BiFeO_3 усложняется образованием побочных продуктов и его разложением, зависящими от временных и температурных условий синтеза. На качество феррита висмута влияние оказывает механохимическая активация. К существенному снижению содержания примесей по данным [21] приводит закалка на воздухе образцов BiFeO_3 , полученных с механохимической активацией исходных реагентов, «закалкой» и спеканием при $T_{\text{сп}} = 800^\circ\text{C}$ продукта в течение 2 ч. По данным [21, 22] взаимодействие Bi_2O_3 и Fe_2O_3 с образованием BiFeO_3 начинается при температурах близких к 600°C и ускоряется при температурах $830\text{--}850^\circ\text{C}$. Образование BiFeO_3 при термообработке реагентов при 850°C в течении 5-10 мин протекает практически полностью. Более длительная термообработка при 850°C приводит к разложению BiFeO_3 с образованием фаз $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [21]. По данным [22] в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ при 740°C происходит полиморфное превращение Bi_2O_3 , при 790°C плавление эвтектики $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$, при 850°C фазовое превращение BiFeO_3 и инконгруэнтное плавление BiFeO_3 (920 и 950°C). Сопоставление данных ДТА для смеси Bi_2O_3 и Fe_2O_3 и соединения BiFeO_3 с данными РФА указывает, что синтез феррита висмута начинается уже при 600°C [22]. В соответствии с экспериментальными данными и термодинамическими расчётами наиболее оптимальным для синтеза феррита висмута является температурный интервал от 670 до 727°C [23-26]. Применение золь-гель метода, гидротермальных методов, по данным работ [27-28] приводит к образованию химически активных промежуточных продуктов, что позволяет снизить температуру синтеза и получать феррита висмута с минимальным содержанием примесных фаз. Получение нанокристаллического феррита висмута с применением метода соосаждения гидроксидов висмута и железа рассмотрено в [29, 30]. В [31] предложена методика синтеза феррита висмута с использованием солевой матрицы на основе хлорида и сульфата натрия. Оксиды висмута и железа (III), хлорид и сульфат натрия и нонилфениловый эфир смешивают и подвергают помолу в течение 20 минут и отжигают при 800°C на воздухе в течение двух часов. Однофазный BiFeO_3 получают при отмывке солевой матрицы дистиллированной водой.

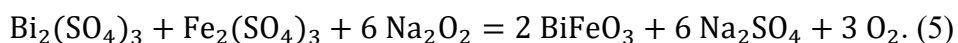
Несмотря на значительный прогресс в изучении оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, многие вопросы требуют своего дальнейшего разрешения. Сюда в первую очередь можно отнести технологические схемы их получения, особенно мультиферроика BiFeO_3 , так как качество получаемых образцов далеко от совершенства. Отмеченная ранее в [1] "...проблема изыскания и исследования СМ является актуальной для физики и химии твердого тела, а также

технологии неорганических материалов” остается важной и в настоящее время.

Перспективным методом синтеза оксидных соединений является метод твердофазного обмена, заключающийся в обмене структурными частями молекул реагирующих веществ. Он обладает одновременно комплексом свойств способов, которые приведены в литературе. В частности: 1 – в результате синтеза происходит образование реагентов в нано- и субмикроразмерном диапазоне, что характерно для методов совместного осаждения; 2 – в реакции образуется солевая матрица; 3 – реализуется быстрая скорость нагрева и управляемая скорость охлаждения, в том числе закалкой. В [32] осуществлен синтез феррита цинка в твердофазной системе $\text{ZnSO}_4\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{--Na}_2\text{O}_2$ реагирующей экзотермически в соответствии с уравнением:



Тепловой эффект реакции обеспечивает ее протекание в режиме теплового взрыва или горения с температурой $\sim 1300 \text{ K}$, что достаточно для образования феррита. Образование Na_2SO_4 препятствует агломерации частиц феррита, и он получается в виде субмикронных и наноразмерных частиц. Интерес представляет возможность образования феррита висмута в соответствии с реакцией:



Как следует из приведенного обзора образование BiFeO_3 чувствительно к условиям эксперимента, поэтому на данном этапе цель работы состояла в установлении принципиальной возможности образования мультиферроика BiFeO_3 методом твердофазного обмена без выяснения особенностей процесса.

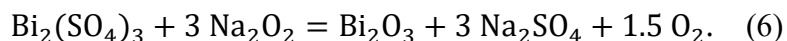
Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовались кристаллогидраты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.” Сушка кристаллогидратов во избежание гидролиза проводилась ступенчато. На первом этапе сушка осуществлялась в вакуумном сушильном шкафу в течение 6 часов при температуре $70\text{--}100^\circ\text{C}$. На втором этапе сушка проводилась в печи по контролируемой компьютером программе: 30 минут – 120°C , 2 часа – 186°C , 3 часа – 350°C . Степень дегидратации солей контролировали методами ДТА и ДСК по эндотермическим эффектам потери солями воды. Использовались приборы термического анализа “Термоскан 2”, прибор синхронного термического анализа [33], сканирующий калориметр ENLAB ELB-DSC100A. Пероксид натрия ТУ 6-16-124-93 и Fe_2O_3 квалификации “ч.д.а.” использовали

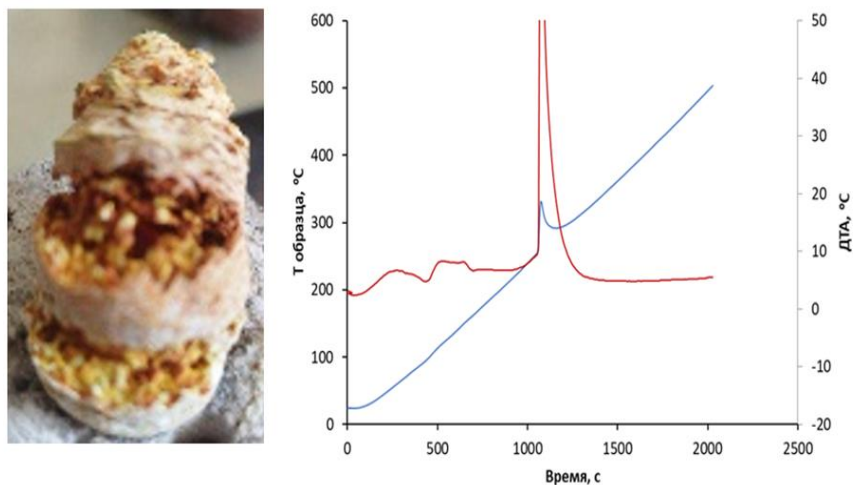
непосредственно. Все операции с приготовлением образцов, включая взвешивание и заполнение пресс-форм, проводились в изолированном боксе с оксидом кальция в качестве осушителя. Цилиндрические образцы для исследований получали путем прессования смесей под давлением 1500 кг/см². Использовался пресс с компьютерным управлением типа ТП-1-100. После горения продукты реакции измельчались и промывались на фильтре водой для удаления сульфата натрия. Фазовый состав полученных нерастворимых соединений производили в ИОНХ РАН. Использовался рентгеновский дифрактометр HAOYUAN DX-27MINI (Cu-K α излучение 1,54056 Å) с шагом сканирования 0,02°, в интервале значений θ от 10° до 60°. Качественный анализ фазового состава осуществляли с помощью базы данных PDF-2 в программном комплексе Jade 6.5.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$ в условиях ДТА сопровождается мощным экзотермическим эффектом, начинающимся при температуре 250°C и протекающим в соответствии с уравнением реакции:

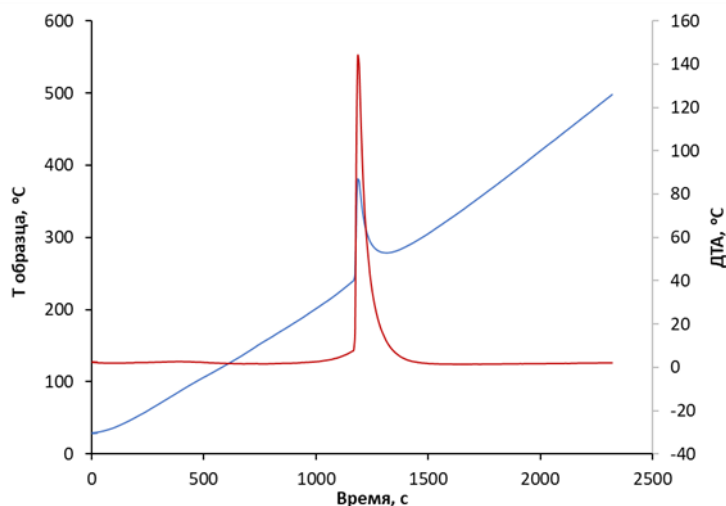


Расчетное значение теплового эффекта реакции *б* составляет 756.5 кДж с разогревом продуктов реакции до 1175 К при полном плавлении Na_2SO_4 (1157 К) и Bi_2O_3 (1098 К). Вследствие большого теплового эффекта в смеси $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$ после инициирования высокотемпературным точечным источником развивается самораспространяющаяся реакция с образованием желтовато-белого продукта, содержащего Bi_2O_3 и Na_2SO_4 (рис. 2).



Р и с . 2. Термограмма и продукт горения системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - 3 \text{Na}_2\text{O}_2$

Взаимодействие смеси $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$ начинается в условиях ДТА начинается также при температуре 250°C и сопровождается мощным экзотермическим эффектом (рис. 3).



Р и с . 3. Термограмма системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$

Спрессованные из смеси $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$ цилиндрические образцы после инициирования тепловым источником интенсивно горят со значительным разбуханием продукта реакции и образованием продукта темно-коричневого цвета.

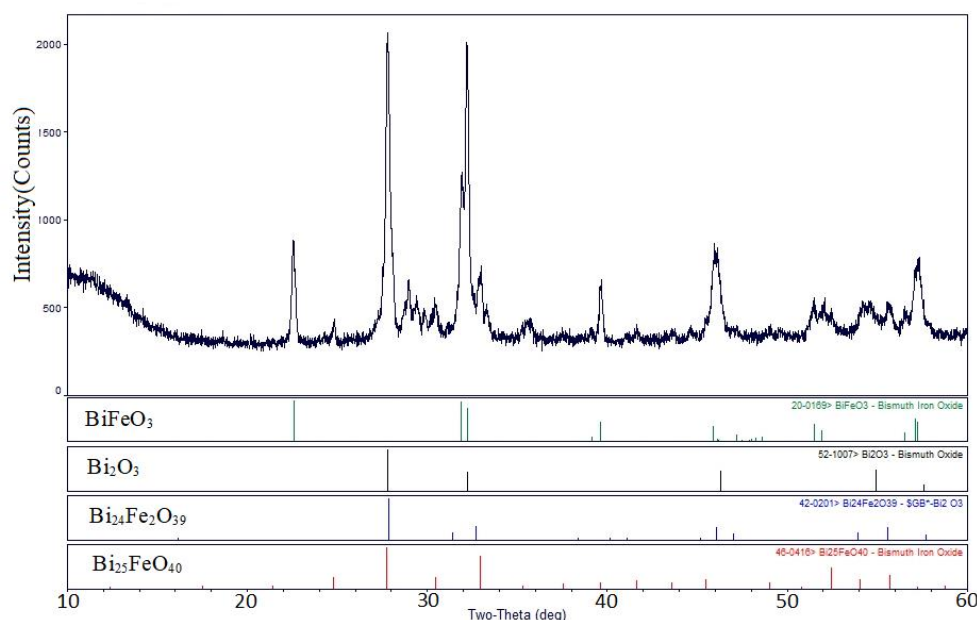


Р и с . 4. Развитие самораспространяющейся реакции и температура в системе $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - 6\text{Na}_2\text{O}_2$

Расчетное значение адиабатической температуры реакции 5 без учета инконгруэнтного плавления BiFeO_3 составляет $\sim 1357 \text{ K}$. С учетом

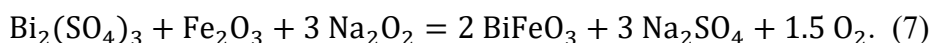
полного плавления Na_2SO_4 и частичного BiFeO_3 температура будет ограничена температурой плавления BiFeO_3 близкой к 1203 К (930°C). Как видно (рис.4), реакция 5 способна протекать в режиме самораспространяющегося синтеза с признаками значительного плавления. Измеренная температура с учетом теплопотерь составила 1157 К (884°C) и совпала с температурой плавления Na_2SO_4 . Температура пересечения экстраполяционных прямых восходящей и нисходящей ветвей температурного профиля волны горения (рис. 4) близка к 930°C, что практически совпадает с температурой инконгруэнтного плавления феррита висмута.

На рентгеновской дифрактограмме (рис. 5) продукта отделенного от Na_2SO_4 промывкой водой присутствуют характерные для BiFeO_3 рефлексы при $\sim 22,5^\circ$, дуплет при 32° и другие рефлексы BiFeO_3 . Вместе с тем присутствует рефлексы фаз, которые лишь предварительно можно отнести к Bi_2O_3 , $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.



Р и с . 5. Дифрактограмма нерастворимого продукта горения $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-6Na}_2\text{O}_2$

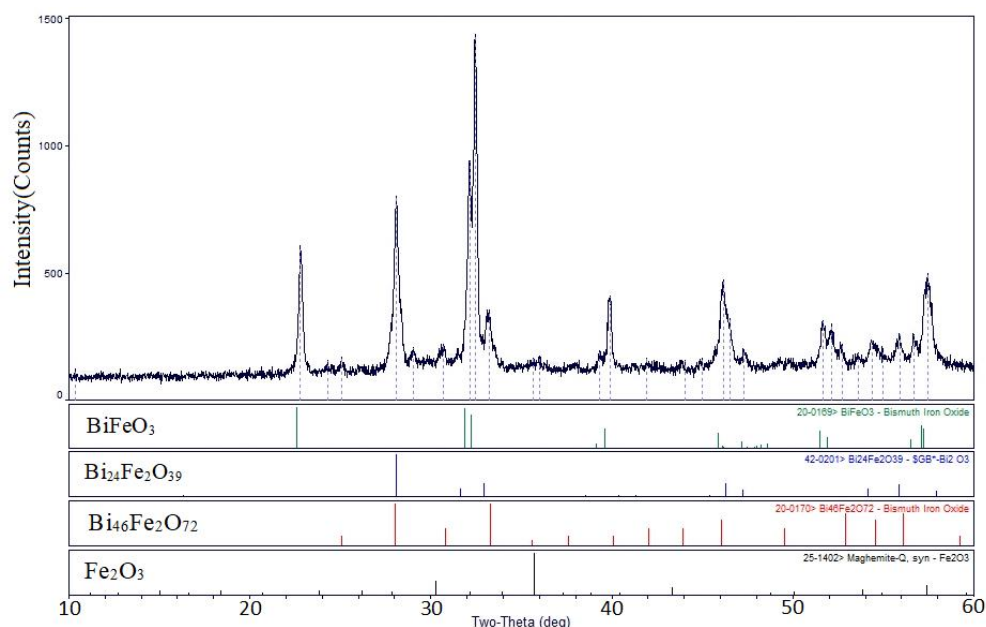
Снижение температуры реакции за счет замены $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на Fe_2O_3 с получением системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-3Na}_2\text{O}_2$ также позволяет осуществить процесс в режиме горения за счет экзотермической реакции.



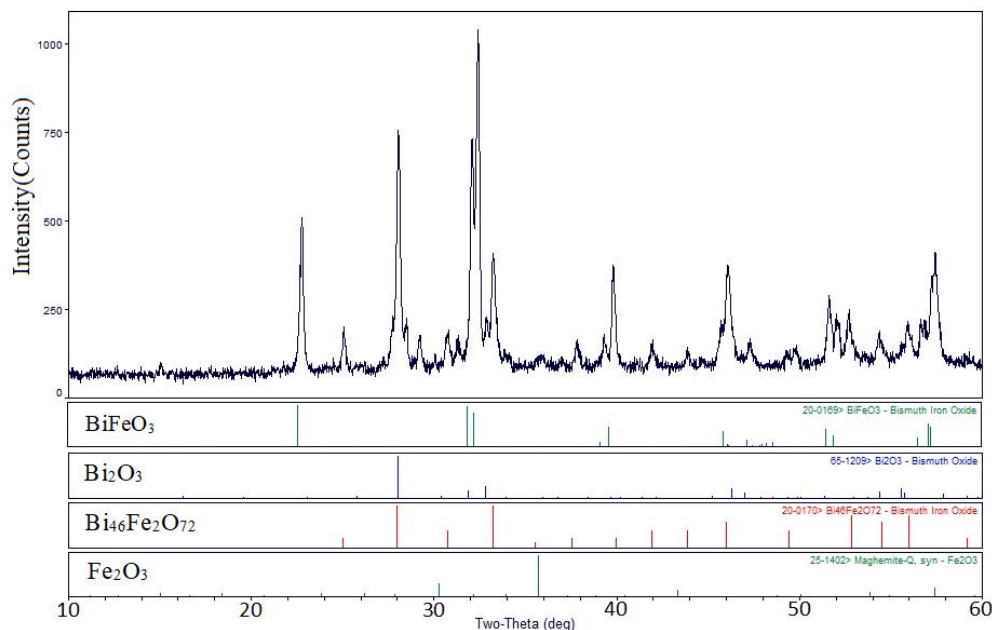
При этом также образуется фаза BiFeO_3 (рис. 6).

При нагреве полученного продукта до 700°C вместо ожидаемого увеличения содержания фазы BiFeO_3 наблюдалось усложнение дифрактограммы, что вероятно свидетельствует, наоборот, о распаде BiFeO_3 на примесные компоненты (рис. 7).

В таблице приведены величины некоторых термодинамических характеристики реакций твердофазного обмена в системах, содержащих $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и Na_2O_2 , рассчитанные с использованием данных [34–36] по методике [37]. Как видно, комбинируя состав систем можно в широком диапазоне изменять температурный режим синтеза, выбирая его оптимальное значение. Данные работы [32] показывают, что “тонкую настройку” синтеза методом твердофазного обмена можно осуществлять также, изменяя плотность реагирующей композиции, ее размер, массу и внешние тепловые условия.



Р и с . 6. Дифрактограмма нерастворимого продукта горения $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$



Р и с . 7. Дифрактограмма нерастворимого продукта горения системы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{Na}_2\text{O}_2$ после нагрева до 700°C

Т а б л и ц а 1

Зависимость теплового эффекта реакции образования BiFeO_3 и температуры разогрева продуктов от состава системы

Реакция	$-\Delta H_{298}$, кДж	T, К
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BiFeO}_3 + 6 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{O}_2$	1766.09	1357
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BiFeO}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{O}_2$	892.76	1230
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{BiFeO}_3 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{O}_2$	1009.62	1360
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{Na}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} 2 \text{BiFeO}_3 + 4 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 1.5 \text{O}_2$	892.76	1135

Заключение

Оценка термодинамических параметров и экспериментальные данные показали, что самораспространяющийся твердофазный обмен, протекающий в твердофазных системах $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ вполне удовлетворяет условиям образования мультиферроика BiFeO_3 . Многовариантность условий процесса по составу и термодинамическим

характеристикам может быть положена в основу разработки технологических методов синтеза феррита висмута.

Благодарность

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова Никифоровой Галине Евгеньевне за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

Информация о финансовой поддержке

Исследования проводились в рамках государственного задания (номер госрегистрации 126012215939-1).

Список литературы

1. Веневцев Ю.Н., Любимова В.Н. Сегнетомагнитные вещества / Москва: Наука, 1990. 184 с.
2. Пятаков А.П., Звездин А.К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // Успехи физических наук. 2012. Т. 182. № 6. С. 593-620. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0182.201206b.0593>
3. Suzdalev I.P. Multifunctional nanomaterials // Russ. Chem. Rev. 2009. 78 (3), P. 249-282. <https://doi.org/10.1070/RC2009v078n03ABEH003901>
4. Калгин А.В., Григорьев Е.С., Граби З.Х. Магнитоэлектрический эффект: история, современное состояние исследований и перспективы применения // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2013. № 03/2 (122). С. 49-63.
5. Композитный магнитоэлектрик на основе керамики ниобата натрия-калия и феррита бария / О.В. Малышкина, Г.С. Шишков, А.И. Иванова, Ю.А. Малышкин, Ю. А. Алехина // Изв. РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 11. С. 1670-1673. <https://doi.org/10.31857/S0367676520110174>
6. Controllable gnetoelectric coupling behavior in CoFe_2O_4 – $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ nanostructured films / Wan J.-g., Weng Y., Wu Y., Li Zh., Liu J.-m., Wang G. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 465708-465712. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/46/465708>
7. Журавлев В.А., Минин Р.В., Итин В.И. Композиционные мультиферроики составов $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ – $x\text{BaTiO}_3$ и $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ – $x\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ с темплатной структурой // Изв. вузов . Физика. 2022. Т. 65. № 12. С.117-127. <https://doi.org/10.17223/00213411/65/12/117>
8. Magnetic and magnetoelectric properties of particulate $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ – $(1-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites / Gridnev S.A., Kalgin A.V., Amirov A.A., Milov I.K. // Ferroelectrics. 2010. Vol. 397. P. 142–150. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.484775>
9. Лалетин В.М. Магнитоэлектрические свойства объемных керамических материалов цирконат-титанат бария свинца – феррит никеля // Вестник Новгородского государственного университета. 2014. №80. С.60-64.

10. Catalan G., Scott J. F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite // *Adv. Mater.* 2009. Vol. 21. P. 2463-2485. <https://doi.org/10.1002/adma.200802849>
11. Великанова И.А., Глинская А.А., Дудчик Г.П. Синтез и исследование свойств новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO_3 // *Труды БГТУ*. 2019. Серия 2. № 1. С. 112-120.
12. Температурная эволюция кристаллической структуры твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ / Д.В. Карпинский, И.О. Троянчук, В.В. Сиколенко [и др.] // *Физика твердого тела*. 2014, Т. 56. № 11. С. 2191-2196.
13. Влияние предварительной механохимической обработки на фотокаталитическую активность феррита висмута / Т.В. Краснякова, С.А. Юрчило, В.В. Моренко, и др. // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61. № 3. С. 359-365. <https://doi.org/10.31857/S0453881120030181>.
14. Selbach S. M., Mari-Ann Einarsrud, Tor Grande On the Thermodynamic Stability of BiFeO_3 // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P.169-173.
15. Royen P., Swars K. Das System Wirmutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd // *Angew. Chem.* 69. Jahrg. 1957. Nr. 24.
16. Low Temperature Synthesis and Properties of BiFeO_3 / Asad Feroze, Muhammad Idrees, Deok-Kee Kim et al // *Journal of electronic materials*. V. 46. No. 7. 2017. P.4582-4589. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5463-3>
17. Morozov M.I., Lomanova N.A., Gusarov V.V. Specific Features of BiFeO_3 Formation in a Mixture of Bismuth (III) and Iron (III) Oxides // *Russian Journal of General Chemistry*. 2003. Vol. 73. No. 11. P. 1676-1680.
18. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO_3 ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / Y.P. Wang, L. Zhou, M.F. Zhang, X.Y. Chen, J.M. Liu, Z.G. Liu // *Appl.* 2004. V. 84. P. 1731-1733 <https://doi.org/10.1063/1.1667612>
19. Ендржеевская-Шурыгина В.Ю., Жереб В.П., Бабицкий Н.А. Кинетика твердофазного синтеза феррита висмута со структурой силленита // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2012. 6 (5). С. 696-702.
20. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. Peculiarities of a solid-state synthesis of multiferroic polycrystalline BiFeO_3 // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. № 22. P. 5431-5436.
21. Химические и механохимические методы оптимизации свойств BiFeO_3 / А.И. Миллер, И.А. Вербенко, А.А. Гусев, А.А. Павелко, К.П. Андрюшин, Л.А. Резниченко // *Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы»*. 2011. 08.2. С. 4-6.
22. Особенности тепловых, магнитных и диэлектрических свойств мультиферроиков BiFeO_3 и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ / А.А. Амиров [и др.] // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. № 6. С.1123-1126.
23. Оксидные соединения системы оксид висмута (III) – оксид железа (III) Часть II. Расплавы и термодинамические свойства / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, Л.Т. Денисова, В.М. Скориков // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 3. 2012. № 5. P. 261-273.

24. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃ / M. S. Bernardo, T. Jardim, M. Peiteado et al. // J. Eur. Cer. Soc. 2011. V. 31. №16. P. 3047-3053. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.018>
25. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование парообразования в системе Bi₂O₃-Fe₂O₃ // Журн. физ. хим. 2011. Т.85. № 1. С. 31-35.
26. Carvalho T.T., Tavares P.B. Synthesis and thermodynamic stability of multiferroic BiFeO₃ // Mater. Lett. 2008. V.62. P. 3984-3986.
27. Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites/ C. Chen, J. Cheng, Yu Sh., L. Che, Z. Meng // Journ. Cryst. Growth. 2006. V. 291. P. 135-139.
28. Microstructural, optical and magnetic characterizations of BiFeO₃ multiferroic nanoparticles synthesized via a sol-gel process / Heng Wu, Piaojie Xue, Yao Lu, Xinhua Zhu // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 731. P. 471-477.
29. Роль условий соосаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического BiFeO₃ / О.В. Проскурина [и др.] // Ж. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 160-167. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2102015X>
30. Формирование наночастиц BiFeO₃ с использованием струйного микрореактора / О.В. Проскурина, И.В. Ноговицин, Т.С. Ильина, Д.П. Данилович, Р.Ш. Абиев, В.В. Гусаров // Ж. общей химии. 2018. Т. 88. № 10. С. 1699-1704. <https://doi.org/10.1134/S0044460X18100189>
31. Synthesis and investigation of properties of new solid solutions on the base of bismuth ferrite BiFeO₃ / L.A. Bashkirov, G.P. Dudchik, A.A. Glinskaya, I.A. Vialikanava // Sviridov Readings. Minsk. 2019. Iss. 15. P. 19-31.
32. Шаповалов В.В., Берестовая А.А. Анализ процесса образования феррита цинка при твердофазном обмене в системе ZnSO₄-Fe₂(SO₄)₃-Na₂O₂ в условиях динамического нагрева // Вестник Тверского гос-го университета. Серия: Химия. 2024. № 3(57). С. 50. <https://doi.org/10.26456/vtchem2024.3.5>
33. Прибор термического анализа с открытым аппаратным и программным интерфейсом / В.В. Шаповалов, И.А. Удодов, О.Ю. Светлаков, С.В. Журавлев, Е.Ю. Капитанчук // Физика и техника высоких давлений. 2024. Т. 34. № 4. С.1-7.
34. Термические константы веществ: база данных [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
35. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин [и др.] // Справочник под редакцией А.П. Зефинова. Москва: Атомиздат. 1965. 460 с.
36. Thermodynamics of Solid-Phase Exchange Synthesis of 3d-Metal Spinels in Oxide-Salt Systems / V.V. Shapovalov, A.A. Berestovaya, O.Yu. Svetlakov, and V.O. Gromenko // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2025. Vol. 70. No. 12. P. 1910-1917. <https://doi.org/10.1134/S0036023625603964>
37. Phapale S., Mishra R., Das D. Standard Enthalpy of Formation and Heat Capacity of Compounds in the Pseudo-Binary Bi₂O₃-Fe₂O₃ System // J. Nucl. Mater. 2008. V.373. P.137-141. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.036>

Об авторах:

ШАПОВАЛОВ Валерий Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: wwshapovalov@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8634-8929, SPIN-код: 2428-5889, РИНЦ AuthorID: 823100.

СВЕТЛАКОВ Олег Юрьевич – научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: nkam77@mail.ru, ORCID: 0009-0003-6351-3751, SPIN-код: 1686-7927, РИНЦ AuthorID: 1269386.

ГРОМЕНКО Виктория Олеговна – младший научный сотрудник отдела синтеза неорганических веществ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон» (283049, г. Донецк, ул. Бакинских комиссаров д. 17а). E-mail: vika_gromenko@mail.ru, ORCID: 0009-0002-8629-104X, SPIN-код: 5932-3822, РИНЦ AuthorID: 1301260.

FORMATION OF BiFeO_3 BY SOLID-PHASE EXCHANGE SELF-PROPAGATION INTERACTION IN THE SYSTEMS $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ AND $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$

V.V. Shapovalov, O.Yu. Svetlakov, V.O. Gromenko

*Research Institute "Reaktivelectron", Donetsk
Department of Inorganic Synthesis*

Bismuth ferrite (BiFeO_3) and composites based on it are promising materials possessing both magnetic and ferroelectric properties, making them promising for use in new electronic devices controlled by static electric potential and magnetic fields. A solid-phase exchange method, occurring as a self-propagating reaction equivalent to combustion in systems containing $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 , and Na_2O_2 , is considered for the first time as a method for synthesizing bismuth ferrite. According to the calculated thermodynamic characteristics of the reactions, the temperature range of the processes lies within the temperature range of bismuth ferrite formation. The formation of BiFeO_3 has been experimentally confirmed. Multiple process conditions for temperature, composition, and thermophysical characteristics allow for the selection of optimal process parameters for bismuth ferrite synthesis.

Keywords: *multiferroic, bismuth ferrite, synthesis, sodium peroxide, solid-phase exchange, combustion, diffraction pattern*

Дата поступления в редакцию: 17.02.2026.

Дата принятия в печать: 24.02.2026.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 66.092-977

DOI 10.26456/vtchem2026.2.12

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ЛИГНИНА

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева, М.Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

В статье представлены данные исследования процесса термической деструкции щелочного лигнина ели с помощью методов термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектропии. Представлены экспериментальные данные, на основании которых проведено кинетическое моделирование и рассчитаны параметры Аррениуса, полученные с помощью модельнезависимых методов и метода нелинейной регрессии. Предложен формально кинетический механизм термической деструкции щелочного лигнина ели.

Ключевые слова: щелочной лигнин, термический анализ, кинетика деструкции

Введение

Лигнин является вторым по распространенности полимерным материалом в природе после целлюлозы и на его долю приходится 10–30% (масс.) от лигноцеллюлозной биомассы.

Лигнины, как правило, представляют собой нерегулярные структуры, образующие высоко конденсированные перекрестно-сшитые полимерные сети, придающие биомассе механическую прочность, а также жесткость для сопротивления внешним силам [1].

Структурно лигнины представляют собой трехмерные аморфные полимеры, состоящие из трех типов монолигнолов с различными межзвенными связями, включая эфирные связи (например, α -О-4, 5-О-4 и β -О-4) и конденсированный углерод – углеродные связи (например, 5-5, β - β , β -5 и β -1 связи) [2]. Данные элементарные звенья также называются фенилпропановыми единицами, которые условно обозначаются как C_6-C_3 или как единицы C_9 (см. рисунок 1).

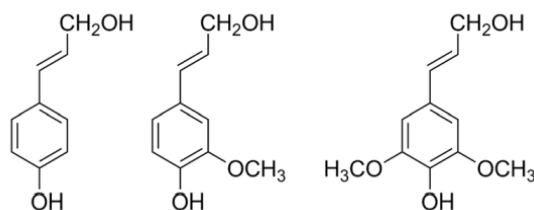


Рис 1. Три типа монолигнолов слева-направо
(п-кумариловый спирт, конифериловый спирт и синапиловый спирт)

Более древний по эволюционному происхождению хвойный лигнин, характеризуется более простым химическим строением, чем лигнин лиственных пород, поскольку состоит в основном из гваяцилпропановых структурных единиц (G-единицы). В состав лиственного лигнина входят как гваяцилпропановые единицы, так и сиригинилпропановые единицы. Гваяцилпропановые единицы рассматриваются как производные пирокатехина. Спирингилпропановые единицы (S – единицы) как производные пирогаллола.

На предприятиях лигнин складывается в отвалах и оказывает негативное влияние на окружающую среду. Значительные количества лигнина образуются при гидролизных производствах, ксилита, кормовых дрожжей и проч. В большом количестве лигнины образуются при производстве бумаги. В зависимости от технологии получения целлюлозы может образовываться сульфатный или сульфитный лигнин.

Сульфатный лигнин широко применяется в различных целях для получения фенолформальдегидных смол, древесных плит, картона, пластификатора бетонов, керамики и огнеупоров; в качестве сырья для аэрогелей – изоляционных материалов, а также в энергетических целях. Поэтому исследование процесса термической деструкции лигнина является важной задачей для многих практических приложений.

Методы и методики

В качестве сырья использовался чистый образец щелочного лигнина или экстрагированного щелочной среде (pH = 10,5). Исследование термической деструкции образца лигнина было выполнено с помощью термовесов NETZSCH TG IRIS 209 F1. Данные для исследования кинетических закономерностей получены посредством термического анализа в интервале от 50 до 600 °C в среде аргона. Образцы помещались в алюминиевые тигли и нагревались с различной скоростью, которая составляла 2,5; 5; 7,5 и 10 °C/мин. Обработка кинетических закономерностей осуществлялась с помощью программы NETZSCH «Termokinetik 3.1».

Следует отметить, что данные термогравиметрического анализа также применялись для разделения совмещенных эффектов потери массы образца в ходе термодеструкции образца лигнина с помощью программы NETZSCH «Peak Separation». Тепловые эффекты, сопровождающие процесс термодеструкции образца лигнина были исследованы с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix.

Масс-спектроскопическое исследование летучих продуктов термической деструкции щелочного лигнина ели проводилось с помощью квадрупольного масс-спектрометра NETZSCH 403C Aeolos. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии проводилось при условиях, аналогичных термогравиметрическому анализу.

Результаты и обсуждения

Результаты проведенных исследований процесса термодеструкции щелочного лигнина представлены на рисунке 2а, согласно которым процессу деструкции исследуемого образца соответствует три эффекта потери массы максимумы, которых

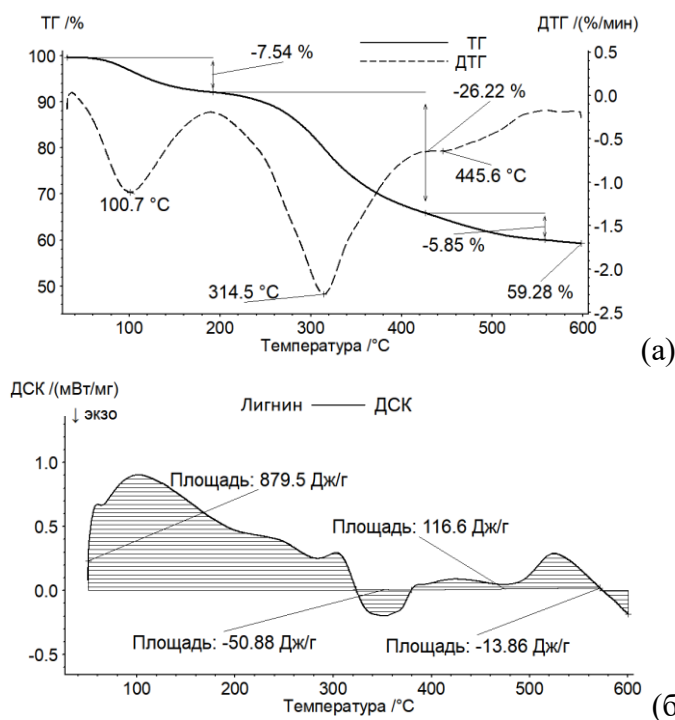


Рис. 2. Данные анализа ТГ, ДТГ (а) и ДСК (б) образца лигнина ели

наблюдаются при температурах 100,7°C; 314,5°C и 445,6°C. Данные пики соответствуют потере влаги и процессам более глубокого термического распада лигнина с отрывом ряда функциональных групп и образованием других летучих соединений.

Исследованный образец лигнина обладает относительно небольшим выходом летучих продуктов по сравнению другими компонентами растительной биомассы, что весьма характерно для различных типов лигнинов, которые обладают достаточно высокой термостойкостью. Нагрев образца в среде аргона до 600°C со скоростью нагрева 10 °C/мин способствовал формированию твердого углеродного остатка с массовым выходом 59,28%. Литературные источники также подтверждают низкий выход летучих продуктов при термической деструкции лигнинов [3, 4].

Полученные результаты анализа образца елового лигнина методом дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что в интервале температур до 320 °C эффекты потери влаги образца и термической деструкции носят эндотермический характер (см. рисунок 2б). В интервале от 320 до 380 °C наблюдается экзотермический эффект, вероятно, связанный с процессами конденсации низкомолекулярных фенолов.

Разделение совмещенных эффектов процесса термодеструкции лигнина или представлено на рисунке 4(а). Анализируя данные рисунка 3(а), можно сделать вывод, что процесс протекает в 4 основные стадии, причем масса летучих продуктов, образующихся на разных стадиях термодеструкции, принимает различные значения.

Парциальная площадь стадий термодеструкции 1 – 4 составляет 19,9%; 32,3%; 27,4% и 20,4% соответственно. Стадия 1 соответствует сушке образца и выделению летучих продуктов термодеструкции, образуемых при разрушении органических компонентов лигнина низкой термостойкости – фенольных жирных кислот их эфиров и солей. Стадии 2 и 3 отвечают процессам глубокого разрушения лигнина, которые протекают в близких температурных интервалах и являются экзотермическими, согласно данным рисунка 2(б). Стадия 4 эндотермична, протекает в достаточно широком температурном диапазоне и, вероятно, связана с процессами дальнейшего разрушения структуры лигнина. Согласно данным, представленным на рисунке 3(б), летучие продукты термической деструкции лигнина соответствуют молекулярно – массовому распределению от 2 до 90 Да.

Моделирование кинетики процесса термодеструкции на первом этапе было выполнено с применением модельнезависимых методов. Кинетические данные, полученные при использовании различных модельнезависимых методов, представлены в таблице 1. Согласно

полученным кинетическим данным, представленным в таблице 1 можно отметить, что данные модели имеют весьма большой разброс в значениях вычисляемых кинетических параметров процесса термодеструкции. Это может объясняться общей особенностью модельнезависимых методов, которые рассматривают сложный процесс термической деструкции как одностадийный.

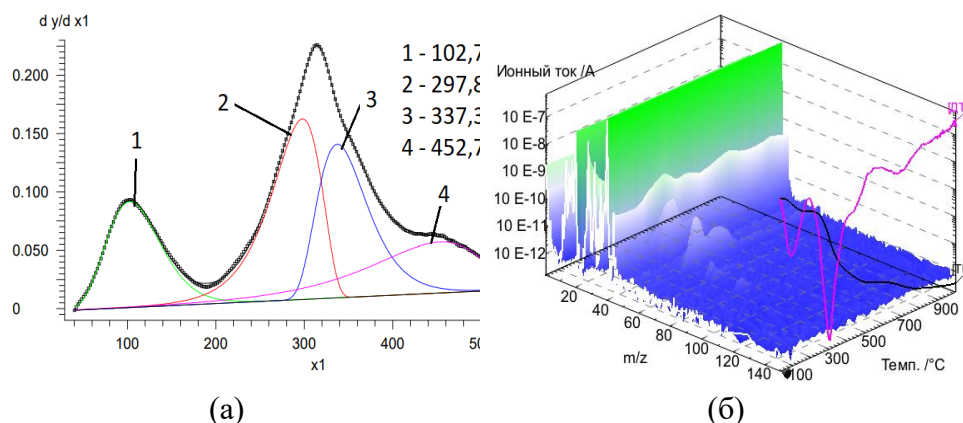


Рис. 3. Разделение пиков термической деструкции щелочного лигнина ели с помощью программы NETZSCH «Peak Separation» (а) и данные ТГМС процесса термической деструкции образца лигнина (б)

Следует отметить, что информация, полученная модельнезависимыми методами, необходима для статистически достоверного определения модели процесса методом нелинейной регрессии.

Таблица 1.

Кинетические данные, полученные с помощью модельнезависимых методов

Параметр	Метод 1641	ASTM E698	Фридман	Озава-Флин-Волл
Еакт, кДж/моль	83,4±19,9	149,4±14,6	90-(0)-260-280	80-(0)-250-270
log(A), c ⁻¹	8,7	11,0	8-(0)-23-22	7-(0)-17-19

На рисунках 4 и 5 соответственно представлены зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии лигнина согласно применяемым моделям Озава-Флин-Волла и Фридмана. Зависимости, представленные на рисунках 4(а) и 5(а), характеризуются достаточно высокими начальными уровнями кинетических параметров процесса и далее следует их снижение до нулевых значений, после чего следует резкий выход на

плато, как энергии активации, так и предэкспоненты процесса на основной и завершающей стадиях процесса термодеструкции.

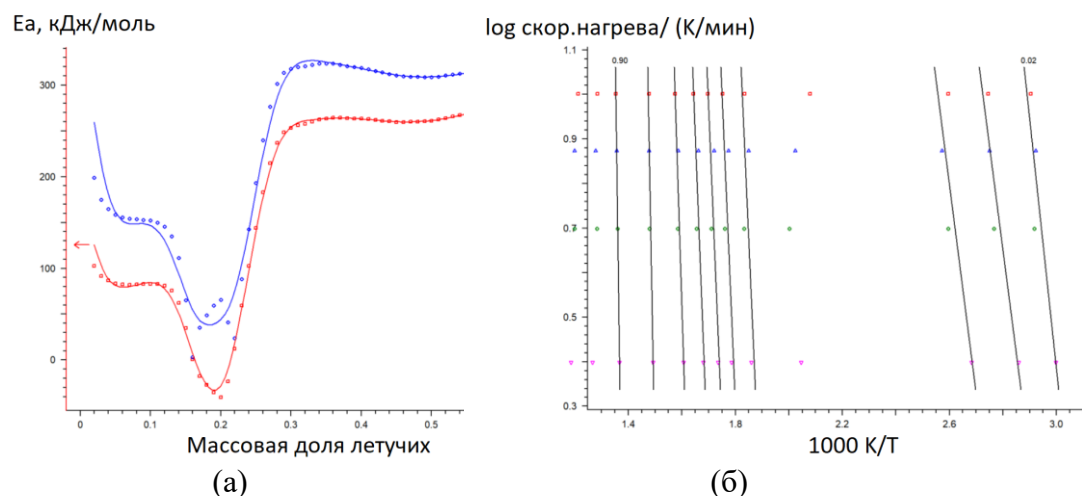


Рис. 4. Графики зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии образца (а) и скорости нагрева от обратной температуры (б) в процессе термодеструкции лигнина ели согласно модели Озавы-Флин-Волла

Рисунок 5(а) полученный с помощью модели Фридмана достаточно схож с данными по модели Озавы-Флин-Волла. Представленные на рисунке 5(б) графики функции $\log(dx)/dt = f(1/T)$, построенные при расчете модели по методу Фридмана и данные на рисунке 4(б) полученным по модели Озавы-Флин-Волла фиксируют изменение наклона линий прямо пропорциональных энергии активации с увеличением степени превращения, что свидетельствует о наличии более чем одной стадии термодеструкции в исследуемом температурном интервале.

Модельнезависимые методы, не смотря на свою универсальность и независимость от степени конверсии и скорости нагрева образца, не позволяют получить простейшие кинетические данные о стадиях реакции и формально кинетическом механизме реакции, поэтому в работе были использованы методы нелинейной регрессии.

Результаты кинетического моделирования термогравиметрических данных процесса термической деструкции лигнина ели, полученные с помощью метода нелинейной регрессии, представлены на рисунке 6. Как видно из данных рисунка 6, процесс термической деструкции лигнина ели состоит из трех стадий.

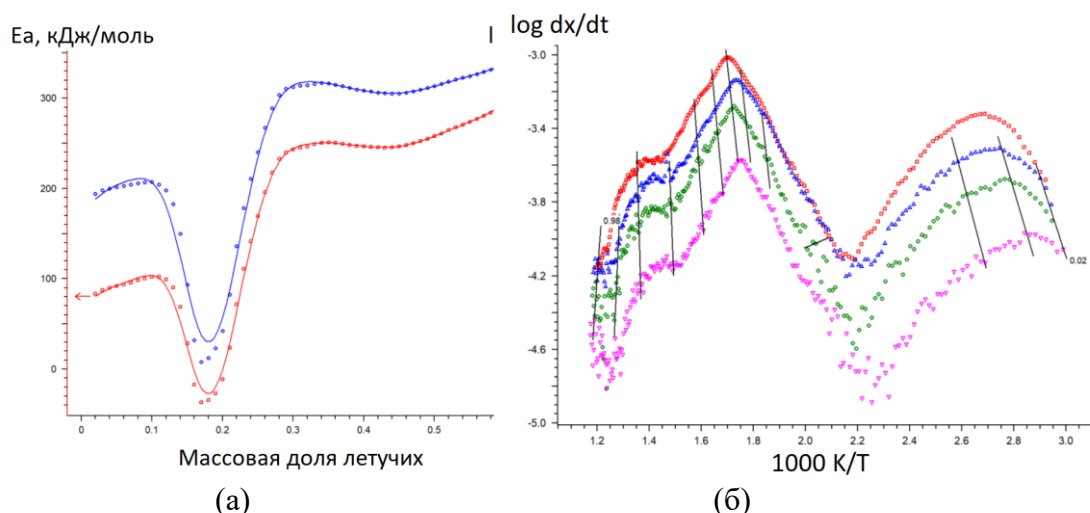


Рис. 5. Зависимости энергии активации термодеструкции и предэкспоненциального множителя от конверсии лигнина ели (а) и степени превращения от обратной температуры (б) согласно модели Фридмана

Стадии 1, 2 процесса термодеструкции лигнина ели являются симультанными, а стадии 2, 3 – консекитивные. Представленные в настоящей статье экспериментальные данные по энергии активации термической деструкции могут несколько отличаться от литературных данных, что может быть связано как с типом исследуемого лигнина, так и применяемыми расчетными моделями. Так по другим данным энергия активации термической деструкции лигнина в диапазоне температур 200-600 °С принимает значения в диапазоне 75-174 кДж/моль [5, 6], что расходится с представленными результатами моделирования методами нелинейной регрессии по термической деструкции лигнина ели. Вероятно, это связано с различиями в структуре исследуемых образцов.

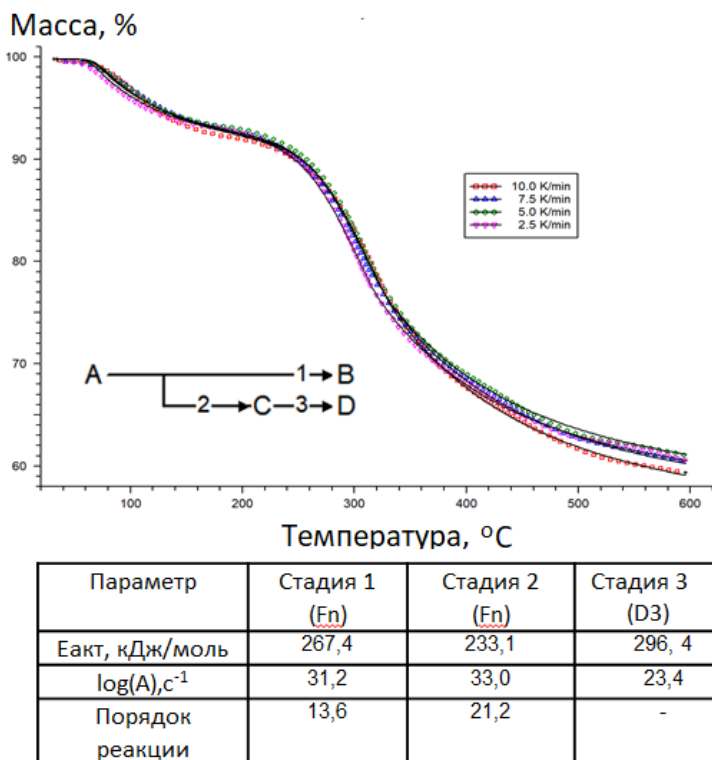


Рис.6. Формально-кинетическая модель термической деструкции лигнина ели, полученная с помощью метода нелинейной регрессии

Процесс термической деструкции лигнинов весьма сложен, о чем косвенно свидетельствует многокомпонентный состав летучих продуктов, который включает в себя несколько сотен различных химических веществ, поэтому исследование механизмов термодеструкции лигнинов различного происхождения и способов получения остается важной задачей будущих исследований.

Заключение

На основании анализа полученных данных можно сделать выводы:

1. Процесс термической деструкции лигнина ели достаточно сложен, поэтому выделить количество отдельных стадий термической деструкции весьма сложно;
2. По данным термогравиметрического анализа парциальные площади стадий 1-4 термической деструкции лигнина ели составляют 19,9%; 32,3%; 27,4% и 20,4% соотв.;
3. В интервале температур до 320 °С происходит потеря влаги образца и первичного термического разрушения, а процесс термической

деструкции носит эндотермический характер. В диапазоне от 320 до 380 °С наблюдается экзотермический эффект, вероятно, связанный с процессами конденсации низкомолекулярных фенолов.

4. Анализ данных моделирования кинетики деструкции лигнина с помощью модельнезависимых методов показал, что начальные этапы термодеструкции обладают низкими значениями энергии активации, затем происходит снижение энергии активации (переход в реакционное состояние) и далее постепенное увеличение энергии активации с выходом значений на плато в диапазоне 250-280 кДж/моль.

5. Согласно кинетическому моделированию термодеструкции методом нелинейной регрессии процесс термической деструкции лигнина протекает в три стадии с энергиями активации 267,4; 233,1 и 296 кДж/моль соотв.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (25-29-01494).

Список литературы

1. R. Chandra, R. Bura, W. Mabey, A. Berlin, X. Pan and J. Saddler, in *Biofuels*, ed. T. Scheper and L. Olssen, Springer, Berlin, 2007, vol. 108, p. 67.
2. G. Brunow and K. Lundquist, in *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, ed. C. Heitner, D. R. Dimmel and J. A. Schmidt, CRC Press, 2010, p. 267.
3. Вахнина Т.Н., Сусоева И.В., Аносова Е.Б. и др. Оценка термодеструкции лигноцеллюлозных наполнителей и композиционных материалов на их основе. *Известия КГАСУ*, 2017, № 1 (39).
4. Aseeva R. M., Serkov B. B., Sivenkov A. B. Influence of natural aging on the physico chemical and fire properties of wood // *Izvestiya UFU. Tehnicheskie nauki*. 2014. № 9 (158) P. 206–217.
5. Маляр Ю.Н., Шарыпова В.И., Казаченко А.С. и др. Изучение органосольVENTных лигнинов с методами гЕльпроникающей хроматографии и термического анализа. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия»* (2019), С.80.
6. Caballero J.A., Font R., Marcilla A. Study of the primary pyrolysis of Kraft lignin at high heating rates: yields and kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1996. Vol. 36(2), P. 159– 178.

Об авторах:

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь,

наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: pn-just@yandex.ru, ORCID 0000-0002-0400-8064, SPIN-код: 4270-8180, AuthorID: 607513.

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: tschalov_k@mail.ru, ORCID 0000-0002-6611-9667, SPIN-код: 7489-5329, AuthorID: 730798.

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru, ORCID 0000-0001-9366-5201, SPIN-код: 6628-9111, AuthorID: 641375.

СУЛЬМАН Михаил Геннадиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, E-mail: sulmanmikhail@ya.ru, ORCID 0000-0001-6543-617X, SPIN-код: 7354-8329, AuthorID: 53693.

KINETIC MODELING OF THE PROCESS OF THERMAL DESTRUCTION OF LIGNIN

Yu.V. Lugovoy, K.V. Chalov, A.A. Stepacheva, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

This article presents data from a study of the thermal degradation of alkali spruce lignin using thermogravimetry, differential scanning calorimetry, and mass spectroscopy. Experimental data are presented, which were used to conduct kinetic modeling and calculate the Arrhenius parameters obtained using model-independent methods and nonlinear regression. A formal kinetic mechanism for the thermal degradation of alkali spruce lignin is proposed.

Keywords: *alkali lignin, thermal analysis, degradation kinetics.*

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.

Дата принятия в печать: 06.03.2026.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.134

DOI 10.26456/vtchem2026.2.13

ИОН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ С ЦЕФАЗОЛИНОМ

Т.В. Крюков, А.Г. Джабраилова, Е.В. Найман, В.П. Удовенко,
Г.И. Мантров

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», Тверь

Описана конструкция и электроаналитические характеристики ионселективного электрода (ИСЭ) для количественного определения цефазолина. В качестве электродноактивных (ЭАВ) соединений в ИСЭ были использованы комплексы эрбия с цефазолином. Проведено потенциометрическое определение цефазолина в фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: электрод, потенциометрия, мембрана, электродная функция.

Цефазолин (Czl) (рис. 1) относится к бета-лактамным антибиотикам, проявляя активное бактерицидное действие. Механизм этого действия связан с повреждением клеточной мембраны бактерий, находящихся в стадии размножения, что обусловлено специфическим ингибированием ферментов клеточных мембран [1]. Настоящее исследование посвящено разработке ионселективных электродов для экспрессного определения цефазолина в биологических жидкостях.

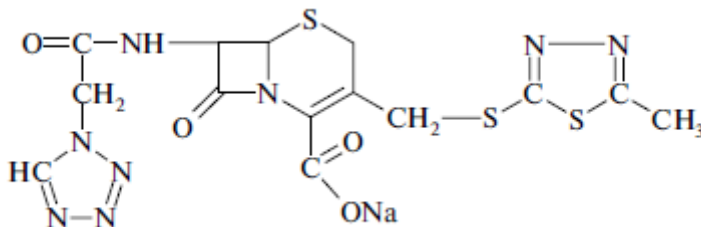


Рис. 1. Структурная формула натриевой соли цефазолина.

Для качественного и количественного анализа и определения многих лекарственных веществ описано использование таких методов как: УФ-спектроскопия [2], микробиологического [3], вольтамперометрического [4], [5]. Эти методы требуют значительного

времени для подготовки пробы к анализу, а также использования дорогостоящего оборудования. В настоящее время для количественного определения многих лекарственных веществ предложены надёжные ионоселективные электроды (ИСЭ), которые наряду со значительным упрощением аналитической процедуры позволяют получить достаточно высокую чувствительность и низкую погрешность измерений. Для цефазолина в работах [9,10] были описаны как твердотельные ИСЭ с ЭАВ на основе комплексов железа (III), так и ИСЭ с пластифицированной мембраной с ЭАВ на основе ионных ассоциатов цефазолина с тетрадециламонием. В связи с вышеизложенным целью нашей работы явилось создание ИСЭ с откликом на цефазолин с использованием в качестве ЭАВ комплекса эрбия с цефазолином.

Экспериментальная часть

Использовали натриевую соль цефазолина фармакопейной чистоты. В качестве электродноактивного вещества (ЭАВ) использовали комплексы эрбия с цефазолином, полученные по методике аналогичной описанной в [9] для получения комплексов цефазолина с железом(III).

Полученный ЭАВ использовали для изготовления ионоселективных мембран по методике, описанной ранее [6]. Состав использованных ионоселективных мембран (% по массе): 5 - ЭАВ, 40 - ПВХ, 55 - ДОФ. Для изготовления ИСЭ в цилиндрический корпус из ПВХ помещали токоотвод, который имел гибкий металлический вывод для присоединения к иономеру. (рис. 2)

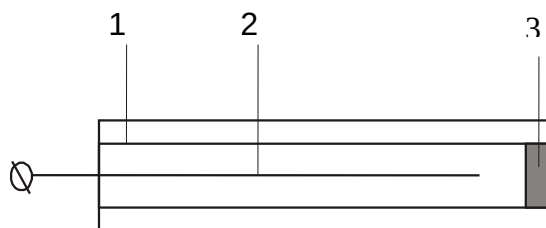
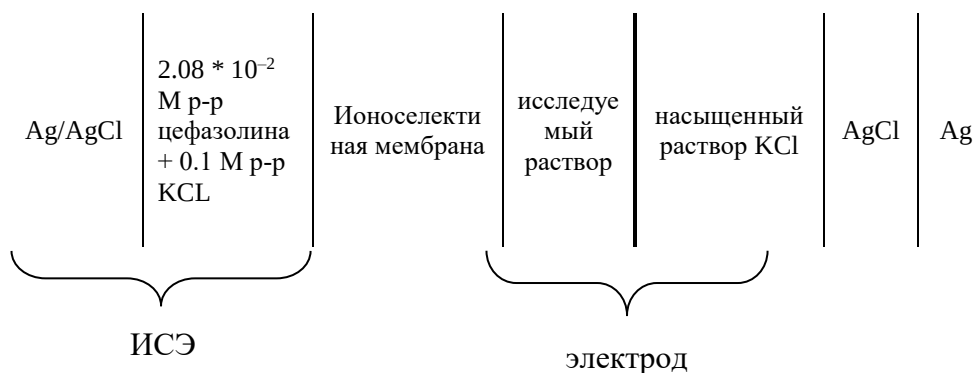


Рис. 2. Схема ИСЭ 1– корпус из ПВХ, 2– токоотвод, 3– ионоселективная мембрана

Для определения электродных характеристик, изготовленных ИСЭ использовался иономер И-130 и электрохимическая ячейка, изображённая на схеме.

Схема электрохимической ячейки



Результаты и их обсуждения

Электродная функция ИСЭ представлена на рис. 3.

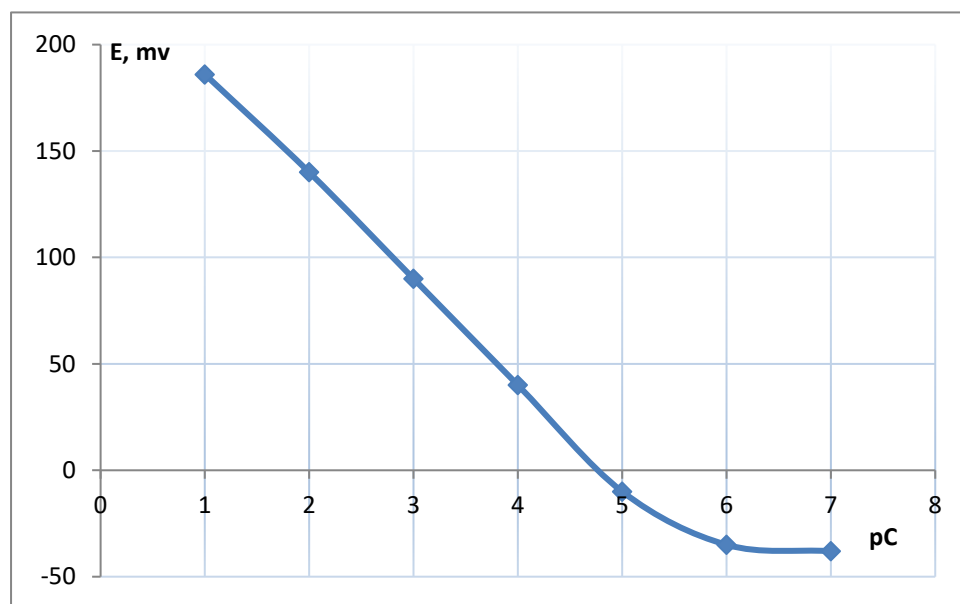


Рис. 3. Зависимость потенциала ИСЭ (E) от концентрации (pC) водного раствора цефазолина

Из представленных результатов видно, что в интервале pC 1–5 экспериментальные точки описываются уравнением прямой. Линейный участок электродной функции наряду с близкой к нернстовской

величиной её крутизны свидетельствует о возможности практического использования ИСЭ для определения цефазолина. Основные метрологические характеристики ИСЭ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные метрологические характеристики ИСЭ для определения
цефазолина

ЭАВ	Диапазон линейности pC	Крутизна электродной функции, мВ/pC	Рабочий диапазон pH	Время отклика, с
Er(Czl) ₃	1-5	52,0	3,0 – 5,0	6

Известно, что во многих биологических жидкостях могут присутствовать в значительных количествах катионы биометаллов, которые могут исказить отклик ИСЭ. Поэтому мы определили коэффициенты селективности ИСЭ к некоторым катионам методом смешанных растворов [7]. Коэффициенты селективности представлены в табл. 2, из которой видно, что Na⁺, K⁺, Ca²⁺ практически не влияют на работу ИСЭ.

Таблица 2

Логарифмы коэффициентов селективности ИСЭ(Er(Czl)₃)

Мешающие ионы	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
ИСЭ(Er(Czl) ₃)	-2,2	-2,7	-3,0

Для оценки возможности практического использования, изготовленного ИСЭ было проведено определение содержания цефазолина в готовой лекарственной форме (Цефазолин, ПАО «Биосинтез», Россия). Все измерения проводились в среде буферного раствора pH=4,01 (бифталат калия) методами прямой потенциометрии. Результаты представлены в табл. 3. Из нее видно, что взятые и найденные значения находятся в хорошем соответствии, а доверительный интервал имеет величину, обычную для методов прямой потенциометрии и потенциометрического титрования.

Таблица 3

Результаты определения содержания методом прямой
потенциометрии

Антибиотик	Взято, г	Найдено, г
Цефазолин (Czl)	0, 050	0,047±0,003

Выводы

1. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность использования комплексов эрбия с цефазолином в качестве электродноактивного вещества при создании ионселективного электрода (ИСЭ) с откликом на цефазолин.
2. Установлено, что электродная функция исследуемого ИСЭ близка к нернстовской, имеет прямолинейный участок в диапазоне $pC = 1-5$ с углом наклона 52 мВ/рС и время отклика 6 с.
3. Работа электрода не зависит от рН среды в диапазоне от 3 до 5.
4. На работу электрода не оказывают влияние мешающие катионы биометаллов (Na^+ ; K^+ ; Ca^{2+}).
5. На основании определения цефазолина в лекарственном препарате показана работоспособность созданного ИСЭ.

Список литературы

1. Е. Г. Кулапина, В. В. Барагузина, О. И. Кулапина, Е. Е. Михайлова, Современные методы определения антибиотиков, Деп. в ВИНТИ № 2155-В, 200
2. Государственная фармакопея Российской Федерации. 12-е изд. М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2008.
3. Захаренко А.Г., Данюшенкова Н.М., Окулич В.К.//Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2007. № 1. С. 42-47.
4. . Ali K. Attia, Waheed M. Salem and Mona A. Mohamed// Acta Chimica Slovenica. October 2015, 62, p. 1-7
5. Mojtaba Hadi, Haniyeh Poorgholi, Hossein Mostaanzadeh// S. Afr. J. Chem., 2016, 69, 132-139
6. Холощенко Н.М., Рясенский С.С., Горелов И.П.//Хим.-фарм. журн. 2005. № 40(5). С. 54-56.
7. Корыта И., Штулик Й. Ионселективные электроды. М.: Мир, 1989.
8. Алексеев В.Г., Голубева М.В., Никольский В.М. Экспериментальное и теоретическое исследование солей железа(III) с анионами пенициллинов и цефалоспоринов // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 12. С. 1646–1651
9. М.В. Минина, М.А. Феофанова, В.Г. Алексеев. //Вестник ТвГУ. 2018. № 1. С. 14-20
10. Е. Г. Кулапина, В. В. Барагузина, Н. В. Скобликова// Химико-фармацевтический журнал. Том 42, №8, 2008. С. 41-44

Об авторах:

МАНТРОВ Геннадий Иванович – кандидат химических наук, доцент, кафедра неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33). Е-

mail: mantrov.gi@tversu.ru, SPIN-код: 3873-7165, РИНЦ AuthorID: 114144, ResearcherID: B-3652-2014, ScopusID: 57190177164.

ДЖАБРАИЛОВА Аминат Гамидовна – магистрант 1 года обучения, кафедра неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33). E-mail: dzhabrailovaa@yandex.ru.

НАЙМАН Екатерина Викторовна – магистрант 1 года обучения, кафедра неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33). E-mail: katynauman@gmail.com.

УДОВЕНКО Вероника Павловна – магистрант 1 года обучения, кафедра органической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33). E-mail: udovenko.veronika@mail.ru.

КРЮКОВ Тимофей Владимирович – ведущий инженер кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33). E-mail: p528491@yandex.ru, SPIN-код: 4983-3169, РИНЦ AuthorID: 1089051.

ION-SELECTIVE ELECTRODES BASED ON CERIUM COMPLEXES WITH CEFAZOLIN

**T.V. Kryukov, A.G. Dzhabrailova, E.V. Naiman,
V.P. Udovenko, G.I. Mantrov**

Tver State University, Tver

The ion-selective electrode (ISE) has been developed for the rapid detection of cefazolin. Poorly soluble Ce (III) complexes with anions of cefazolin used in ISE as electrode-active substances. This provides a wide range of detectable concentrations (10^{-1} - 10^{-5} mol/l) in the working range of pH 3.0-5.0. The ISE was used for direct potentiometry of cefazolin.

Keywords: ion-selective electrode, complexes, sensor, potentiometry

Дата поступления в редакцию: 16.03.2026.

Дата принятия в печать: 23.03.2026.

*Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия
решением Президиума ВАК включён в Перечень российских
рецензируемых научных журналов в редакции 2015 года, в которых
должны быть опубликованы основные научные результаты
диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук.*

Контактные данные редакционной коллегии:

170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35, ауд. 408,

Тверской государственной университет.

Телефон: 8 (910) 534-01-94.

Главный редактор – Пахомов Павел Михайлович.

Зам. гл. редактора – Вишневецкий Дмитрий Викторович.

E-mail: rickashet@yandex.ru

Вестник

Тверского государственного университета

Серия: Химия № 2 (64), 2026.

Подписной индекс: **85724** (интернет-каталог «Пресса России»)

Подписано в печать: 06.07.2026. Выход в свет: 10.07.2026.

Формат 70 x 108 ¹/₁₆. Бумага типографская № 1.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,11.

Тираж 500 экз. Заказ № 114.

Издатель – Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Тверской государственный
университет».

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33.

Отпечатано в издательстве Тверского государственного университета.

Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, Студенческий пер., д. 12, корп. Б.

Тел. 8 (4822) 35-60-63.

Цена свободная.