

ISSN 2410-6593

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine  
Chemical  
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

**5**

**2016**

**ТОМ  
XI**

[finechemtech.mirea.ru](http://finechemtech.mirea.ru)

**Главный редактор:**

Проф. А.К. Фролкива

**Заместитель главного редактора:**

Проф. В.В. Фомичев

**Редакционная коллегия:**

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

**Ответственный секретарь:**

Доц. О.В. Есипова

**Редакция:**

А.В. Марков

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

**Учредитель и издатель:**

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования

«Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

[finechemtech.mirea.ru](http://finechemtech.mirea.ru)

**Editor-in-Chief:**

Prof. A.K. Frolkova

**Deputy Editor-in-Chief:**

Prof. V.V. Fomichev

**Editorial Board:**

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva  
(Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Korniyushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

**Executive Editor:**

O.V. Esipova

**Editorial:**

A.V. Markov

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

**Founder and Publisher:**

Federal State Budget  
Educational Institution  
of Higher Education

«Moscow Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## Научно-технический журнал

### СОДЕРЖАНИЕ

### CONTENTS

#### Ко дню работника атомной промышленности

*Соболев А.И., Сырейщиков И.В.*

Анализ национальной деятельности при выполнении Объединенной конвенции о безопасности обращения с радиоактивными отходами

5

*Коваленко В.Н., Горбунова О.А.*

Технологическое развитие ФГУП «РосРАО» в рамках создания отраслевой инфраструктуры переработки, кондиционирования и хранения радиоактивных отходов

12

*Кузин Р.Е., Брыкин С.Н., Таиров Т.Н.*

Источники образования радиоактивных отходов на гидрометаллургических заводах переработки урановых руд

21

#### Химия и технология неорганических материалов

*Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Зайцев Н.К., Ловчиновский И.Ю.*

Использование медных индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе

26

*Куликова Е.С., Дробот Д.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В.*

Получение активных компонентов (Ta, Re) биметаллических катализаторов на матрицах  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$

42

*Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Пестов С.М.*

Катализаторы анодного окисления муравьиной кислоты на углеродных нанотрубках «Таунит»

51

#### Теоретические основы химической технологии

*Гончарук К.О., Корнилова Д.С., Яковлев Д.С., Прохоренко Н.Н.*

Об опасности применения стандартного теплообменного оборудования без учета особенностей процесса

57

#### To the Day of Nuclear Industry Worker

*Sobolev A.I., Syreyshchikov I.V.*

Analysis of national activity for executing the Joint Convention on the Safety of Radioactive Waste Management

*Kovalenko V.N., Gorbunova O.A.*

Technological development of FSUE «RosRAO» as a part of the industry-specific infrastructure for processing, conditioning and storage of radioactive waste

*Kuzin R.E., Brykin S.N., Tairov T.N.*

Sources of radioactive waste in leach plants processing uranium ores

#### Chemistry and Technology of Inorganic Materials

*Martynov L.Yu., Naumova O.A., Zaytsev N.K., Lovchinovsky I.Yu.*

The use of copper indicator electrodes in voltammetric analysis

*Kulikova E.S., Drobot D.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V.*

Obtaining active components (Ta, Re) of bimetallic catalysts on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  matrices

*Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Pestov S.M.*

Catalysts for anode oxidation of formic acid on carbon nanotubes «Taunit»

#### Theoretical Bases of Chemical Technology

*Goncharuk K.O., Kornilova D.S., Yakovlev D.S., Prokhorenko N.N.*

Hazards of standard heat-exchange equipment implementation in chemical technology without considering the process specific character

Себякин А.Ю., Фролкова А.К.

Алгоритм исследования области трехфазного расслаивания в концентрационном пространстве четырехкомпонентной системы

**Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений**

Постников П.В., Кротов Г.И., Ефимова Ю.А., Дикунец М.А.

Идентификация гибридного белка ЭПО-Fc методами полиакриламидного гель-электрофореза с изоэлектрическим фокусированием (IEF-PAGE) и в присутствии додецилсульфата (SDS-PAGE)/лаурилсаркозината натрия (SAR-PAGE) с целью антидопингового контроля

Пушкарь В.Г., Ротов К.А., Новицкая И.В., Снатенков Е.А.

Особенности лиофилизации нанолипосомального препарата

**Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе**

Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л.

Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфона

Юркин А.А., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Шембель Н.Л.

Влияние молекулярно-массовых характеристик полиэтилена на эффект скольжения

**Информация**

О Юбилейных научных чтениях, посвященных 120-летию со дня рождения профессора Н.А. Преображенского

Sebyakin A.Yu., Frolova A.K.

The strategy of studying three-liquid phase equilibria in the concentration space of quaternary mixtures

**Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances**

Postnikov P.V., Krotov G.I., Efimova Yu.A., Dikunets M.A.

Identification of EPO-Fc fusion protein by means of polyacrylamide gel-electrophoresis with isoelectrofocusing (IEF-PAGE) and in the presence of sodium dodecylsulphate (SDS-PAGE)/lauroyl sarcosinate (SAR-PAGE) for the purpose of anti-doping control

Pushkar V.G., Rotov K.A., Novitskaya I.V., Snatenkov E.A.

Features of lyophilization of a nanoliposomal drug

**Synthesis and Processing of Polymeric Composites**

Baranov A.B., Peksimov O.E., Prudskova T.N., Andreeva T.A., Simonov-Emelyanov I.D., Shembel N.L.

Study on technology characteristics materials based on polysulfone

Yurkin A.A., Simonov-Emelyanov I.D., Surikov P.V., Shembel N.L.

Effect of polyethylene molecular mass characteristics on slip effect

**Information**

Anniversary Scientific Readings Dedicated to 120 Anniversary of the Birth of Professor N.A. Preobrazhenskiy

65

70

81

87

91

94

**АНАЛИЗ НАЦИОНАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ  
ОБЪЕДИНЕННОЙ КОНВЕНЦИИ О БЕЗОПАСНОСТИ ОБРАЩЕНИЯ  
С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ**

**А.И. Соболев<sup>@</sup>, советник по научно-техническим вопросам,  
член комитета по нормам безопасности радиоактивных отходов МАГАТЭ,  
И.В. Сырейщиков, исполнительный директор**

ФГУП «Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО»,  
Москва, 119017 Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: sobolev@rosrao.ru

*Проведен анализ результатов деятельности Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» и Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в части подготовки докладов РФ на совещаниях Договаривающихся сторон по выполнению обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. Основное содержание статьи относится к Четвертому национальному докладу Российской Федерации, представленному в МАГАТЭ в мае 2015 года. Рассмотрены основные результаты деятельности по формированию единой государственной системы обращения с РАО. Проведен анализ вопросов стран-членов Объединенной конвенции к содержанию национального доклада. Представлен обзор деятельности ФГУП «РосРАО» в части решения основных задач по безопасному обращению с радиоактивными отходами.*

**Ключевые слова:** атомная энергия, радиоактивные отходы, Объединенная конвенция, анализ деятельности.

**ANALYSIS OF NATIONAL ACTIVITY FOR EXECUTING THE JOINT CONVENTION  
ON THE SAFETY OF RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT**

**A.I. Sobolev<sup>@</sup>, I.V. Syreyshchikov**

Federal State Unitary Enterprise "RosRAO", Moscow, 119017 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: sobolev@rosrao.ru

*Analysis of the results of the activity of the State Atomic Energy Corporation "Rosatom" and the Federal Service for Ecological, Technological and Nuclear Supervision for preparing the Russian Federation reports at meetings of the contracting parties to fulfil the obligations arising from the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management was performed. The main content of the report refers to the fourth national report of the Russian Federation submitted to the IAEA in May 2015. The main results of the activity for the formation of a unified state system for RW management were considered. Analysis of the questions of the Member States of the Joint Convention to the content of the national report was performed. A review of the activities of the FSUE "RosRAO" in terms of solving the basic problems for the safe management of radioactive waste was presented.*

**Keywords:** nuclear power, radioactive waste, the Joint Convention, the analysis activity.

В настоящее время государственная политика в области обеспечения радиационной безопасности, защиты человека и окружающей среды дополнена новым направлением, связанным с решением целого комплекса накопленных и современных проблем по обращению с радиоактивными отходами (РАО) – созданием единой государственной системы обращения с радиоактивными отходами. Широкий спектр задач, связанных с созданием этой системы, определен положениями Федерального закона от 11 июля 2011 года № 190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации». Статья 5 Закона, устанавливающая полномочия Правительства Российской Федерации в области обращения с РАО, предписывает обязательное утверждение по результатам первичной регистрации РАО и условий их размещения перечня пунктов захоронения РАО, пунктов долговременного хранения РАО, пунктов размещения особых РАО и пунктов консервации особых РАО. Таким образом, по сути, определяется долговременная стратегия ликвидации «исторического наследия» в виде существующих хранилищ РАО, а также создания современных объектов окончательной изоляции (захоронения) радиоактивных отходов.

Анализ деятельности Госкорпорации «Росатом» и Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в части обращения с РАО представляется в национальных докладах Российской Федерации на совещаниях Договаривающихся сторон по выполнению обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами [1, 2]. Четвертый национальный доклад Российской Федерации был представлен в МАГАТЭ в мае 2015 года [3].

Объективная потребность в развитии координации деятельности по обеспечению безопасности обращения с ОЯТ (отработавшим ядерным топливом) и РАО за счет стимулирования ее прогресса в каждом государстве привела к принятию в 1997 г. Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. К 2015 г. участниками конвенции стали 69 договаривающихся сторон. Российская Федерация подписала Объединенную конвенцию в 1999 г. и ратифицировала – в 2006 г.

Формат подготовки и рассмотрения национальных докладов предполагает проведение двух основных процедур:

1. Представление национальных докладов на сайте МАГАТЭ с параллельным разъяснением отдельных аспектов деятельности и вопросов, вызвавших у договаривающихся сторон особый интерес, для понимания дополнительной специфической информации.

2. Устное представление национальных докладов с анализом полученных вопросов по выполнению взятых государствами обязательств на Совещаниях Договаривающихся сторон.

Совещания Договаривающихся сторон по рассмотрению выполнения обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции, созываются не реже, чем один раз в три года. Российская Федерация принимает участие в Совещаниях, начиная со Второго, в 2006 г., на котором был представлен национальный доклад. Начиная с Третьего Совещания, участие Российской Федерацией проводилось в полном объеме, включая подготовку национальных докладов, подготовку письменных ответов на вопросы других Договаривающихся сторон к национальному докладу и вопросов к национальным докладом других стран [4]. Кроме того, проводились мероприятия по рассмотрению и обсуждению различных аспектов на групповых сессиях, а также участие в подготовке документов конвенции на пленарных сессиях.

В Российской Федерации подготовку национальных докладов по Объединенной конвенции координируют Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» и Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Поддержку подготовки и сопровождения представления всех четырех докладов Российской Федерации в МАГАТЭ осуществляли Учреждение Российской академии наук Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН и Федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности».

Анализ динамики результатов деятельности по выполнению обязательств в рамках Объединенной конвенции в национальных докладах Российской Федерации в период 2006–2015 гг. свидетельствует о наличии положительного тренда в ходе реализации мероприятий по обеспечению и повышению безопасности в области обращения с ОЯТ и РАО. Существенные позитивные перемены произошли и в сферах правовых взаимоотношений и нормативно-правового регулирования.

Результаты положительной динамики процессов по выводу из эксплуатации (ВЭ) объектов использования атомной энергии (ОИАЭ) представлены в таблице.

Значительно выросло количество остановленных объектов. Быстрыми темпами растет количество объектов, на которых развертываются работы по выводу из эксплуатации (рост – 107.8%), а также полностью завершены работы по выводу из эксплуатации на 52 объектах (рост – 420%).

В 2006 г. ситуация в области обращения с РАО характеризовалась как состояние с рядом нерешенных задач в обеспечении безопасности, в том числе, размещением РАО на долговременное хранение без планов по захоронению.

## Динамика вывода из эксплуатации (ВЭ) объектов использования атомной энергии

Статус работ по выводу из эксплуатации ОИАЭ	2006 год	2015 год	Рост показателя, %
Остановка объекта	198	263	32.8
Подготовка объекта к ВЭ	77	160	107.8
Объект в процессе ВЭ	34	54	58.8
Завершены работы по ВЭ	10	52	420.0

В 2015 г. результаты, представленные в Четвертом национальном докладе, позволяют сделать заключение о существенном улучшении многих аспектов деятельности, связанных с обеспечением безопасности. В части обращения с РАО:

1. Завершен первый этап формирования Единой государственной системы обращения с РАО, основными моментами которого явилось создание нормативных основ, утверждение тарифов на захоронение РАО, создание резервного фонда на захоронение РАО.

2. Правительством России определен Национальный оператор по обращению с РАО (ФГУП «НОРАО»), осуществление первичной регистрации РАО «ядерного наследия», разработка схемы территориального планирования размещения пунктов захоронения РАО.

3. В ходе выполнения мероприятий Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года» (ФЦП ЯРБ-2) выведены из эксплуатации 12 ЯРОО\* различных категорий, включая критические стелды в ФЭИ (РФ-ГС) и в ВНИИХТ (ПКС СО-2М), исследовательский ядерный реактор РБТ-10/1 (НИИАР), объекты производства тетра- и гексафторида урана КЧХК (РосРАО).

К национальному докладу Российской Федерации проявлен особый интерес Договаривающихся сторон. Положениями Объединенной конвенции в обязательствах Договаривающихся сторон по подготовке письменных разъяснений в отношении своих национальных докладов и задаваемых вопросов к национальным докладам других стран предусмотрен механизм детального понимания процессов по обеспечению безопасности обращения с ОЯТ и РАО. В частности, к национальному докладу Российской Федерации в 2015 г. было задано максимальное количество письменных вопросов от других стран, а именно – 126.

Анализ вопросов, заданных к докладу Российской Федерации, позволяет, прежде всего, выявить круг задач, находящихся в поле постоянного внимания зарубежных стран. На рис. 1 приведены некоторые аспекты процедуры взаимодействия Договаривающихся сторон по тематикам, вызывающим постоянный интерес.

Устойчивая заинтересованность стран в получении более подробной информации по докладам Российской Федерации связана с поиском ответов для ре-

шения своих национальных задач по аналогии с уже применяемыми или разрабатываемыми в России подходами и механизмами обращения с РАО. Заинтересованность в получении информации о политике и практике в области обращения с ОЯТ и РАО в Российской Федерации присутствует в вопросах США, Китая, Швеции, Венгрии, Украины по возврату закрытых радионуклидных источников из зарубежных стран. Китай, Венгрия, Украина и Финляндия проявляют интерес к хранению ОЯТ; Украина, Великобритания, Германия, Швейцария, Китай и Финляндия – к накоплению и использованию резервного фонда по ВЭ ОИАЭ; Швеция – к проблеме инвентаризации РАО.

Повышенный интерес зарубежных стран должен стать дополнительным аргументом для атомной отрасли Российской Федерации к тщательной и глубокой проработке подходов к решению задач в этих направлениях и подготовке соответствующих информационных материалов.

Безусловно, ключевым вкладом в формирование правового поля, позволяющим эффективно решать задачи обеспечения безопасности обращения с РАО, стал Федеральный закон от 11 июля 2011 года № 190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации». Новый закон, наряду с Федеральным законом от 21 ноября 1995 года № 170-ФЗ «Об использовании атомной энергии», составляют базовую правовую основу регулирования безопасности обращения с ОЯТ и РАО.

В целях реализации положений 190-ФЗ был принят ряд постановлений и распоряжений Правительства Российской Федерации, инициировавших проведение важных мероприятий и устанавливающих актуальные правовые положения регулирования безопасности обращения с РАО в Российской Федерации, а именно:

- определены порядок и сроки создания Единой государственной системы обращения с РАО (ЕГС РАО), основной целью которой является организация и обеспечение безопасного и экономически эффективного обращения с РАО, в том числе их захоронение;

- новая классификация РАО, критерии отнесения отходов к РАО, критерии отнесения РАО к особым и удаляемым РАО, критерии классификации удаляемых РАО;

\*ЯРОО – ядерные и радиационно-опасные объекты.

Государство	Кол-во вопросов
Австралия	12
Беларусь	3
Болгария	1
Великобритания	3
Венгрия	8
Вьетнам	5
Германия	3
ЕвроАтом	7
Канада	5
Китай	13
Корея	1
Литва	6
Люксембург	2
Марокко	1
Польша	14
США	4
Украина	17
Финляндия	6
Франция	7
Швеция	3
Япония	5
Всего	126

Тематическое распределение



Рис. 1. Краткий анализ вопросов к докладу Российской Федерации

- право собственности на РАО и пункты захоронения РАО;

- создан Национальный оператор по обращению с РАО для планирования и осуществления деятельности по захоронению РАО;

- определены полномочия и функции органа государственного управления в области обращения с РАО.

Решение этих масштабных задач требует разработки новых подходов, основанных на научно-обоснованных принципах и критериях, позволяющих проводить достоверные прогнозы будущего состояния всего государственного комплекса обращения с радиоактивными отходами, а также решения конкретных технологических задач обеспечения радиационной безопасности.

В этой связи особый интерес могут вызывать следующие направления исследований:

1. Формирование механизма комплексного обращения с радиоактивными отходами на территории России на период до 2025 года.

2. Совершенствование элементов системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных отходов.

3. Разработка новых подходов к созданию контейнеров РАО.

4. Разработка новых материалов для использования при изготовлении упаковок РАО, подлежащих захоронению.

5. Создание мобильных технологических систем и комплексов переработки и кондиционирования РАО.

К отдельным видам будущей деятельности необходимо отнести проведение реабилитационных работ по восстановлению территорий, загрязнен-

ных радионуклидами, с очевидным требованием выполнения таких работ «под ключ».

Предприятия дивизиона завершающей стадии жизненного цикла, и в первую очередь, ФГУП «РосРАО», должны принять активное участие в решении перечисленных задач.

Для эффективного решения указанных проблем в контур управления Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» переведены бывшие спецкомбинаты «Радон», занимающиеся сбором, хранением и переработкой радиоактивных отходов на всей территории Российской Федерации. Летом 2008 г. проведена консолидация активов этих предприятий и организовано ФГУП «РосРАО». На предприятие возложены функции централизованного сбора и сортировки РАО низкой и средней активности, осуществления их транспортировки, кондиционирования и хранения.

К компетенции предприятия относится и целевая деятельность, направленная на планирование объемов образования РАО и технологий для их переработки, эксплуатацию пунктов хранения, реабилитацию территорий, подвергшихся радиоактивному загрязнению, осуществление их последующего радиационного мониторинга.

Следующий этап развития ФГУП «РосРАО» – 2010 год. В контур предприятия Указом Президента РФ включены ФГУП «Дальневосточное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами» (г. Владивосток) и ФГУП «Северное федеральное предприятие по обращению с радиоактивными отходами» (г. Мурманск). Оба предприятия получили статус филиалов – Северо-Западный центр «СевРАО»

и Дальневосточный центр «ДальРАО». Существенно расширился и перечень компетенций предприятия. Добавился целый комплекс работ по обращению с ядерным топливом, радиоактивными отходами, накопленными в процессе деятельности Военно-морского флота и образующимися при утилизации атомных подводных лодок и надводных кораблей с ядерными энергетическими установками, а также работ по экологической реабилитации радиационно-опасных объектов на территории Приморского края и Камчатской области.

Сформированная структура предприятия позволила эффективно реализовать крупные проекты и в рам-

ках ФЦП «Ядерная и радиационная безопасность на 2008 год и на период до 2015 года», и при выполнении мероприятий государственного оборонного заказа [5].

Взаимное географическое расположение предприятий АО «ТВЭЛ», АО «Концерн Росэнергоатом», радиохимических предприятий Госкорпорации «Росатом» и отделений ФГУП «РосРАО» в центральной части Российской Федерации представлено на рис. 2.

Самостоятельная область деятельности по взаимодействию с ОАО «НЗХК», «ПО «ЭХЗ», ОАО «АЭХК» и ОАО «СХК», ФГУП «ГХК» открывается для Новосибирского и Иркутского отделений ФГУП «РосРАО» (рис. 3).



Рис. 2. Географическая связь предприятий АО «ТВЭЛ», АО «Концерн Росэнергоатом» и радиохимических предприятий Госкорпорации «Росатом» с отделениями ФГУП «РосРАО» в центральной части Российской Федерации.



Рис. 3. Сферы влияния Свердловского, Новосибирского и Иркутского отделений ФГУП «РосРАО» в Сибирской части Российской Федерации.

Главным направлением в решении ФЦП ЯРБ-2 для ФГУП «РосРАО», безусловно, стали мероприятия по реабилитации загрязненных территорий. В 2014 г. завершен комплекс работ по реабилитации промышленной площадки бывшего завода «Мосрентген», расположенной на территории г. Москвы.

На промплощадке в результате радиационной аварии по перезагрузке источников с 1962 г. законсервировано захоронение РАО, основные загрязнители – кобальт-60, цезий-137 (рис. 4). В результате работ с площадки были удалены РАО в объеме 675 куб. м, массой 850 т, проведена организация рельефа территории площадью 0.53 га. Впервые в практике решения «про-

блем наследия» для финансирования работ удалось привлечь частного инвестора.

ФГУП «РосРАО» выполняет государственные задачи по обеспечению ядерной, радиационной, экологической безопасности при обращении со всеми видами РАО, гарантируя твердую основу развития атомной отрасли, формируя общественное доверие в России и за рубежом, лидерство технологий и компетенций Госкорпорации «Росатом» на глобальном рынке. Являясь центром компетенций по обращению с РАО в РФ, предприятие видит своей целью создание отраслевой инфраструктуры переработки, кондиционирования и длительного хранения РАО до передачи Национальному оператору.



Рис. 4. Вид здания корпуса бывшего завода «Мосрентген» под навесом-укрытием при проведении работ.

Для этого реализуются следующие перспективные направления деятельности предприятия:

- формирование полного технологического цикла обращения с РАО на основе внедрения современных научно-технологических разработок по обращению с РАО;
- оптимизация существующих технологических решений и разработка новых мобильных технологий переработки РАО на местах образования и накопления отходов;
- развитие транспортно-технологической инфраструктуры ведущего специализированного предприятия российского масштаба и интегрирование в единую государственную систему обращения с РАО;
- комплексные работы по утилизации атомных подводных лодок (АПЛ), судов атомного технологического обслуживания (АТО) и реабилитации быв-

ших объектов Военно-морского флота РФ;

- расширение работ и активное продвижение услуг в сфере вывода из эксплуатации, ликвидации и утилизации объектов использования атомной энергии и реабилитации загрязненных территорий;
- выход на новые рынки услуг по обращению с материалами, загрязненными природными радионуклидами выше уровня освобождения из-под регулирующего контроля по радиационному фактору (создание полигонов хранения ОНАО\*\*); решение проблем загрязненного оборудования топливно-энергетического комплекса).
- лидерство в Российской Федерации в области атомного бэкэнда в рамках реализации государственной политики по обеспечению ядерной и радиационной безопасности.

#### Список литературы:

1. МЕЖДУНАРОДНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ (МАГАТЭ). Объединенная конвенция о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами INFCIRC/546 от 5 сентября 1997 года, Вена (<https://www.iaea.org/sites/default/files/infcirc546.pdf>).
2. Первый национальный доклад Российской

#### References:

1. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management INFCIRC546, 5 September 1997, Vienna (<https://www.iaea.org/sites/default/files/infcirc546.pdf>)
2. The First National Report of the Russian Federation on Compliance with the Obligations of

\*\*ОНАО – очень низкоактивные отходы

Федерации о выполнении обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами на Втором совещании договаривающихся сторон. Москва, 2005. ([http://www.fcp-radbez.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&id=281&Itemid=317](http://www.fcp-radbez.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=281&Itemid=317))

3. МЕЖДУНАРОДНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ (МАГАТЭ). Объединенная конвенция о безопасности обращении с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. Пятое совещание Договаривающихся сторон по рассмотрению. 11–22 мая 2015, Вена, Австрия. JC/RM5/04/Rev2. Заключительный итоговый доклад. (<http://www-ns.iaea.org/downloads/rw/conventions/fifth-review-meeting/summary-report-fifth-review-meeting-r.pdf>)

4. МЕЖДУНАРОДНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ (МАГАТЭ). Объединенная конвенция о безопасности обращении с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. Руководящие принципы в отношении формы и структуры Национальных докладов INFCIRC/604/Rev.3. Вена, 2014.

5. Лузин В.И., Соболев А.И., Горбунова О.А., Брыкин С.Н., Коваленко В.Н. Создание отраслевой инфраструктуры переработки, кондиционирования и хранения РАО // Тез. докл. VIII Всеросс. конф. радиохимии «Радиохимия-2015», Железногорск Красноярского края, 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск, 2015. С. 299.

the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and the Safety of Radioactive Waste Management prepared for the second Review Meeting in frames of the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and the Safety of Radioactive Waste Management, Moscow, 2005 ([http://www.fcp-radbez.ru/index.php?option=com\\_content&task=view&id=281&Itemid=317](http://www.fcp-radbez.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=281&Itemid=317))

3. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). The fifth Review Meeting in frames of the Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and the Safety of Radioactive Waste Management 11–22 May 2015, Vienna, Austria, JC/RM5/04/Rev2. Summary report (<http://www-ns.iaea.org/downloads/rw/conventions/fifth-review-meeting/summary-report-fifth-review-meeting-r.pdf>)

4. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). Joint Convention on the Safety of Spent Fuel Management and on the Safety of Radioactive Waste Management Guidelines Regarding the Form and Structure of National Reports INFCIRC/604/Rev.3, Vienna, 2014.

5. Luzin V.I., Sobolev A.I., Gorbunova O.A., Brykin S.N., Kovalenko V.N. Sozдание otraslevoj infrastruktury pererabotki, kondicionirovaniya i hraneniya RAO (Creation of industry-specific infrastructure for processing, conditioning and storage of radioactive waste) // VIII All-Russian Conference on Radiochemistry «Radiohimiya-2015» («Radiochemistry-2015»): Abstracts. Zheleznogorsk, Krasnoyarsk territory, 28 September – 2 October 2015. P. 299.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ ФГУП «РосРАО» В РАМКАХ СОЗДАНИЯ  
ОТРАСЛЕВОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ ПЕРЕРАБОТКИ, КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ  
И ХРАНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

**В.Н. Коваленко, первый заместитель генерального директора,  
О.А. Горбунова<sup>@</sup>, начальник проектно-технологического отдела**

ФГУП «Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО»  
Москва, 119017 Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: OAnGorbunova@rosrao.ru

*Описаны перспективные технологические решения по переработке, хранению, транспортированию радиоактивных отходов (РАО), внедряемые ведущим в РФ специализированным предприятием в области обращения с РАО. ФГУП «РосРАО» выполняет государственные задачи по обеспечению ядерной, радиационной, экологической безопасности при обращении со всеми видами РАО. К настоящему времени ФГУП «РосРАО» имеет ряд готовых решений, направленных на экономию ресурсов при сохранении радиационной и экологической безопасности путем снижения логистических издержек за счет использования крупнотоннажных контейнеров для транспортирования и хранения; максимальной переработки РАО на месте их образования или промежуточного хранения с помощью мобильных комплексов; создания и эксплуатации легковозводимых сооружений для временного хранения твердых радиоактивных отходов до передачи на кондиционирование или захоронение. В последние годы завершен ряд крупных проектов, направленных на улучшение радиозэкологической обстановки на территории России: введен в эксплуатацию крупнейший в России Региональный Центр кондиционирования и долговременного хранения РАО в Сайда Губе Мурманской области, выполнены работы для государственных нужд по приведению в безопасное состояние радиационно опасных объектов и рекультивации территорий субъектов РФ, подвергшихся радиационному воздействию в результате прошлой деятельности в Ставропольском и Забайкальском краях, Кировской, Московской, Ивановской, Оренбургской областях.*

**Ключевые слова:** переработка РАО, крупнотоннажные контейнеры, мобильные комплексы, утилизация атомных подводных лодок, легковозводимые хранилища, вывод из эксплуатации объектов использования атомной энергии, реабилитация радиационно загрязненных территорий, очистка нефтедобывающего оборудования от природных радионуклидов.

**TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT OF FSUE "RosRAO" AS A PART  
OF THE INDUSTRY-SPECIFIC INFRASTRUCTURE FOR PROCESSING,  
CONDITIONING AND STORAGE OF RADIOACTIVE WASTE**

**V.N. Kovalenko, O.A. Gorbunova<sup>@</sup>**

Federal State Unitary Enterprise "RosRAO", Moscow, 119017 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: OAnGorbunova@rosrao.ru

*This article describes promising technological solutions for the processing, storage and transportation of radioactive waste (RW) implemented by a leading Russian enterprise specializing in the field of radioactive waste management. Federal State Unitary Enterprise "RosRAO" performs national-level tasks to ensure nuclear, radiation and environmental safety in the treatment of all types of radioactive waste. To date, FSUE "RosRAO" has a number of ready-made solutions aimed at saving resources while maintaining the radiation and environmental safety by reducing logistics costs due to using large containers for transportation and storage; maximum recycling of waste at*

*the site of its formation or interim storage with the help of mobile systems; creation and operation of easily erected facilities for temporary storage of solid radioactive waste before transferring it for conditioning or disposal. In recent years, we completed a number of major projects focused on improving the radioecological situation on the territory of Russia. The Regional Centre for conditioning and long-term storage of radioactive waste, largest in Russia, was put into operation in Sayda Guba in Murmansk region. Works for state needs were performed to bring radiation-hazardous objects to a safe state and to reclaim territories of the Russian Federation subjects exposed to radiation as a result of past activities in the Trans-Baikal and Stavropol territories, Kirov, Moscow, Ivanovo and Orenburg regions.*

**Keywords:** *processing waste, large-capacity containers, mobile facilities, utilization of nuclear submarines, easily erected storage, decommissioning of nuclear facilities, rehabilitation of radiation-contaminated areas, cleaning of oil-producing equipment from sediments from natural radionuclides.*

Являясь крупнейшим оператором, профессионально эксплуатирующим площадки с хранилищами радиоактивных отходов (РАО) и оказывающим полный комплекс услуг по обращению с РАО на территории РФ, ФГУП «РосРАО» видит своей целью создание отраслевой инфраструктуры переработки, кондиционирования и хранения РАО до передачи Национальному оператору. Для этого реализуются следующие перспективные направления деятельности предприятия:

- формирование полного технологического цикла обращения с РАО любого уровня радиоактивности (очень низкого – ОНАО, низкого – НАО, среднего – САО, высокого – ВАО) на основе внедрения современных научно-технологических разработок, оптимизации существующих технологических решений и эксплуатации новых мобильных комплексов;
- развитие транспортно-технологической инфраструктуры и интегрирование в единую государственную систему обращения с РАО;
- комплексные работы по утилизации атомных подводных лодок (АПЛ), судов атомного технологического обслуживания (АТО) и реабилитации бывших объектов ВМФ РФ;
- активное продвижение услуг в сфере вывода из эксплуатации (ВЭ), ликвидации и утилизации объектов использования атомной энергии (ОИАЭ) и реабилитации загрязненных территорий (РЗТ), в том числе – продвижение услуг на новые рынки по выводу из эксплуатации химических производств;
- выход на новые рынки услуг по обращению с материалами, загрязненными природными радионуклидами (ПРН) выше уровня освобождения, из-под регулирующего контроля по радиационному фактору, но ниже уровня отнесения к РАО (создание полигонов хранения ОНАО);
- активное продвижение услуг в сфере обращения с отходами, загрязненными ПРН, накопленными в топливно-энергетическом комплексе – переработка депонированных нефтешламов, очистка

и возврат оборудования и насосно-компрессорных труб (НКТ) от внутренних отложений с ПРН.

Конкурентноспособность предприятия основывается на ключевых аспектах: высококвалифицированный персонал, постоянно развивающаяся производственно-технологическая база, наличие профильных разрешительных документов и лицензий.

Внедрение перспективных технологических решений направлено на экономию ресурсов при сохранении радиационной и экологической безопасности путем:

- снижения логистических издержек за счет использования **крупнотоннажных контейнеров** для транспортирования и хранения;
- отказа от энергоемких технологий и технологий, приводящих к большим объемам вторичных РАО;
- максимальной переработки РАО на месте их образования или промежуточного хранения с помощью **мобильных комплексов**;
- создания и эксплуатации **легковозводимых сооружений** для временного хранения твердых радиоактивных отходов (ТРО) до передачи на кондиционирование или захоронение.

К настоящему времени ФГУП «РосРАО» имеет ряд готовых решений [1, 2].

**Крупнотоннажные контейнеры**, выполненные на основе унифицированных 20-ти-футовых контейнеров с сертифицированным внутренним полимерным покрытием, позволяют в 3–5 раз повысить эффективность транспортно-логистических операций. Контейнеры (рис. 1) предназначены:

- для сбора и временного (транзитного) хранения ТРО в местах их образования или нахождения в условиях, исключающих прямое воздействие на контейнер грунтовых вод или каких-либо агрессивных сред (на открытых площадках хранения, под навесами, в павильонах, ангарах);
- транспортирования автомобильным, железнодорожным, морским (только контейнерами УКТН-24000) транспортом от мест сбора до специализированной организации.

В контейнерах в первичных упаковках размещаются ТРО низкой удельной активности: металлические элементы оборудования, трубопроводов, загрязненные изделия из стекла, керамики, полимеров, резины, строительный мусор, грунт, ионообменные смолы, картон, древесина, биологические отходы. Виды первичных упаковок и контейнеров, применяемых для перевозки ТРО в крупнотоннажных контейнерах: мягкие контейнеры типа «Биг-Бэг» до 1.3 м<sup>3</sup>, металлические бочки 200 дм<sup>3</sup>, сертифицированные металлические контейнеры типа КМЗ, КРАД-1,3, КРАД-1,36; КРАД-2,7МО; КРАД-3,0; КМ-РАО-2,8; КТО-800.

Контейнер ПУ-2СТК-СК допускает горизонтальную загрузку и разгрузку через торцевые двери и вертикальную загрузку и разгрузку – через съемную крышу (рис. 1).

Конструкция всех крупнотоннажных контейнеров обеспечивает прочность и устойчивость от воздействия статических и динамических нагрузок, возникающих при транспортировании, погрузочно-разгрузочных и складских работах при условии соблюдения норм загрузки и правил крепления груза; возможность многократной дезактивации наружных и внутренних поверхностей.



Рис. 1. Крупнотоннажные контейнеры для ТРО, используемые в ФГУП «РосРАО»: а, б – ПУ-2ЭЦ-СХ; в, г – ПУ-2ЭЦ-СС; д, е, ж – ПУ-2СТК-СК.

По сравнению с аналогичными большегрузными контейнерами для перевозки и временного хранения РАО, такими, как УКТН-24000, ПУ-2ЭЦ-СТ, ПУ-2ЭЦ-СС, контейнер ПУ-2СТК-СК имеет ряд преимуществ:

- удобство выполнения ремонтных работ, технического осмотра контейнера и его составных частей;
- возможность свободной сборки и разборки (извлечения) составных частей системы крепления контейнеров, емкостей, упаковок с ТРО;
- возможность штабелирования загруженных ПУ-2СТК-СК с максимальной нагрузкой на каждый верхний угловой фитинг 942 кН;
- рычажная конструкция фиксации и разблокировки съемной крыши обеспечивает быстрое проведение операций и надежную фиксацию;
- конструкция механизма фиксации съемной крыши размещена внутри контейнера, что предотвращает возможность доступа к грузу и позволяет быстро осуществлять фиксацию крыши или ее разблокировку;
- пол контейнера покрыт нержавеющей сталью 08Х18Н10, обеспечивающей механическую прочность и дезактивацию.

**Мобильные комплексы по переработке РАО** позволяют оперативно перерабатывать РАО со снижением объемов до 1.5–7 раз непосредственно на месте их образования [3].

РАО представлены широким агрегатным и морфологическим спектром (сыпучие, металлические, прессуемые, сжигаемые, жидкие, гетерогенные, от-

работавшие закрытые источники ионизирующего излучения, грунты и др.) и размещены во всех регионах страны. Создать соответствующий набор стационарных технологий по переработке и кондиционированию всех форм РАО, учитывая их неравномерное сосредоточение по предприятиям страны, а также неточное представление о прогнозах образования различных видов РАО (прежде всего – от ВЭ ОИАЭ), представляется крайне непростой технической и экономической задачей. В современных нормативно-правовых условиях цикл создания подобных стационарных объектов занимает от 3 до 5 лет, что не позволяет гибко и оперативно подстраиваться под нужды отрасли.

Учитывая передовой международный опыт, ФГУП «РосРАО» ориентируется на эксплуатацию мобильных установок для обращения с РАО с целью максимальной переработки отходов на местах их образования. Это позволяет значительно повысить экологическую безопасность на всех стадиях обращения с РАО, снизить логистические расходы, быстро развернуть мощности по переработке на месте.

В 2014–2015 гг. разработан, изготовлен, прошел пуско-наладочные испытания и введен в эксплуатацию мобильный комплекс по сортировке, фрагментации и подпрессовке ТРО в бочках вместимостью 200 дм<sup>3</sup> (рис. 2). Мобильный комплекс производительностью 270 м<sup>3</sup>/год создан на основе трех контейнеров типоразмера 1ССС, основным технологическим элементом которого является пресс с усилием 25 т, обеспечивающий сокращение объема ТРО в 2-4 раза.



**Рис. 2.** Мобильный комплекс ФГУП «РосРАО» по сортировке, фрагментации и подпрессовке ТРО в бочках вместимостью 200 дм<sup>3</sup>.

В рамках сотрудничества с АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» в ФГУП «РосРАО» создана мобильная установка очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), включающая блок ультрафильтрации, блок обратного осмоса, блок упаривания солевого концентрата, образующегося на обратноосмотических мембранах, блок цементирования. Производительность модульного комплекса: 1 м<sup>3</sup>/ч по исходным ЖРО, бочка 200 дм<sup>3</sup> в смену – по конечному цементному компаунду. Очищенную по нормам сброса воду сбрасывают на грунт. Контроль и управление технологическим процессом осуществляется с помощью автоматизированной системы (АСУТП); вспомогательные системы включают радиационный контроль, вентиляцию, освещение, резервное электропитание.

Начаты опытно-конструкторские работы по созданию мобильных установок по компактированию, дезактивации, сжиганию ТРО. В качестве перспективных разработок в этой области – создание по зарубежным аналогам мобильной горячей камеры для перезарядки/разрядки отработавших закрытых источников ионизирующего излучения.

Составной частью разрабатываемого совместно с ОАО «ВНИИХТ» мобильного комплекса по дезактивации ТРО является ледоструйная установка «Градобой», предназначенная для дезактивации поверхностей с использованием криотехнологий. В России нет аналогов подобной мобильной установки, известны установки сухой абразивной обработки, использующие песок или дробь, существенным недостатком которых является пыление и, следовательно, значительное образование вторичных жидких РАО. За рубежом известны установки криогенного бластинга (ASCOJET, BUSE, Cold Jet, Cool Blast, Trivintek и Wickens Dry Ice Blasting), где используются ускоренные твердые гранулы CO<sub>2</sub>. Однако, кроме дополнительного аппаратного оформления для получения сухого льда и недостаточной твердости гранул CO<sub>2</sub>, позволяющих снять только легкие поверхностные загрязнения, криогенный бластинг нельзя применить для дезактивации радиоактивных загрязнений ТРО, поскольку в результате взаимодействия гранул CO<sub>2</sub> с загрязненной поверхностью образуется радиоактивный кислый туман, загрязняющий окружающее пространство.

В разрабатываемой установке «Градобой» используются монодисперсные гранулы льда. При соударении с поверхностью объекта в точке удара кинетическая энергия гранул переходит в энергию микросжатия поверхности. Возвращаясь в исходное состояние, поверхность «сбрасывает» с себя загрязнение вместе с остатками ледяных гранул. В результате теплообмена гранулы раскалываются и нагреваются, переходя в жидкое и газообразное состояние. Образовавшиеся жидкость и газ, обладая большой

потенциальной энергией, проникают в пространство между загрязнениями и дезактивируют поверхности.

В состав мобильного комплекса дезактивации входит система компрессоров и сопел (бластеров) для получения и разгона ледяных гранул, блок дезактивации ТРО с рециркуляцией талой (загрязненной) воды, проходящей механическую очистку и направляемой вновь на замораживание, а также блок предварительной фрагментации ТРО унифицированным гидрорежущим инструментом. Комплекс будет размещен в унифицированных 20-ти-футовых контейнерах, что позволит перемещать его любыми видами транспорта и в кратчайшие сроки разворачивать на объекте.

**Легковозводимые хранилища** (сооружения ангарного типа) позволяют размещать на временное хранение в контейнерах отходы категорий ОНАО и НАО (САО). Преимуществом подобных хранилищ (рис. 3) является простота и дешевизна их вывода из эксплуатации.

В регионах РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016–2020 годы и на период до 2030 года» (ФЦП ЯРБ-2) по выводу из эксплуатации объектов запланированы масштабные мероприятия, неизбежно влекущие образование больших объемов радиоактивных отходов низкого (НАО) и очень низкого уровня активности (ОНАО). Это металлические и бетонные фрагменты зданий и сооружений, трубопроводов, воздухопроводов, оборудования, загрязненные грунты, строительный мусор. До создания пунктов захоронения в регионах альтернативным вариантом передачи таких отходов в специализированную организацию ФГУП «РосРАО» является только размещение отходов на площадках самих предприятий отрасли, что потребует от предприятий расширения штата персонала для обеспечения ЯРБ, усложнит, удорожит и затянет работы по ВЭ ОИАЭ. При этом в региональных филиалах и отделениях ФГУП «РосРАО» практически исчерпаны свободные объемы для хранения ТРО.

Пуск в эксплуатацию предприятием «РосРАО» легковозводимых хранилищ для временного (до 15 лет) размещения контейнеризированных ТРО при грамотных логистических решениях в регионах позволит оптимизировать удельные затраты на хранение РАО, сократить дефициты объемов хранения до передачи РАО на захоронение Национальному оператору, обеспечить радиационную безопасность регионов, удовлетворить потребность отраслевых предприятий в передаче и размещении РАО.

Комплексные работы по утилизации атомных подводных лодок, судов атомного технологического обслуживания и реабилитации бывших объектов Военно-морского флота РФ ведутся в филиалах ФГУП



Рис. 3. Временное хранение контейнеризованных ТРО в легковозводимых хранилищах.

«РосРАО» – Северо-Западном центре по обращению с РАО (СЗЦ «СевРАО») и Дальневосточном центре по обращению с РАО (ДВЦ «ДальРАО»).

Региональный Центр «Сайда Губа» (отделение СЗЦ «СевРАО») – пример успешного международного взаимодействия в решении серьезных радиоэкологических проблем. Сайда Губа – рыболовецкий поселок в Мурманской области на побережье Баренцева моря, входит в городской округ ЗАТО Скалистый. В 1990 г. передан Северному флоту, и его пирсовая зона стала использоваться для отстоя выведенных из эксплуатации АПЛ. В 2003 г. Министерством РФ по атомной энергии (ныне Госкорпорация «Росатом») и Федеральным министерством экономики и труда Федеративной Республики Германии в целях реализации договоренности, достигнутой на саммите G-8 «Большой Восьмерки», было заключено соглашение о создании берегового пункта длительного хранения

реакторных отсеков АПЛ, ускорения темпов утилизации АПЛ и создания условий для безопасного обращения с РАО, приведения окружающей среды в Сайда Губе в экологически безопасное состояние (рис. 4).

В 2004 г. начато проектирование и строительство пункта длительного хранения одноотсечных блоков реакторных отсеков утилизированных АПЛ. Первоначально одноотсечные блоки изготавливали на судоремонтном заводе «Нерпа», первые семь из них поставлены на 70-летнее хранение в Сайду Губу в 2006 г. В настоящее время уже более 70 одноотсечных реакторных блоков приняты на хранение и обслуживание. С 2014 г. СЗЦ «СевРАО» – филиал ФГУП «РосРАО» начал самостоятельно формировать одноотсечные блоки, и к 2016 г. ожидается превышение СРЗ «Нерпа» по количеству изготавливаемых блоков в год. В соответствии с утвержденной С.В. Кириенко в 2008 г. «Концепцией обращения с



Рис. 4. Одноотсечные блоки АПЛ в Сайда Губе.

РАО в Северо-Западном регионе России № 2.3663к» начато проектирование и строительство крупнейшего в России Регионального Центра кондиционирования и долговременного хранения РАО (рис. 5). В 2015 г. Центр введен в эксплуатацию и, начиная с 2016 г., в полную силу заработает программа по ликвидации наследия холодной войны в Северо-Западном регионе России.

ФГУП «РосРАО» участвует в реализации мероприятий ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности» в рамках государственных

контрактов по выводу из эксплуатации, ликвидации и утилизации объектов использования атомной энергии и реабилитации загрязненных территорий.

Выполнены работы для государственных нужд по приведению в безопасное состояние радиационно опасных объектов и рекультивации территорий субъектов Российской Федерации, подвергшихся радиационному воздействию в результате прошлой деятельности (Ставропольский и Забайкальский край, Кировская, Московская, Ивановская, Оренбургская области). Общая площадь рекультивированных



Рис. 5. Региональный Центр кондиционирования и долговременного хранения РАО в Сайда Губе.

земель превышает сотни тысяч квадратных километров [4]. Завершены работы по реабилитации площадок ОАО «Подольский завод цветных металлов», включающие в себя сортировку загрязненного грунта на площадке шлакоотвала № 1-5, вывоз РАО на хранение и реабилитацию территории рафинировочного отделения и шлакоотвала № 1-5 для использования в производственных целях. Опыт ФГУП «РосРАО» по выполнению государственных контрактов по ВЭ и РЗТ позволяет планировать продвижение услуг на новые рынки по выводу из эксплуатации химических производств.

В рамках реализации ФЦП ЯРБ-2 в регионах РФ запланированы масштабные мероприятия по выводу из эксплуатации радиационно опасных объектов, неизбежно влекущие образование больших объемов НАО и отходов, загрязненных радионуклидами выше уровня освобождения, из-под регулирующего контроля по радиационному фактору (далее – ОНАО, очень низкоактивные отходы). Загрязненные грунты, строительный мусор, металлические и бетонные фрагменты зданий и сооружений, трубопроводов, воздухопроводов, оборудования часто являются ОНАО,

содержание радионуклидов в которых, с одной стороны, не позволяет отнести их к РАО (в соответствии с критериями, установленными постановлением Правительства Российской Федерации от 19 октября 2012 г. № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов»), а, с другой стороны, освободить от регулирующего контроля по радиационному фактору в соответствии с ОСПОРБ 99/2010. Обращение с такими отходами ограничено требованиями ОСПОРБ 99/2010, выполнение которых на практике затруднительно из-за отсутствия в действующих нормативно-правовых документах правил обращения с ними, в том числе их захоронения. Фактически в настоящее время обращение с ОНАО осуществляется способами, аналогичными способам обращения с РАО, что существенно удорожает производство работ. Проблема актуальна для многих предприятий и организаций РФ, где осуществляются работы по выводу из эксплуатации ядерных

и радиационно опасных объектов (ЯРОО) и реабилитации загрязненных территорий (РЗТ), известен зарубежный опыт обращения с такими отходами.

ФГУП «РосРАО» ведет работу по созданию полигонов для хранения ОНАО, принимает участие в разработке и утверждении нормативно-правовых документов, регламентирующих требования и обосновывающих проектно-технологические решения по обращению с ОНАО. В 2016-2017 гг. запланировано проведение инженерно-изыскательских работ и разработка проектно-сметной и рабочей документации по созданию пункта размещения отходов производства и потребления с повышенным содержанием радионуклидов в Самарском отделении филиала «Приволжский территориальный округ» ФГУП «РосРАО».

Перспективными разработками ФГУП «РосРАО» совместно с отечественными и зарубежными производителями специфического оборудования являются мобильные установки по очистке нефтегазового оборудования от внутренних наносных загрязнений, содержащих повышенные концентрации ПРН, а также по очистке нефтешламов, депонированных в прудах («амбарах») в местах нефтедобычи. Предлагаемое ФГУП «РосРАО» комплексное решение радиоэкологических проблем топливно-энергетического комплекса РФ характеризуется коммерческой выгодой перевода отходов в товарную продукцию и экологической пользой от утилизации отходов с повышенными концентрациями ПРН. В результатах заинтересованы крупные нефтеперерабатывающие предприятия Приволжского территориального округа, других нефтедобывающих регионов страны. Проведение работы соответствует целям Госкорпорации «Росатом» по диверсификации услуг и выходу на новые рынки экологических услуг за пределами контура Госкорпорации «Росатом», а также соответствует технологической стратегии экологизации нефтедобывающего комплекса, ресурсосбережению и рециклингу нефтяных отходов.

К настоящему времени на предприятиях топливно-энергетического комплекса РФ накоплены значительные объемы нефтешламов, содержащие сконцентрированные примеси ПРН, что обуславливает их отнесение к категории низкорadioактивных отходов. С одной стороны, их передача на хранение в ФГУП «РосРАО» нецелесообразна ввиду огромных объемов и низкого уровня радиационной опасности, с другой – использование нефтешламов без дополнительной очистки недопустимо.

В 2013 г. проведено предварительное исследование образца нефтешламов, имеющего повышенное содержание ПРН, и установлено, что радиационное загрязнение характерно для неорганической составляющей. Органическая фракция представляет собой смесь различных углеводородов парафинового ряда

и, будучи отделена от неорганической фракции с радионуклидами, может служить сырьем для производства различных полезных продуктов (битумов, топлива) либо возвращена в основной производственный цикл нефтеперерабатывающих предприятий. Ее использование должно компенсировать затраты на процесс разделения и утилизацию РАО. Выделенные при этом радиоактивные примеси в жидком или твердом состоянии могут быть переданы на хранение и переработку в ФГУП «РосРАО». Предлагаемое технологическое решение позволит осуществить контролируемое выделение радионуклидов из трехфазной системы «вода – органическая фаза – твердый кек/шлам» в мобильных установках, доставляемых к местам накопления нефтешламов.

Одной из проблем обеспечения радиационно-экологической безопасности на объектах топливно-энергетического комплекса является обращение с оборудованием, загрязненным отложениями, содержащими ПРН. Это насосно-компрессорные трубы (НКТ), емкостное и технологическое оборудование, арматура, насосы, резервуары. Источниками радиоактивного загрязнения являются содержащиеся в земной коре и выносимые на поверхность в результате добычи нефти природные радионуклиды уранового и ториевого рядов, радий и калий-40. Содержащиеся в пластовой воде изотопы радия, находящиеся преимущественно в ионной форме, в результате процессов соосаждения, адсорбции и сокристаллизации с сульфатными осадками бария и стронция отлагаются на внутренних стенках трубопроводов и оборудования в форме не растворимых в воде, кислотах и щелочах солевых отложений с плотностью 3.0–3.9 г/см<sup>3</sup> (рис. 6).

Со временем из изотопов <sup>226</sup>Ra в осадках накапливается <sup>206</sup>Pb и его дочерний изотоп полоний <sup>210</sup>Po, а из изотопов <sup>228</sup>Ra – <sup>228</sup>Th и его дочерние продукты. Таким образом, в осадках накапливаются ПРН, которые изначально не содержатся в таких количествах в пластовых водах.

Выводимое из эксплуатации оборудование с радиоактивными отложениями складируют, рассчитывая в будущем вернуть в производственный процесс, так как НКТ и некоторое оборудование находятся в работоспособном состоянии и являются основными производственными фондами добывающих предприятий. Общее количество НКТ, по неполным данным, может составлять несколько сотен тысяч тонн. Выявлены случаи наличия радиоактивного шлама внутри резервуаров-сепараторов, дающего на внешней поверхности корпуса уровни гамма-излучения до 500 мкР/ч, что в 50 раз превышает уровень естественного радиационного гамма-фона на территории промысла. ФГУП «РосРАО» разрабатывает экологически приемлемые технологии очистки нефтегазодобыва-



**Рис. 6.** Насосно-компрессорные трубы нефтедобычи, загрязненные внутренними отложениями  $Va(Sr, Ra)SO_4$  с сосажденными из пластовых вод природными радионуклидами.

ющего оборудования от «радиобаритных» отложений, предлагая услуги по обращению с ТРО и возврат НКТ для дальнейшей эксплуатации.

Опыт ФГУП «РосРАО» – ведущего специализированного предприятия российского масштаба является технологической основой для создания отраслевой производственно-логистической инфраструктуры переработки и кондиционирования радиоактивных отхо-

дов и ее интегрирования в единую государственную систему обращения с РАО. ФГУП «РосРАО» выполняет государственные задачи по обеспечению ядерной, радиационной, экологической безопасности при обращении со всеми видами РАО, формируя общественное доверие к атомной отрасли и лидерство технологий и компетенций Госкорпорации «Росатом» в области атомного бэкэнда на глобальном рынке.

#### Список литературы:

1. Лузин В.И., Соболев А.И., Горбунова О.А., Брыкин С.Н., Коваленко В.Н. Создание отраслевой инфраструктуры переработки, кондиционирования и хранения РАО // Радиохимия – 2015: Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии, г. Железногорск Красноярского края, 28 сентября – 2 октября 2015 г. Железногорск: ФЯО ФГУП «ГХК», 2015. С. 299.
2. Семин С.Д., Горбунова О.А. Внедрение перспективных экологически безопасных и экономически эффективных подходов в области обращения с РАО // Команда-2015: Сб. тез. науч.-практ. конф., Санкт-Петербург, АО «Атомпроект», 8–11 июля 2015. СПб.: Изд-во СПб. политехн. ун-та им. Петра Великого, 2014. С. 88–89.
3. Семин С.Д., Горбунова О.А. Мобильные установки обращения с РАО // Радиохимия – 2015: Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии, г. Железногорск Красноярского края, 28 сентября – 2 октября 2015 г. Железногорск: ФЯО ФГУП «ГХК», 2015. С. 321.
4. Коваленко В.Н., Черемушкин В.Н., Горбунова О.А., Хвориков И.А., Семин С.Д., Константинова И.Р., Каморный А.В. Перспективные технологические решения в области обращения с РАО // Радиохимия – 2015: Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии, г. Железногорск Красноярского края, 28 сентября – 2 октября 2015 г. Железногорск: ФЯО ФГУП «ГХК», 2015. С. 283.

#### References:

1. Luzin V.I., Sobolev A.I., Gorbunova O.A., Brykin S.N., Kovalenko V.N. Sozdanie otraslevoj infrastruktury pererabotki, kondicionirovaniya i khraneniya RAO // «Radiohimiya-2015» («Radiochemistry-2015»): VIII All-Russian Conference on Radiochemistry: Abstracts. Zheleznogorsk, Krasnoyarsk territory, 28 September – 2 October 2015. Zheleznogorsk: FYaO FGUP «GHK» (FNO FSUE «Mining and Chemical Plant»), 2015. P. 299. (in Russ.).
2. Syomin S.D., Gorbunova O.A. Vnedrenie perspektivnyh ekologicheski bezopasnyh i ekonomicheski effektivnyh podhodov v oblasti obrashcheniya s RAO // Komanda-2015 (Team-2015): Scientific-Practical Conference, Saint-Petersburg, AO «Atomproekt», 8–11 July 2015. SPb.: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University Publ., 2015. P. 88–89. (in Russ.).
3. Syomin S.D., Gorbunova O.A. Mobil'nye ustanovki obrashcheniya s RAO // «Radiohimiya-2015» («Radiochemistry-2015»): VIII All-Russian Conference on Radiochemistry: Abstracts. Zheleznogorsk, Krasnoyarsk territory, 28 September – 2 October 2015. Zheleznogorsk: FYaO FGUP «GHK» (FNO FSUE «Mining and Chemical Plant») 2015. P. 321. (in Russ.).
4. Kovalenko V.N., Cheremushkin V.N., Gorbunova O.A., Khvorikov I.A., Semin S.D., Konstantinova I.R., Kamornyj A.V. Perspektivnye tekhnologicheskie resheniya v oblasti obrashcheniya s RAO // «Radiohimiya-2015» («Radiochemistry-2015»): VIII All-Russian Conference on Radiochemistry: Abstracts. Zheleznogorsk, Krasnoyarsk territory, 28 September – 2 October 2015. Zheleznogorsk: FYaO FGUP «GHK» (FNO FSUE «Mining and Chemical Plant»), 2015. P. 283. (in Russ.).

**ИСТОЧНИКИ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ  
НА ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ЗАВОДАХ  
ПО ПЕРЕРАБОТКЕ УРАНОВЫХ РУД**

**Р.Е. Кузин<sup>1, 2, 3, @</sup>, профессор, главный научный сотрудник,  
С.Н. Брыкин<sup>3</sup>, заместитель генерального директора по обращению с РАО,  
Т.Н. Таиров<sup>4</sup>, ректор Санкт-Петербургского филиала ЦИПК Росатома**

<sup>1</sup>Кафедра информационных систем в химической технологии,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>АО «Ведущий научно-исследовательский институт Госкорпорации «Росатом»  
по химическим технологиям» (АО «ВНИИХТ»), Москва, 115409 Россия

<sup>3</sup>ФГУП «Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО»,  
Москва, 119017 Россия

<sup>4</sup>НОУ ДПО «ЦИПК Росатома», Санкт-Петербург, 197348 Россия

@Автор для переписки, e-mail: rkuzin256@mail.ru

Отличительной особенностью предприятий по добыче и переработке урановых руд является неизбежное загрязнение окружающей среды твердыми, жидкими и газообразными отходами. По своим объемам данные радиоактивные отходы (РАО) являются наиболее значительными в ядерно-топливном цикле и, несмотря на их сравнительно низкую активность, вносят основной вклад в формирование радиационно-опасных факторов для населения и объектов окружающей среды. Радиоактивность урановых руд и отходов их переработки обусловлена природными радионуклидами урановой ( $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ ) и ториевой ( $^{232}\text{Th}$ ) цепочек радиоактивного распада. В статье рассмотрена основная схема образования РАО на технологическом переделе сорбции урана из пульпы выщелачивания гидрометаллургического завода по переработке урановых руд и приведена оценка образования радионуклидного состава пульпы, направляемой на хвостохранилище. При ликвидации хвостохранилищ должны быть обеспечены стабильность, гидрологический контроль, минимальное поступление загрязненных вод на установки очистки вод, прекращение поступления радона в атмосферу.

**Ключевые слова:** переработка урановых руд, гидрометаллургические заводы, обращение с радиоактивными отходами, радионуклидный состав пульпы.

**SOURCES OF RADIOACTIVE WASTE IN LEACH PLANTS PROCESSING  
URANIUM ORES**

**R.E. Kuzin<sup>1, 2, 3, @</sup>, S.N. Brykin<sup>3</sup>, T.N. Tairov<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>Russian Reserch Institute for Chemical Technology of National Corporation "RosAtom"

<sup>3</sup>Federal State Unitary Enterpraise "RosRAO", Moscow, 119017 Russia

<sup>4</sup>RosAtom-CICE&T, Saint-Petersburg, 197348 Russia

@Corresponding author e-mail: rkuzin256@mail.ru

*A distinctive feature of enterprises for extracting and processing uranium ore is the inevitable pollution by solid, liquid and gaseous waste. The amount of radioactive waste (RW) is most significant in the nuclear fuel cycle. In spite of its relatively low activity it is the major contributor to the formation of radiation hazards to the people and environment. The radioactivity of uranium ores and of their processing waste is due to natural radionuclides of uranium ( $^{238}\text{U}$  and  $^{235}\text{U}$ ) and thorium ( $^{232}\text{Th}$ ) radioactive decay chains.*

**Keywords:** radioactive waste, processing of uranium ores, hydrometallurgical plants, leach plant, management of radioactive waste.

По данным системы государственного учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных отходов (СГУК РВ и РАО) в атомной промышленности, энергетике, медицине и в научных исследованиях, в Российской Федерации накоплено более 500 млн. м<sup>3</sup> жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и более 180 млн. тонн твердых радиоактивных отходов (ТРО) [1]. Из этого количества 99.5% приходится на отходы низкого (НАО) и среднего (САО) уровней активности, которые размещены в ~1400 приповерхностных радиационно-опасных объектах (хранилищах), расположенных по всей территории России [2, 3].

Для обращения с РАО (деятельность по сбору, сортировке, переработке, кондиционированию, перевозке, хранению и захоронению радиоактивных отходов) в соответствии с Федеральным законом от 11 июля 2011 г. № 190-ФЗ «Об обращении с радиоактивными отходами» (статья 10) создается Единая государственная система обращения с радиоактивными отходами (ЕГСО РАО). Главным информационным ресурсом ЕГСО РАО является СГУК РВ и РАО. Создание этой информационной системы определялось вызовом времени – огромными объемами и активностью новых техногенных радионуклидов, появившихся в процессе создания «Ядерного щита» Родины и атомной энергетики.

Отличительной особенностью предприятий по добыче и переработке урановых руд является неизбежное загрязнение окружающей среды твердыми, жидкими и газообразными отходами. По своим объемам данные отходы являются наиболее значительными в ядерно-топливном цикле и, несмотря на их сравнительно низкую активность, вносят основной вклад в формирование радиационно-опасных факторов для населения и объектов окружающей среды.

За период создания «Ядерного щита», с начала крупномасштабных геолого-разведочных работ и добычи урановых руд (1945 г.), в СССР было построено 9 комбинатов, расположенных на территориях шести союзных республик – в настоящее время самостоятельных государств. Общая площадь возможного воздействия этих объектов за счет выноса в окружающую среду радионуклидов и других загрязнителей воздушными потоками, поверхностными и грунто-

выми водами составляет более 220 км<sup>2</sup>.

Радиационная опасность уранодобывающего и перерабатывающего производств в эксплуатационный и постэксплуатационный периоды зависит от разных факторов, определяющими из которых являются:

- технология добычи руды;
- технология переработки руд;
- способ складирования хвостов.

В данном перечне необходимо выделить в отдельную категорию горно-химическую технологию добычи урана, включающую в себя способы подземного блочного выщелачивания, кучное выщелачивание и подземное выщелачивание.

Радиоактивность урановых руд и отходов их переработки обусловлена природными радионуклидами урановой ( $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ ) и ториевой ( $^{232}\text{Th}$ ) цепочек радиоактивного распада. Основную роль при этом играет  $^{238}\text{U}$  [4], поскольку концентрация урана-235 в исходных рудах наших предприятий почти на 3 порядка ниже концентрации урана-238. Цепочка распада  $^{238}\text{U}$  показана на рис. 1.

Как видно из рис. 1, всего цепочка распада включает 19 радионуклидов, каждый из которых имеет активность основателя цепочки. На гидрометаллургическом заводе по переработке урановых руд (ГМЗ) извлекается уран (все три природных изотопа – уран-235, 238 и 234) с показателем излучения от 96 до 98.5%, а все остальные радионуклиды выделяются в группу радиоактивных отходов. Естественный распад прерывается перед торием-230 (устойчивое название – ионий). Именно  $^{230}\text{Th}$  является первым в разорванном ряду радионуклидов РАО ураноперерабатывающих предприятий. Ряд радионуклидов РАО ГМЗ включает 14 элементов из 19 радионуклидов цепочки распада природного урана  $^{238}\text{U}$ .

Для рассмотрения образования РАО обратимся к обобщенной схеме основных технологических процессов ГМЗ [5–7], которая представлена на рис. 2.

На переделе рудоподготовки, включающем процессы дробления – радиометрического обогащения и измельчения в мельницах с классификацией, происходит подготовка пульпы для передела кислотного выщелачивания. Часть объема руды (до 30%) сверхнизкой активности отправляется на хвостохранилище для укрепления ограждающей дамбы и упорных призм сооружения.

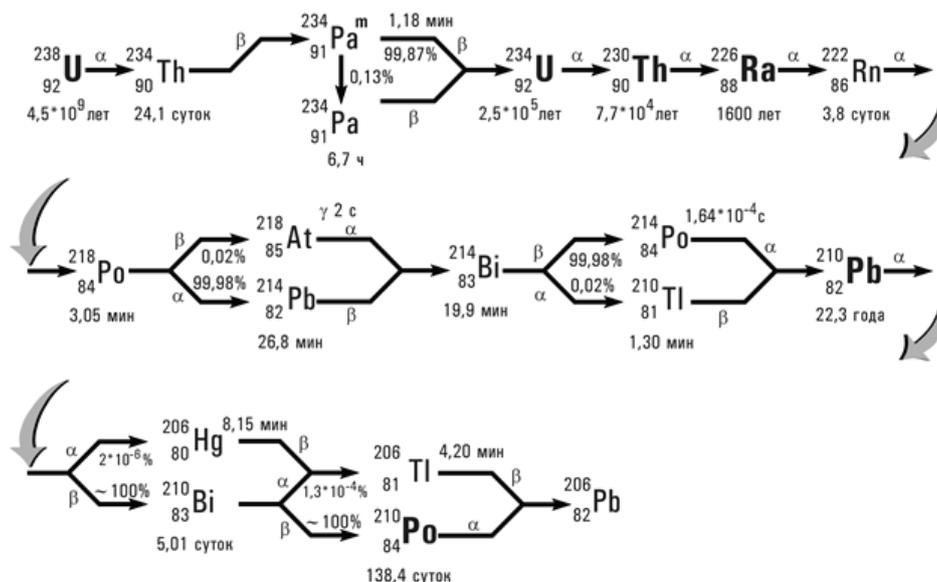


Рис. 1. Цепочка распада урана-238.

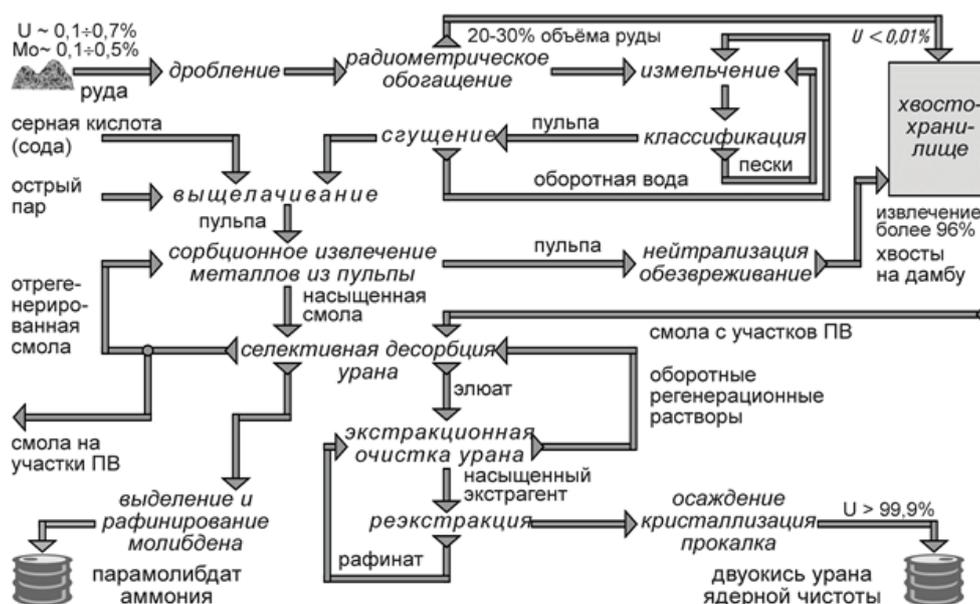


Рис. 2. Гидрометаллургическое получение урана ядерной чистоты.

Радон и его короткоживущие продукты распада, выделяющиеся в процессах дробления-измельчения, направляются системами воздухоочистки в атмосферные выбросы.

В технологическом процессе выщелачивания изотопы урана и тория переходят в жидкую фазу пульпы. Радий и продукты его распада остаются в твердой фазе, так как радий не выщелачивается серной кислотой. Извлечение изотопов природного урана из пульпы происходит в цепочке пачуков сорбции урана из пульп (рис. 3) [6, 8, 9].

Пачук (аппарат с воздушным перемешиванием), изображенный на рис. 3, был сконструирован профессором Н.Н. Токаревым под руководством ака-

демника Б.Н. Ласкорина во ВНИИХТе в начале 60-х годов прошлого столетия. Внедрен на всех урановых заводах СССР и многих других стран. Применение сорбции из пульп увеличило производительность заводов в 3–5 раз, резко снизило потребление энергии, воды и реагентов.

В аппарат поступает пульпа после выщелачивания, содержащая в жидкой фазе ионы многих металлов, включая уран. Через другую трубу поступает ионит (сорбционная смола, селективно извлекающая только уран; технология синтеза разнообразных ионитов также создана в отделе Б.Н. Ласкорина). Воздух, поступающий в нижнюю часть аппарата, пере-

мешивает сложную смесь жидкой и твердой фаз пульпы и создает кипящий слой ионита в пульпе. В таком режиме происходит интенсивное извлечение урана из пульпы на фазу сорбента. Система грохотов позволяет просто решить задачу разделения пульпы и ионита.

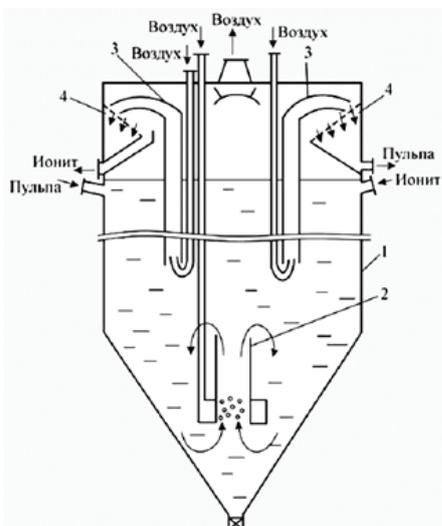


Рис. 3. Пачук сорбции урана из пульпы:  
1 – корпус, 2 – дефлектор, 3 – аэрлифты, 4 – грохоты.

Насыщенный ураном ионит поступает на процесс десорбции и далее на аффинаж урана, а пульпа, содержащая РАО, после нейтрализации известковым молоком и обезвреживания отправляется по пульпопроводу в хвостохранилище (рис. 4).

Для крупных ГМЗ масса ежегодных сбросов РАО в твердой фазе пульпы достигает 5–6 млн. тонн. Что же касается жидкой фазы, то она составляет основу водооборота ГМЗ. Именно с поверхности хвостохранилища специальная насосная станция (поз. 5 на рис. 4) отбирает техническую воду для работы ГМЗ. За разработку схемы сорбционного извлечения урана с замкнутым водооборотом, что позволило в 3–5 раз увеличить добычу урана и резко снизить многие затраты, коллектив разработчиков во главе с Б.Н. Ласкориным был удостоен Ленинской премии 1 степени «За успешное выполнение важного задания Советского Правительства».

За 40-50 лет работы крупного ГМЗ в хвостохранилище накапливаются сотни млн. тонн твердых РАО, основу которых составляют долгоживущие радионуклиды: торий-230, радий-226, свинец-210 и полоний-210. Общая их активность примерно в 4 раза превышает активность добытого урана.

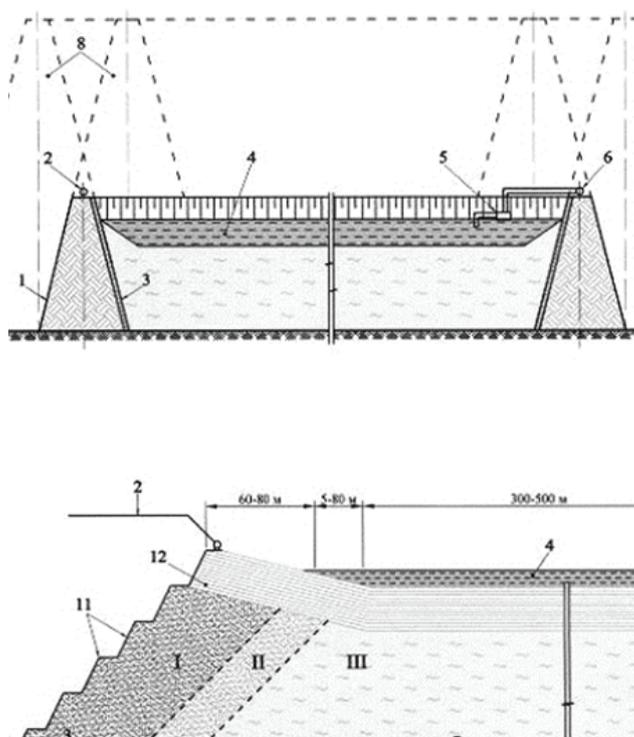


Рис. 4. Схема хвостохранилища:

- 1 – опорная призма; II – переходная зона; III – центральная зона. 1 – ограждающая дамба;
- 2 – разводящий пульпопровод; 3 – экран из полимерных материалов или глинистых грунтов;
- 4 – прудок; 5 – плавучая насосная станция оборотного водоснабжения; 6 – водовод оборотной воды;
- 7 – отложения хвостового материала; 8 – варианты наращивания ограждающей дамбы;
- 9 – пионерная дамба из карьерных грунтов; 10 – дренаж; 11 – ярус намыва; 12 – слой намыва.

В процессе добычи урановых руд и их переработки радиационная нагрузка на окружающую среду, в первую очередь, обусловлена эмиссией радона-222, тория-230. После извлечения урана из руд содержание урана в отвалах и хвостах переработки составляет от 0.001 до 0.02%, при этом содержание  $^{226}\text{Ra}$  (период полураспада 1600 лет) в отходах остается практически на уровне 80-95% от исходного равновесного его содержания в рудах. Скорость эмиссии радона-222 из отвалов и отходов составляет, как правило, 2-6 Бк/м<sup>2</sup>·см и считается постоянной в течение 10 тыс. лет.

Рекультивация территорий, загрязненных в результате деятельности уранодобывающих предприятий, должна предусматривать мероприятия по дезактивации или захоронению всех зданий и сооружений, ликвидации поверхностных загрязнений территорий, предотвращению пыления отвалов и

хвостохранилищ, стабилизации отвалов и хвостохранилищ, предотвращению загрязнения поверхностных и подземных вод.

### Выводы

С учетом огромного объема накопленных в хвостохранилищах твердых РАО (сотни млн. тонн), длительного периода их высокой активности (десятки тысяч лет) до получения технологических и организационных решений по ликвидации хвостохранилищ, которые еще предстоит найти, должны быть обеспечены стабильность, гидрологический контроль, минимальное поступление загрязненных вод на установки очистки вод, прекращение поступления радона в атмосферу, а также постоянный радиационный мониторинг окружающей природной среды.

### Список литературы:

1. Брыкин С.Н., Кузин Р.Е., Пыжов А.В., Таиров Т.Н., Якушев С.А. // Прикладная информатика. 2013. № 3 (45). С. 42–46.
2. Карамушка В.П., Камнев Е.И., Кузин Р.Е. Проблемы рекультивации территорий, загрязненных предприятиями по переработке урановых руд. М.: Горная книга, 2014. 276 с.
3. Агапов А.М., Новиков Г.А. // Атомная стратегия. 2004. № 13. С. 15–21.
4. Карамушка В.П., Камнев Е.Н., Тадеев М.Н., Касаткин В.В., Кузин Р.Е. // Горный журнал. 2012. № 8. С. 133–136.
5. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана: учеб. пособие для вузов. М.: ЦНИИАТО-МИНФОРМ, 2005. 407 с.
6. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана. М.: Атомиздат, 1964. 309 с.
7. Бекман И.Н. Уран. М.: МГУ, 2009. 300 с.
8. Ласкорин Б.Н. // Атомная энергия. 1960. Т. 9. № 4. С. 286–296.
9. Волков В.П. Сорбционные процессы действующих производств. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2014. 160 с.

### References:

1. Brykin S.N., Kuzin R.E., Pyzhov A.V., Tairov T.N., Yakushev S.A. // Prikladnaya informatika [Applied Informatics]. 2013. № 3(45). P. 42-46.
2. Karamushka V.P., Kamnev E.I., Kuzin R.E. Problemy rekul'tivacii territorij, zagryaznennyh predpriyatiyami po pererabotke uranovyh rud (Problems of recultivation of the territories contaminated by enterprises for the processing of uranium ores). M.: Gornaya kniga, 2014. 276 p.
3. Agapov A.M., Novikov G.A. // Atomnaya strategiya [Atomic Strategy]. 2004. № 13. P. 15-21.
4. Karamushka V.P., Kamnev E.N., Tadeev M.N., Kasatkin V.V., Kuzin R.E. // Gornyj zhurnal [Mining Journal]. 2012. № 8. P. 133-136.
5. Turaev N.S., Zherin I.I. Himiya i tekhnologiya urana (Chemistry and technology of uranium). M.: CNIATOMINFORM, 2005. 407 p.
6. Galkin N.P., Sudarikov B.N., Veryatin U.D., Shishkov Yu.D., Majorov A.A. Tekhnologiya urana (Technology of uranium). M.: Atomizdat, 1964. 309 p.
7. Bekman I.N. Uran (Uranium). M.: MGU Publ., 2009. 300 p.
8. Laskorin B.N. // Atomnaya energiya [Atomic Energy]. 1960. V. 9. № 4. P. 286-296.
9. Volkov V.P. Sorbcionnye processy dejstvuyushchih proizvodstv (Sorption processes of existing facilities). M.: Publishing house «Ruda i metally», 2014. 160 p.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДНЫХ ИНДИКАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

**Л.Ю. Мартынов<sup>@</sup>, аспирант, А.О. Наумова, студент,  
Н.К. Зайцев, профессор, И.Ю. Ловчиновский, доцент**

*Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: martynov\_leonid@mail.ru*

*В обзоре рассматривается применение твердых электродов на основе меди для вольтамперометрического анализа основных классов органических и неорганических веществ за последние пятьдесят лет. Обсуждаются преимущества и недостатки медных электродов по сравнению с электродами из других металлов. Описаны электрохимическое поведение меди в водных растворах и механизмы электрокаталитических превращений вещества на её поверхности. Приведены примеры использования электрохимических медных датчиков для проточно-инжекционного анализа и жидкостной хроматографии. Рассмотрены современные тенденции использования медных микро- и наноструктурированных электродов в электрохимическом анализе. Показаны перспективы применения меди в качестве материала для создания новых электрохимических сенсоров.*

**Ключевые слова:** *вольтамперометрия, электрохимический анализ, медный индикаторный электрод, микроэлектроды, наноструктурированный электрод.*

## THE USE OF COPPER INDICATOR ELECTRODES IN VOLTAMMETRIC ANALYSIS

**L.Yu. Martynov<sup>@</sup>, O.A. Naumova, N.K. Zaytsev, I.Yu. Lovchinovsky**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: martynov\_leonid@mail.ru*

*The review describes the application of solid electrodes based on copper for voltammetric analysis of major classes of organic and inorganic substances over the last fifty years. Despite the fact that there are many reviews of individual solid electrodes this review offers the first comprehensive report on all forms of copper electrodes. The advantages and disadvantages of copper electrodes in comparison with electrodes made of other metals are discussed. Varieties of copper electrodes, their basic physico-chemical properties and some specific characteristics of their surface are described. The electrochemical behavior of copper in aqueous solutions and electrocatalytic mechanisms of transformations of matter on its surface are reported. Examples of the use of electrochemical copper sensors for flow-injection analysis and liquid chromatography are given. Recent trends of the use of copper micro- and nanostructured electrodes in electrochemical analysis are reviewed. The prospects of using copper as a material for the creation of new electrochemical sensors are shown.*

**Keywords:** *voltammetry, electrochemical analysis, copper indicator electrode, microelectrodes, nanostructured electrode.*

## Введение

Аналитическая вольтамперометрия (ВА) включает в себя группу методов, основанных на получении и расшифровке вольтамперных зависимостей (то есть зависимостей тока через датчик от напряжения на датчике) межфазной границы поляризующийся электрод/раствор электролита, в которых могут содержаться определяемые электроактивные вещества [1]. Рабочие характеристики вольтамперметрических методов (чувствительность, селективность и точность) существенно зависят от химических и физических свойств материала рабочего электрода, обработки поверхности электродов, используемого диапазона изменения электродного потенциала, состава используемого рабочего раствора (фоновый электролит), а также от гидродинамических условий эксперимента [2]. Геометрическая форма рабочего электрода может влиять не только на процесс диффузии определяемого вещества к датчику, но в некоторых случаях оказывать существенное влияние на целый ряд параметров, включая химизм процесса. Поскольку вольтамперометрия находит применение в современной аналитической практике, поиск новых материалов для электродов и расширение возможностей существующих электродов постоянно привлекают внимание исследователей.

В вольтамперометрии применяют разнообразные индикаторные электроды. Материалом электродов, как правило, являются металлы, среди которых наиболее часто используются платина и золото, а также различные углеродные материалы, разные формы графита, стеклоуглерод, углесталлы. Реже используют серебро, никель и висмут. Особый раздел ВА представляют полярографические методы, в которых в качестве индикаторных используются электроды на основе ртути. Подробное рассмотрение электродов и электродных материалов, используемых в вольтамперметрическом анализе, приведено в ряде монографий [3, 4] и обзорах [5–7].

Твердые электроды представляют собой наиболее быстро растущий класс электродов. Несмотря на сложность контроля за воспроизводимостью состояния их поверхности по сравнению с ртутными электродами, твердотельные электроды обладают важными преимуществами: механической прочностью и твердостью, значительным анодным диапазоном потенциалов и возможностью применения в потоке. Их небольшие размеры и отсутствие токсичности делает возможным применение твердых электродов в естественных условиях для изучения биохимических процессов.

В настоящем обзоре мы рассмотрим использование меди в качестве материала для изготовления электродов и электрохимических сенсоров и их применение в современном вольтамперметрическом

анализе, а также в качестве высокочувствительных сенсоров для хроматографии и проточно-инжекционного анализа.

Использование меди в качестве электродного материала представляет интерес благодаря ее относительной дешевизне, механической прочности, высокой электропроводности, а также в связи с возможностью регенерации и модификации ее поверхности. Медный электрод способен сохранять чувствительность в течение длительного (более 3-х месяцев) времени, тогда как для электродов из благородных металлов характерна пассивация поверхности за счет адсорбции продуктов электрохимической реакции. Металлическая медь легкодоступна в достаточно чистом состоянии в виде проволоки различного диаметра.

Медь является сравнительно малоактивным электроположительным элементом. Стандартный электродный потенциал меди равен +0.34 В, что определяет ее место в ряду стандартных электродных потенциалов правее водорода. Для медного электрода доступна достаточно широкая рабочая область потенциалов, при которой медный электрод еще устойчив.

Характерные степени окисления меди +1 и +2, причем их относительную устойчивость можно регулировать составом раствора. Оксиды меди обладают ярко выраженными основными свойствами, амфотерность меди проявляется крайне слабо. Это позволяет использовать медные электроды в сильнощелочных растворах, причем образующиеся на поверхности электрода оксиды остаются нерастворимыми. Вследствие образования соединений в различных степенях окисления и низкой растворимости оксидов медь и соединения меди способны проявлять электрокаталитическую активность, и эти свойства успешно применяются при определении широкого круга неорганических и органических веществ [8]. Так, за счет селективного электрокаталитического окисления углеводов на медном электроде, используемом в качестве детектора в хроматографии и капиллярном электрофорезе, удалось достичь одного из самых низких пределов обнаружения глюкозы и ее производных [9].

Медь характеризуется высоким сродством к ртути, однако растворимость меди в ртути значительно меньше, чем растворимость серебра. Растворяясь в ртутной капле, металлическая медь играет важную роль в повышении пикового тока за счет изменения состава электродного материала. С элементами As, Se, Te, Cd и Zn медь способна образовывать интерметаллические соединения, поэтому она применяется для вольтамперметрического определения As, Se, Te, хотя оказывает серьезные помехи при определении Cd и Zn.

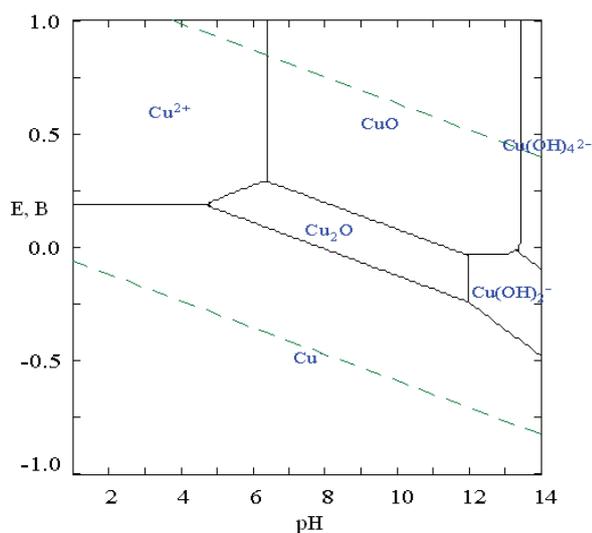
Медные электроды и комбинированные электрохимические датчики на их основе имеют широкие перспективы использования для анализа различных веществ.

Настоящий обзор является обобщением современных исследований, посвященных применению медных электродов в вольтамперометрическом анализе. При написании обзора использованы также справочные и/или классические сведения по физической и неорганической химии, химической термодинамике и электрохимии.

### Электрохимическое поведение немодифицированного медного электрода в растворах

Электрохимическое поведение меди в растворах зависит от таких факторов, как полярность и pH среды, состав и концентрация электролита, наличие комплексообразующих агентов, температура, присутствие в растворе лигандов, способных образовывать с медью координационные соединения.

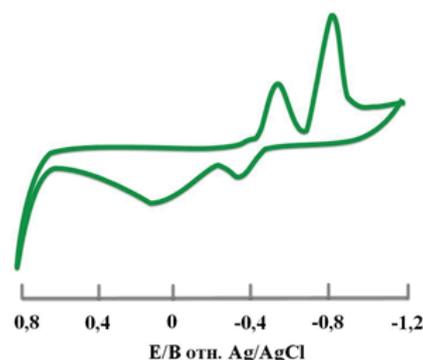
Зависимость термодинамически устойчивых форм существования меди в водном растворе при различных значениях pH и окислительно-восстановительного потенциала E можно проследить на диаграмме Пурбе, представленной на рис. 1 [10].



**Рис. 1.** Диаграмма потенциал – pH (Пурбе) для системы Cu–H<sub>2</sub>O ( $C_{Cu} = 10^{-6}$  моль/кг,  $T = 298.15$  К)

Согласно диаграмме, при pH 4.6 отсутствует область для соединений Cu(I), т.к. это состояние окисления меди неустойчиво, и Cu(I) диспропорционирует на Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>0</sup>, если не образуется осадок или комплекс. В сильнощелочных растворах медный электрод имеет характерную вольтамперограмму, изображенную на рис. 2.

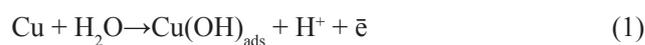
Данная зависимость впервые была зарегистрирована Миллером (Miller) в 1969 г. [11] в ходе экспериментов на круглом дисковом медном электроде. В области потенциалов от -0.4 до +0.4 В на вольтамперограмме возникают анодные волны, соответствующие



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма на медном макроэлектродном электроде в 0.1 М растворе NaOH.

ющие окислительно-восстановительным процессам Cu(0)/Cu(I) и Cu(I)/Cu(II) (пики А и Б). При потенциалах более +0.4 В на вольтамперограмме формируется сигнал, характерный для окислительно-восстановительной пары Cu(II)/Cu(III) (пик В). Как показал Миллер [11], данный сигнал формируется при потенциале +0.6 В, но зафиксировать его на вольтамперограмме не всегда удается, поскольку потенциал перехода Cu(II)/Cu(III) близок к потенциалу анодного выделения кислорода (+0.8 В), вызванного окислением воды. Халем (Halem) и соавт. [12] показали, что анодный пик Cu(III) может быть обнаружен только в сильнощелочной среде, т.е. при концентрации OH<sup>-</sup> не менее 0.1 М. Те же авторы обнаружили, что в щелочных растворах с [OH<sup>-</sup>] > 0.1 М соотношение анодных и катодных зарядов больше единицы, то есть интегралы от анодных пиков больше, чем интегралы от соответствующих им катодных пиков. Авторы [12] приписывают такое нарушение стехиометрии образованию на поверхности меди в процессе измерения анодной кривой растворимых соединений, которые переходят в раствор и не проявляются на катодной ветви.

В катодной области потенциалов происходит восстановление меди до Cu(I) и Cu(0), которому отвечают острые пики (то есть интегралы от анодных пиков больше, чем интегралы от соответствующих им катодных пиков) при -0.5 и -0.8 В (пики Г и Д). Кроме того, на основании эллипсометрических исследований установлено, что до образования оксида на поверхности меди могут образовываться нерастворимые ассоциаты Cu<sub>ads</sub>, Cu<sub>ads</sub>OH, Cu<sub>2</sub>O и Cu<sub>2ads</sub>O за счет реакций электросорбционного типа



Поэтому детальное изучение процессов электроокисления и электровосстановления меди в щелочных растворах представляется сложной задачей.

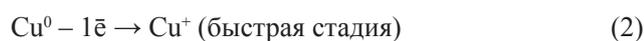
Описанные состояния окисления меди Cu(I), Cu(II) и Cu(III), согласно литературным данным [13],

имеют следующие стандартные потенциалы в щелочной среде:

	$E^0_{298}, \text{ В}$
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$	-0.58
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$	-0.44
$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0.30
$\text{CuO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	+0.52
или $\text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{CuO} + 2\text{OH}^-$	

Поведение меди в растворах также существенно зависит от наличия в них лигандов. В присутствии таких лигандов, как  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , которые образуют стабильные комплексы с медью(I) (рК для комплекса  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  равен 30.3, для  $[\text{Cu}(\text{Cl})_3]^{2-}$  5.63, для  $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  он составляет 13.84), металл переходит в раствор исключительно в однозарядном состоянии в широком диапазоне концентраций электролита. Напротив, в электролитах с ионами  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{ClO}_4^-$  медь при 25°C окисляется до степени окисления +2 [14].

Механизм ионизации меди в электролитах, анионы которых практически не образуют комплексов с ионами меди, состоит из следующих стадий [15]:



Введение в раствор соединений, образующих прочные комплексы с ионами меди(II), ведет к уменьшению области потенциалов меди(I) на вольтамперной кривой. При высокой концентрации лигандов исчезает также и область меди(II), что связано с образованием прочной пленки комплексной соли меди.

Своеобразно ведет себя медь в растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{NaClO}_4$ , содержащих аммиак. При концентрации аммиака от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  М определяющую роль в активации меди играют хлориды. С дальнейшим ростом концентрации  $\text{NH}_3$  увеличивается область образования  $\text{Cu(I)}$ . В отсутствие аммиака анодное растворение меди на фоне 1 М  $\text{NaClO}_4$  протекает с образованием только  $\text{Cu(II)}$  [16].

Основными факторами, влияющими на образование  $\text{Cu(III)}$ , являются концентрация гидроксид-ионов и состояние поверхности электрода. Установлено [17], что предварительная поляризация электрода при потенциале -0.1 В относительно хлоридсеребряного электрода ( $\text{ХСЭ}$ ,  $\text{Ag/AgCl}$ ) в течение 10 с обеспечивает увеличение сигнала  $\text{Cu(III)/Cu(II)}$  в 10 раз. По данным РФС-спектроскопии при потенциалах отрицательнее -0.08 В начинает образовываться пористый слой  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который, по-видимому, способствует образованию  $\text{Cu(III)}$ .

Таким образом, использование меди в качестве

электродного материала обеспечивает широкий диапазон рабочих потенциалов, подходящий для проведения анодных и катодных реакций. В зависимости от pH и состава среды могут быть тонко подобраны рабочие условия для проведения той или иной реакции на поверхности данного электрода.

### Разновидности медных электродов

Электроды на основе меди стали использоваться в электрохимии более пятидесяти лет назад. За время развития твердотельных электродов удалось разработать и создать множество различных конструкций медных электродов. К настоящему моменту электроды на основе меди можно разделить на несколько типов в зависимости от:

- размера – макро-, микро- и ультрамикроэлектроды;
- формы – дисковые, кольцевые, сферические, трубчатые, линейные и др.;
- состояния поверхности – немодифицированные, модифицированные, ртутно-пленочные, твердые амальгамные;
- конструкции – стационарные, вращающиеся, электрод «З в 1», планарные (трафаретные), медно-пленочные.

Кроме того, отдельной разновидностью можно считать электроды нового типа, изготовленные с использованием наночастиц оксидов меди, нанесенных на токопроводящую подложку или диспергированных в соответствующем носителе.

Первоначально в качестве медного электрода использовали стержни из высокочистой меди диаметром 0.1–0.5 см, помещенные в корпус из стекла или фторопласта. Перед началом измерений поверхность меди отшлифовывали и полировали на мелкодисперсных алмазных и корундовых пастах. В зависимости от экспериментальной задачи электрод мог быть предварительно активирован путем наложения отрицательного потенциала в кислой среде в течение 10–15 мин.

При поляризации платинового, золотого или стеклоуглеродного электродов в катодной области потенциалов в кислом электролите, содержащем ионы  $\text{Cu(II)}$ , на их поверхности может быть получена пленка меди [18–21]. Изготовленные таким образом медные пленочные электроды нашли широкое применение в вольтамперометрических проточных ячейках.

Следующим этапом развития твердотельных электродов на основе меди стало появления микро- и ультрамикроэлектродов (УМЭ). По сравнению с обычными электродами геометрические размеры поверхности УМЭ ( $< 10^{-1}$  мм) сопоставимы с толщиной диффузионного слоя, вследствие чего массоперенос вещества осуществляется за счет сферической диффузии. Благодаря этому, при проведении электрохимического анализа на УМЭ достигается

ряд существенных преимуществ, наиболее важными из которых являются высокая чувствительность, быстрота измерений и незначительное влияние омического падения напряжения [22]. Наиболее простыми с точки зрения изготовления УМЭ являются электроды на основе медных микроволокон диаметром 12–50 мкм. Как правило, данные волокна объединяются в ансамбли, которые запаиваются или впрессовываются в стекло или в эпоксидную смолу. Существуют также более технологичные подходы создания массивов. Например, в [23] описан способ изготовления медного микродискового электрода с кольцом, включающий последовательное применение методов химического осаждения из газовой фазы (CVD), электротравления и гальванизации. Более подробно со способами создания микроэлектродов можно ознакомиться в обзоре [24].

Следуя современной тенденции миниатюризации в электроаналитической химии, в последние несколько лет появились медные «нанозлектроды» и «наносенсоры». Большая удельная поверхность, избыточная поверхностная энергия и высокая каталитическая активность наночастиц являются причиной возникновения необычных явлений и реакций. Наночастицами, применяемыми для изготовления наноструктурированных медных электродов, являются, в основном, частицы оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  различных форм (нанонити, наноцветы, наноцилиндры) и размеров. Получение данных частиц основано на таких стандартных подходах, как термическое окисление, дегидратация или вакуумное напыление (PVD). В качестве подложек для нанесения наночастиц могут выступать пирографит, стеклоглерод, углеродные нанотрубки (УНТ), графен, благородные металлы, оксид индия-олова или пасты. С целью стабилизации медных наночастиц к ним может быть добавлен «На-фион». Различные стратегии иммобилизации металлических и металл-оксидных наноматериалов на твердые подложки для аналитических целей обобщены в [25].

Способность меди образовывать с ртутью амальгаму используется для создания различных медных ртутно-пленочных и твердых амальгамных электродов. Основные характеристики и способы изготовления таких электродов описаны Донтенем (Donten) и Кубликом (Kublik). В отличие от других подложек, к примеру, платины или углерода, медь обеспечивает стабильность пленки ртути в течение длительного времени. Имея преимущества ртутного электрода, амальгамные электроды при этом являются менее токсичными и требуют гораздо меньшего расхода ртути при их изготовлении и использовании. Тем не менее, данные электроды обладают рядом ограничений, главными из которых являются недостаточная стабильность и воспроизводимость толщины ртутной пленки, что ограничивает их широкое аналитическое применение.

## Аналитическое применение медных электродов в вольтамперометрии

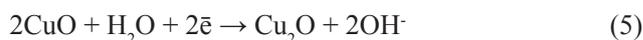
### *Вольтамперометрическое определение неорганических веществ. Механизм электрокаталитического окисления неорганических веществ.*

Оксиды меди могут катализировать окислительно-восстановительные превращения неорганических веществ. Для каждого из этих процессов предложен свой механизм протекания, однако наиболее детально изучен процесс восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Пероксид водорода.** Каталитическая способность ряда металлов по восстановлению  $\text{H}_2\text{O}_2$  обсуждается в работе [26], причем медь представляет особый интерес в качестве материала электрода. Процесс восстановления пероксида на меди впервые был изучен Делахаем (Delahay) [27]. Дальнейшие исследования Смирла (Smyrl) [28] и Молдова (Moldov) [29] с использованием вращающегося дискового электрода объяснили каталитический механизм за счет образования электрохимически генерированной  $\text{Cu(I)}$ .

Реакция в боратном буфере в отсутствие кислорода (pH 9.2) подробно изучена Васкесом (Vazquez) и др. [30]: они предложили механизм, согласно которому электроны с 3d-уровня  $\text{Cu(I)}$  переходят на пероксид с последующим внутренним восстановлением получающейся  $\text{Cu(II)}$  электронами с уровня Ферми металла.

Окислительно-восстановительный цикл каталитического восстановления пероксида в боратном буфере на медном электроде с предварительно осажденной тонкой пленкой  $\text{Cu}_2\text{O}$  может быть представлен следующим образом:



Окисление  $\text{Cu}_2\text{O}$  пероксидом термодинамически выгодно,  $\Delta G_0 = -227.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . В присутствии в растворе хлорид-ионов происходит растворение пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$  за счет образования комплексов типа  $[\text{CuCl}_2]^-$  и  $[\text{CuCl}_3]^-$ :



Вследствие протекания реакции (6) на кривых Тафеля наблюдается уменьшение токов, что указывает на ингибирование восстановления пероксида. Это доказывает, что именно пара  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$  является главным окислительно-восстановительным переносчиком в электрокаталитическом восстановлении  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При проведении реакции в фосфатном буфере

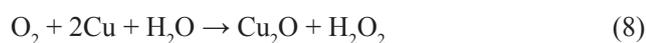
(рН 6.7) [31] восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  происходит непосредственно на  $\text{Cu}(0)$ , поскольку форма  $\text{Cu}(I)$  в этом буфере нестабильна и ее восстановление происходит прежде, чем она может быть окислена  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Следовательно, в фосфатном буферном растворе основной каталитический механизм восстановления пероксида управляется посредством генерации  $\text{Cu}(I)$  на электроде, т.е.



Описываемый процесс характеризуется константой скорости второго порядка, равной  $25 \pm 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ . Широкий разброс принимаемых значений константы обусловлен неоднородностью поверхности меди после каждого акта полировки.

Важной проблемой, решаемой с использованием медного электрода, является определение пероксида водорода в пищевой и фармацевтической промышленности. С точки зрения электрохимических датчиков  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть также определен путем окисления на платиновом электроде при  $E = +0.7 \text{ В}$  (относительно ХСЭ). Однако столь высокие потенциалы часто приводят к окислению сопутствующих электроактивных примесей, что затрудняет селективное детектирование аналита. Таким образом, состояние поверхности меди играет ключевую роль в восстановлении пероксида водорода, обеспечивая каталитический окислительно-восстановительный механизм данного процесса.

Вольтамперометрическое определение пероксида водорода на медном электроде, как правило, проводят в амперометрическом режиме при заданном потенциале. В работах [31, 32] обсуждается использование медного микроэлектрода для количественного определения пероксида водорода в уксусной кислоте, хлороформе и в антисептических препаратах для полости рта. В области потенциалов от  $-0.8$  до  $0.3 \text{ В}$  на медном электроде протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция между  $\text{Cu}(0)$  и  $\text{Cu}(II)$ , которая катализирует процесс катодного восстановления пероксида. Пределы обнаружения пероксида находятся на уровне  $1.5\text{--}3.0 \cdot 10^{-6}$  моль/л, воспроизводимость в зависимости от определяемых концентраций – на уровне 8–13%. Удаление растворенного кислорода из электрохимической ячейки понижает базовую линию, поскольку медь может вступать с ним в реакцию, в результате которой образуется дополнительное количество пероксида:



Кроме того, удаление кислорода оставляет больше участков  $\text{Cu}(0)$ , доступных для реакции с добавленным извне  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при этом чувствительность определения

увеличивается в полтора раза ( $0.211 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  в присутствии  $\text{O}_2$ ;  $0.303 \text{ mA} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  при удалении  $\text{O}_2$ ). Определению пероксида также мешает присутствие анионов, образующих комплексы с медью. Для концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  460 мкМ постепенное добавление  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  до уровня 20 мкМ понижает отклик детектора на 60 и 40%, соответственно, от первоначального значения. Дальнейшее увеличение концентрации мешающих ионов не оказывает влияния на величину аналитического сигнала.

Логическим развитием металлических электродов для электрохимического восстановления  $\text{H}_2\text{O}_2$  стало использование различных наноразмерных соединений. В частности, сенсоры на основе нанонитей  $\text{CuO}$ , внедренных в слой графита [31], стеклоуглерода [33], «Наффона» [34] позволили увеличить чувствительность и стабильность определения. По сравнению с «классическими» медными макроэлектродами описываемые сенсоры имеют большую площадь поверхности, минимальное сопротивление к массопереносу, высокую энергию поверхности и улучшенный перенос электронов, что обеспечивает электрокаталитическое окисление и восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$  при более низких перенапряжениях. Другим подходом к повышению эксплуатационных характеристик медных сенсоров является создание микро- и ультрамикроэлектродов, состоящих из ансамблей медных волокон, запаянных в стекло, ПВХ или эпоксидную смолу. Сообщается об использовании микроэлектрода, состоящего из медных волокон диаметром 12 мкм [32]. Определение пероксида в амперометрическом режиме в фосфатном буфере (рН 7.0) при  $-0.2 \text{ В}$  позволило достичь предел обнаружения  $2.7 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Другими примерами реакций неорганических веществ на медном электроде являются окисление цианида, сульфит- и нитрит-ионов, и, наоборот, восстановление нитрата и сульфата [35–40].

**Система нитрат–нитрит.** Исследовано применение свежеполированного медного электрода для прямого восстановления нитрат-иона [35, 36]. С использованием медного микроэлектрода Силва (da Silva) и соавт. определяли нитрат-ион в минеральных водах в диапазоне концентраций 1–1070 мкмоль/л с пределом обнаружения  $1.8 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Применение медных катодов для прямого восстановления  $\text{NO}_3^-$  также было исследовано Плетчером (Pletcher) и Карпентером (Carpenter) [37]. Они обнаружили, что процесс восстановления чувствителен к галогенид-ионам, которые дают эффект сдвига волны восстановления нитрата до более отрицательных потенциалов. Совсем недавно для определения нитрат-ионов предложен высокочувствительный сенсор на основе медных наноструктур, нанесенных на графитовый электрод. Разработанный датчик позво-

лил определять аналит на уровне  $1-35 \cdot 10^{-6}$  моль/л в продуктах питания и водах. Известно о создании нитратного сенсора, состоящего из ансамблей медных нанонитей диаметром 400 нм и длиной 10 мкм [38]. В зависимости от способа подготовки описываемого детектора предел обнаружения для  $\text{NO}_3^-$ -иона составил  $1.7-3.0 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

**Цианид- и сульфит-ионы.** За счет электрокаталитического окисления  $\text{CN}^-$  до  $\text{CNO}^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$  в щелочной среде на медном электроде могут быть определены сульфит- и цианид-ионы [39, 40]. Указанный подход целесообразно сочетать с хроматографией.

**Тяжелые металлы.** Благодаря способности меди образовывать с ртутью и рядом элементов амальгамы и интерметаллические соединения, о чем говорилось выше, медный электрод может быть использован для обнаружения тяжелых металлов в объектах окружающей среды [41, 42].

Методом квадратноволновой вольтамперометрии на пленочном медно/ртутном электроде анализировали следовые количества свинца и ртути в пресной и морской воде [20]. Имеется ряд примеров использования интерметаллидов  $\text{Hg-Cu}$ ,  $\text{Co(II)-Cu}$ ,  $\text{Pb-Cu}$  и  $\text{Sb-Cu}$  для количественного определения  $\text{Se(IV)}$  и  $\text{Hg(II)}$ , соответственно [20]. Разработан одноразовый экспресс-микросенсор на основе меди для определения  $\text{Zn(II)}$  в сыворотке крови с пределом обнаружения 140 нМ, чувствительностью 1 мкА/мкМ [43].

**Селен, мышьяк, теллур.** Стоит отметить ряд работ Зайцева (Zaytsev) и соавт. по определению  $\text{Se(IV)}$  методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью [44]. Метод позволяет определять селен в природных водах различного состава с пределом обнаружения 0.22 мкг/л. В работе [45] описан микроэлектрод на основе интерметаллида  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , используемый для вольтамперометрического определения  $\text{Se(IV)}$ , за счет его восстановления в кислой среде. Предлагаемый метод дает удовлетворительные результаты и может быть рекомендован для интервала концентраций ионов  $\text{Se(IV)}$  от 5 до 50 мкМ в 0.1 М  $\text{HClO}_4$ . Относительное стандартное отклонение составляет менее 4% ( $n = 10$ ) для концентрации  $\text{Se(IV)}$   $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Известны публикации по определению следовых (на уровне нмоль/л) количеств мышьяка и теллура на висящем медно-ртутном амальгамном электроде [46] с хорошей воспроизводимостью ( $S_r = 2.5\%$ ) при накоплении в течение 240 с.

**Восстановление диоксида углерода.** Круг неорганических веществ, анализируемых на медных модифицированных электродах, продолжает расширяться. В недавней публикации [47], посвященной селективному электрокаталитическому восста-

новлению  $\text{CO}_2$  до муравьиной кислоты на медном композитном электроде, указано на потенциальную применимость данного сенсора для определения углекислого газа. По сравнению с металлическим и оксидным ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) электродами разработанный детектор обладает высокой селективностью и стабильностью работы.

### *Определение органических веществ*

**Вольтамперометрическое определение спиртов.** Важным направлением использования медных электродов является создание сенсоров для определения спиртов в продуктах питания, напитках и биотопливах [48]. Описан амперометрический медный датчик для определения этанола в вине и виски [17, 49]. Анализ проводили в проточно-инжекционном режиме, аналитическая частота метода составила 120 образцов в час. Линейность градуировочного графика сохранялась в диапазоне содержаний спирта от 2 до 10% об. Размещение в блоке анализатора гидрофобной ПЭТФ-мембраны, выступающей в роли барьера для примесей, позволило свести к минимуму влияние матрицы за счет ее сепарации. Разработанный сенсор использовали в качестве «электронного носа» для выявления фальсифицированных образцов.

Чтобы оценить, насколько медный электрод эффективен при определении содержания этанола в напитках, токовые сигналы измеряли с помощью медного микроэлектрода [17]. В амперометрическом режиме детектирования электрод показал короткое время отклика, пропорциональное концентрации. Попытки определить содержание этанола непосредственно в некоторых полученных путем дистилляции напитках оказались неудачными из-за матричного влияния прочих органических соединений, электроактивных при рабочем потенциале.

Описан способ определения глицерина в биодизельном топливе с использованием медного электрода [50–52]. При оптимальных экспериментальных условиях пиковый ток возрастает линейно в диапазоне концентрации 3–160 мг/дм<sup>3</sup>. Чувствительность сенсора составила 5.3 мкА·см<sup>-2</sup>·мг<sup>-1</sup>·дм<sup>3</sup>, достигнутый предел обнаружения 0.25 мг/дм<sup>3</sup>. Разработанный метод позволил определять глицерин в реальных образцах биотоплива с высокой точностью.

**Вольтамперометрическое определение аминокислот и аминов.** Еще одним классом органических соединений, перспективных для определения с помощью медных электродов, являются амины. Анализ данных веществ осуществляется, как правило, методом жидкостной хроматографии с амперометрической детекцией на металлических детекторах [53]. Медь, как электродный материал, обладает в данном случае двумя преимуществами: во-первых, она может участвовать в реакции переноса кисло-

рода от воды к окисляющейся частице, а, во-вторых, ионы Cu(II) образуют очень стабильные комплексные соединения с аминогруппой. В работе [54] сделан вывод, что увеличение тока медного детектора при определении аминов обуславливается, в первую очередь, кинетикой комплексообразования и – в меньшей степени – стабильностью образованного комплекса. Сообщается об использовании модифицированных оксидом меди(I) медного и серебряного электрода для изучения вольтамперометрического поведения алифатических аминов [55]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицированный медный электрод более предпочтителен для амперометрического детектирования алифатических аминов в жидкостной хроматографии, поскольку поведение аминов на серебряном электроде является более сложным и подвержено действию значительно большего числа факторов по сравнению с модифицированным медным электродом.

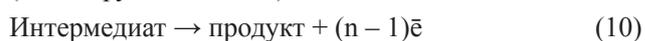
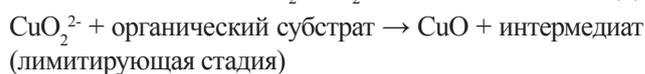
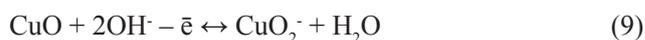
Впервые об использовании медного окисленного электрода для вольтамперометрического определения аминокислот сообщил Кок (Kok) и соавт. [56]. Наилучшие результаты обнаружения аналитов были получены в фосфатном и карбонатном буферах, при этом концентрация буфера должна быть как можно более низкой, а величина pH стремиться к 8–10. В дальнейшем [57] медный электрод использовали в качестве детектора при разделении и определении L-аминокислот методом жидкостной обращенно-фазовой хроматографии в диапазоне концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  моль/л.

Перспективным типом сенсоров для определения аминокислот можно считать твердый медный амальгамный электрод [58]. В сочетании с методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии данный сенсор использован для определения цистеина. Достигнутый предел обнаружения равен  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л,  $S_r$  составило 7.2%. Разработанный датчик является прочным и практически нетоксичным, а его поверхность может быть легко регенерирована в автоматическом режиме [58].

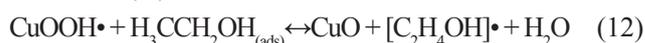
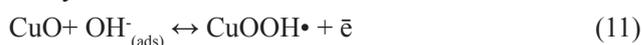
Имеется публикация [59], посвященная анализу симпатомиметиков в проточно-инжекционном режиме с амперометрической детекцией на медном металлическом электроде. Рабочий электрод имеет стабильный отклик, относительное стандартное отклонение составило 4.6% в течение 30 последовательных инъекций норэфедрин на уровне 0.15 мМ. Метод восприимчив к помехам таких веществ, как глюкоза, сахароза, аскорбиновая кислота, поэтому для анализа сложных смесей его необходимо сочетать с жидкостной хроматографией.

**Механизм электрокаталитического окисления спиртов и аминов.** Пионерской работой по изучению кинетики и механизма электроокисления ряда алифатических спиртов и аминов в щелочной среде на металлических электродах можно считать

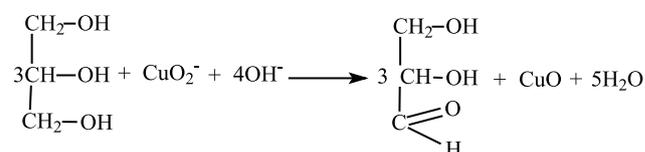
статью Флейшмана (Fleischmann) и соавт. [60]. В ней показано, что реакция электроокисления исследуемых веществ на медном электроде имеет первый порядок по отношению к концентрации органического субстрата и нулевой порядок – по отношению к концентрации гидроксид-ионов. Лимитирующей стадией реакции является образование органической молекулы, адсорбированной на поверхности анода, протекающей по схеме



Как и при электрокаталитическом окислении углеводов, основным посредником в переносе электронов в случае электропревращений спиртов является Cu(III). Так, участие меди(III) при каталитическом окислении этилового спирта было подтверждено экспериментами на медном вращающемся дисковом электроде. Сигнал, наблюдаемый на вольтамперограмме в 0.1 М растворе NaOH при 0.6 В, после добавления этанола претерпевает существенное уменьшение. Изучая механизм анодного окисления этанола, авторы предположили [60], что первой стадией механизма является отрыв протона от субстрата, после чего протекает распад молекулы с образованием радикалов. Таким образом, истинным катализатором является радикал CuOOH•, и для объяснения участия Cu(III) в анодном окислении этанола в щелочном растворе может быть предложена следующая последовательность стадий:



Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучен механизм электрокаталитического окисления глицерина на медном электроде [61]. Согласно полученным результатам, окисление спирта начинается на медной подложке при потенциале 0.3 В (относительно ХСЭ). Данное значение потенциала позволяет высказать предположение, что ионы Cu(III) первоначально не принимают участия в окислении глицерина. С увеличением потенциала от 0.6 до 0.8 В на поверхности электрода начинает образовываться медь(III), которая катализирует процесс окисления, согласно следующей схеме:



Таким образом, медь(III) вносит основной вклад в электрокаталитическое окисление спиртов и аминов.

**Вольтамперометрическое определение углеводов.** Ярким примером использования медного электрода можно считать определение глюкозы методом циклической вольтамперометрии в стационарном и проточно-инжекционном режимах [62]. Впервые об использовании металлического медного электрода для определения сахаров сообщили Александер (Alexander) и Хеддад (Haddad) [63]. Они проводили измерения в режиме проточно-инжекционного анализа, в ходе которого фиксировали потенциал системы в зависимости от содержания ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Cu(I)}$  в растворе. Подвижная фаза состояла из ионов  $\text{Cu(II)}$  в растворе винной кислоты или аммиака. Введение различных сахаров приводило к изменению потенциала медного электрода, зависящего от соотношения  $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ , которое определяется количеством окисленных углеводов. Авторами [63] подробно изучено влияние таких факторов, как температура, pH среды, наличие лигандов (тарtrat- и цитрат-ионов, аммиака) и скорости потока. При выбранных оптимальных условиях анализа установлено, что линейность градуировки сохраняется для глюкозы и фруктозы вплоть до 10 и 2 мМ, соответственно.

О создании амперометрического датчика на основе модифицированного медного химического электрода для определения углеводов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии впервые сообщается в [64, 65]. В качестве индикаторного электрода использован стеклоуглеродный электрод, на который наносили пленки меди путем взаимодействия с раствором  $\text{CuCl}_2$ . Авторы [65] предполагают, что основным компонентом данной пленки является слой  $\text{CuCl}$ , наряду с которым может формироваться слой металлической меди и  $\text{Cu(OH)}_2/\text{CuO}$ . Поверхность медного модифицированного электрода исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, которые подтвердили образование на стеклоуглероде слоя хлорида меди(I) в виде шестиугольных кристаллических структур диаметром 1–2 мкм.

По сравнению с такими «классическими» металлическими электродами, как Au, Pt, Ni, Cd и Co, применяемыми для электрокаталитического определения углеводов, разработанный сенсор имел ряд преимуществ: высокая стабильность и воспроизводимость сигнала в течение более чем 2–3 дней, широкий диапазон линейности отклика и низкие пределы обнаружения на уровне 20–30 нг. В случае платиновых и золотых электродов, также обладающих каталитической активностью по отношению к сахарам, в ходе электрохимических превращений на их поверхности происходит постепенная адсорбция продуктов реакции, что приводит к пассивации элект-

родов и быстрому снижению отклика по отношению к аналиту. Поэтому при использовании Pt и Au электродов необходимо проводить десорбцию и операции кондиционирования, чтобы обеспечить стабильную и высокую воспроизводимость реагирования.

Впоследствии разработанный электрод в качестве электрохимического детектора использовали для определения широкого круга углеводов, аминов и спиртов методом жидкостной хроматографии [66]. При сравнении хроматограмм стандартных образцов листьев табака, полученных с использованием разработанного и рефрактометрического детекторов, показано, что предложенный сенсор обеспечивает лучшую воспроизводимость, стабильность и правильность определения. К примеру, предел обнаружения глюкозы при оптимальных условиях измерения равнялся 0.2 нг, а воспроизводимость сигнала после 80–100 инъекций пробы составила 1–5%.

Известен высокоселективный и высокочувствительный детектор на основе частиц меди/оксида меди, диспергированных в пленке «Нафион» (Nafion), для определения углеводов методом жидкостной хроматографии [67]. Мембраны «Нафион», производимые фирмой Dupont с 1964 г., представляют собой катионообменные полимеры на основе фторуглеродных виниловых эфиров, содержащих сульфогруппы. Данный материал характеризуется высокой инертностью в большинстве электролитов. Использование «Нафиона» в качестве подложки повышает механическую стабильность и селективность медного электрода за счет контролируемого трехмерного электроосаждения частиц меди в полимерной матрице. Кроме того, он предотвращает отравление и пассивацию каталитических центров, если в анализируемом растворе содержатся каталитические яды. В частности, добавление 500 мкг/г альбумина и додецилсульфата натрия к  $10^{-3}$  М раствору глюкозы понижает ее отклик для модифицированного «Нафионом» медного электрода на 6 и 8%, соответственно, в то время как при использовании немодифицированного электрода сигнал падает на 75 и 18%. Применение медного электрода, модифицированного «Нафионом», в качестве хроматографического детектора обеспечило эффективное разделение смеси углеводов. Достигнутый предел обнаружения варьировал в диапазоне от 10 до 120 пкмоль. Для 100 последовательных измерений  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора глюкозы в течение 18 ч стандартное отклонение составило 4.5%.

Предложен способ изготовления медных электродов с использованием угольной пасты [68, 69]. Модификацию электрода осуществляли либо за счет введения в угольную пасту высокодисперсных порошков  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$  и  $\text{CuO}$ , либо с помощью электрогенерации тонкой пленки  $\text{CuO}$  на слое угольной пасты. Из полученных циклических вольтамперо-

грамм следовало, что наиболее высокий отклик детектора был на электроде, в состав которого входил CuO. С использованием круглого вращающегося дискового CuO/угольно-пастового электрода изучен механизм реакции электроокисления сахаров и определены ее кинетические параметры. Разработанный электрод успешно применяли для разделения смеси углеводов методом анионообменной хроматографии: достигнутый предел обнаружения по  $3\sigma$ -критерию составил  $3 \cdot 10^{-7}$  моль/л, относительное стандартное отклонение 1.79%. Стабильность детектора сохранялась в течение трех месяцев.

Стоит также отметить работы Абдулина (Abdullin) и Будникова (Budnikov) с соавт., посвященные вольтамперометрическому определению глюкозы на медном электроде в сыворотке крови в стационарном и проточно-инжекционном режиме [70]. Линейный диапазон отклика медного детектора находится в интервале  $2.5\text{--}10 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Предложенная методика позволяет осуществлять анализ 50 проб в час,  $S_r$  не превышает 4% [70].

Описан датчик на основе Cu/CuO модифицированного электрода для определения глюкозы в щелочной среде [9]. При потенциале 0.7 В на электроде протекало селективное каталитическое окисление глюкозы. Присутствие таких мешающих веществ, как аскорбиновая кислота, мочевиная кислота или дофамин, не оказывало существенного влияния на определение целевого аналита. Разработанный датчик использовали для определения уровня глюкозы в сыворотке крови. Предел обнаружения по данной методике составил  $1 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

Сравнительный анализ величин относительного окисления различных групп углеводов проведен на основе экспериментальных данных, полученных методом гидродинамической вольтамперометрии [71]. Для проб глюкозы и ее производных с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  М характерны токи окисления в диапазоне 1.5–2.5 мкА при относительно низком потенциале. Линейность структуры молекулы повышает ее активность к окислению, что проявляется в регистрировании больших значений тока, нежели чем для циклических структур. Блокирование  $C_1$ -гидроксильной группы, как, например, в 1-О-метилглюкозе, приводило к резкому снижению токов. Авторы предполагают [71], что ключевым фактором легкого окисления является наличие значительного числа гидроксильных групп: присутствие, по крайней мере, двух гидроксильных групп является минимальным требованием. На величины токов также могут оказывать влияние стерические факторы.

Дальнейшим развитием рассматриваемого направления исследований стало создание сенсоров на основе наноразмерных Cu и CuO, нанесенных на различные носители. Высокая дисперсность наноча-

стиц меди способствовала увеличению их каталитической активности и тем самым позволяла повысить чувствительность определения углеводов. К примеру, чувствительность медного электрода, покрытого нанонитями (нанопроволокой) CuO, для глюкозы составила  $490 \text{ мкА} \cdot \text{мМ}^{-1}$ . Использование в качестве подложек графитовых пленок, модифицированного стеклоуглерода, углеродных нанотрубок, оксида индия-олова (ITO) позволяет существенно расширить эксплуатационные характеристики медных наносенсоров. Совсем недавно был разработан наноструктурированный электрод на основе пористых столбчатых пленок меди, нанесенных методом вакуумного напыления на ITO [72]. Рабочий диапазон нового сенсора составил от  $5 \cdot 10^{-3}$ –1 моль/л, предел обнаружения 0.36 мкмоль/л. Стабильность работы сохранялась в течение трех месяцев.

На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что модифицированный медный электрод обладает хорошими аналитическими характеристиками и обеспечивает превосходные возможности для обнаружения углеводов с точки зрения рабочего диапазона концентраций, пределов обнаружения, стабильности и селективности [73].

**Механизм электрокаталитического окисления углеводов.** Материалы на основе меди и оксидов меди уже в течение длительного времени представляют интерес в области электрокаталитического окисления различных органических веществ. Данные реакции протекают, как правило, в сильнощелочных растворах (0.01–0.5 М раствор NaOH) в анодной области потенциалов. Практическую ценность данных реакций впервые использовал Барресвил (Barreswil) в качестве теста на сахарá. Через несколько лет Фелинг (Feling) разработал аналитическую методику количественного определения глюкозы. Впоследствии было установлено, что медь(II) в щелочной среде является окислителем для широкого спектра органических субстратов [74].

Первой работой, посвященной изучению механизма электроокисления глюкозы на медном электроде, можно считать статью Васильева (Vassilyev) и соавт. [63], в которой при сравнении каталитических свойств электродов из различных металлов было установлено, что наибольшие токи окисления глюкозы регистрировались на медном и золотом электродах. Тем не менее, перенапряжение электроокисления глюкозы было намного больше, чем в случае золотых и платиновых электродов, и начало процесса окисления сдвигалось в сторону более положительных потенциалов.

До настоящего момента механизм окисления глюкозы на меди или модифицированных медных электродах в щелочной среде точно не известен. Наиболее приемлемым объяснением является предпо-

ложение, выдвинутое Мариоли (Marioli) и Каваном (Kuwana) [75]. Согласно их исследованиям, электроокисление происходит за счет депротонирования глюкозы и ее изомеризации в эндиольную форму с последующей адсорбцией на поверхности электрода и окислением поверхностными состояниями Cu(I), Cu(II) и Cu(III). Данный процесс протекает в интервале потенциалов от 0.40 до 0.80 В, в который входит потенциал окисления Cu(II)/Cu(III). Эксперименты на дисковом вращающемся электроде убедительно свидетельствуют о том, что именно Cu(III) играет важную роль в окислении углеводов. В сильнощелочной среде Cu(III) реагирует с гидроксид-ионами с образованием гидроксильных радикалов, которые выступают в роли интермедиатов (посредников) переноса электронов. Указанное предположение подтверждается в работах [76, 77], согласно которым в сильнощелочной среде при потенциалах 0.2–0.5 В протекает пассивация электрода с образованием оксида меди(II), который, в свою очередь, находится в равновесии с куприт-ионами:



Авторы [21] предполагают, что в ходе данной реакции на поверхности электрода образуется реактив Фелинга, который катализирует электроокисление глюкозы до глюконовой кислоты. Для сравнения: на платиновом и графитовом электродах пики окисления глюкозы на фоне NaOH не наблюдаются.

Используя медный вращающийся дисковый электрод, Уеда (Ueda) и соавт. [78] в ходе экспериментов с использованием глюкозы, ксилитозы и сорбитола установили, что реакция окисления углеводов на медном электроде является мультиэлектронным процессом: сорбитол в 0.15 М растворе NaOH при 0.45 В (относительно ХСЭ) окисляется до 6 молекул формиата, отдавая 14 электронов. Глюкоза и ксилитоза окисляются с переносом 12 и 10 электронов, соответственно. Предполагаемый механизм электроокисления глюкозы может быть представлен следующим образом (рис. 3):

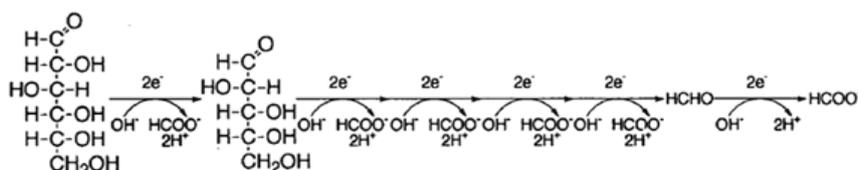


Рис. 3. Механизм электроокисления глюкозы на медном электроде.

Поскольку  $pK_a$  большинства углеводов находится в диапазоне от 12 до 13, то в сильнощелочном растворе они будут находиться в диссоциированной форме. Благодаря этому, между кислородом спиртовой группы  $C_1$ -атома и ионами Cu(III) будет образовываться алкоксид, который, вероятно, играет ключевую роль в переносе электронов и генерации радикальных интермедиатов и CuO. В дальнейшем радикалы окисляются непосредственно с образованием формиата, а Cu(II) (или CuO) за счет окисления будет регенерировать каталитически активную форму Cu(III). Образование формиата в качестве конечного продукта подтверждено методами  $^{13}\text{C}$ - и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии [74]. Таким образом, в каждом каталитическом цикле осуществляется передача двух электронов.

В дальнейшем изучении механизма каталитического окисления углеводов на примере дисахаридов занимались Торто (Torto) и соавт. [79]. В то время, как для глюкозы количество CuO, катализирующего процесс электроокисления, не оказывает влияния, в случае дисахаридов от его количества существенно меняется число отдаваемых электронов. В частности, использование медного наноструктурированного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками, открывает возможность проводить количественное определение глюкозы и аминокислот

на субмикромольном уровне с хорошей воспроизводимостью ( $S_r = 3\%$ ) [80]. В опубликованных в последние годы работах [81, 82] описан способ количественного вольтамперометрического определения нитритов, нитратов и глюкозы с использованием двухслойных платиново-медных (Pt-Cu) и никелево-медных (Ni-Cu) электродов. Данные биметаллические электроды характеризуются большой площадью поверхности в сочетании с очень хорошей каталитической активностью, что делает их отличными сенсорами для количественного вольтамперометрического анализа.

**Прочие органические и биологически активные вещества.** Постепенно расширяется круг веществ, доступных для вольтамперометрического определения на медном электроде. В последнее время исследователи сконцентрировали свое внимание на биологически активных и лекарственных препаратах, появились публикации по количественному определению аскорбиновой кислоты [83], меламина [84], дофамина [85], противовирусного препарата валацикловира [86] и доксорубина [87] на медных модифицированных электродах.

### Заключение

Разработка и применение новых электрохимических сенсоров на основе меди, особенно для приме-

нения в сильнощелочной среде, остается актуальным направлением развития современной электроаналитической химии. В некоторых случаях медные сенсоры позволяют осуществлять определение практически важных субстратов, например, глюкозы в крови, практически без пробоподготовки.

Анализ последних публикаций по использованию медных электродов в вольтамперометрическом анализе показывает, что основной тенденцией в данной области является миниатюризация, модификация и наноструктурирование поверхности электродного материала. Это позволяет повысить селективность и чувствительность анализа, а также проводить определение ранее не доступных для массивных медных электродов веществ. Постепенный отказ от ртутных

электродов способствует распространению твердых биметаллических медных электродов.

В качестве подложек для изготовления модифицированных наноструктурированных медных электродов в настоящий момент особое внимание уделяется углеродным материалам – стеклоуглероду, графиту, углеродным нанотрубкам, графену [88]. Данные материалы обеспечивают хорошее распределение наночастиц меди и обладают высокой электрохимической реакционной способностью, механической твердостью и коммерческой доступностью. Использование углеродных материалов в качестве подложек для электрокаталитически активных медных частиц останется приоритетным направлением, которое продолжает развиваться.

### Список литературы:

1. Новый справочник химика-технолога. Аналитическая химия. Ч. I. / Под ред. И.П. Калинкина, В.И. Мосичева, А.А. Карцева и др. СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002. 964 с.
2. Ширинян М.А., Осипова Е.А. // Институт истории естествознания и техники имени С.И. Вавилова. Годичная научная конференция. 2012. М.: Ленанд, 2013. С. 40–43.
3. Adams R.N. *Electrochemistry at Solid Electrodes. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry.* New York: Marcel Dekker Inc., 1969. V. 73. № 10. 1098 p.
4. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 416 с.
5. Uslu B., Ozkan S.A. // *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2007. V. 10. № 7. P. 495–513.
6. McCreery R.L. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 7. P. 2646–2687.
7. Arvia A.J., Salvarezza R.C., Triaca W.E. // *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 2004. V. 7. № 2. P. 133–143.
8. Nigh W.G. // *J. Org. Chem.* 1973. V. 5. Part B. P. 1–96.
9. Satheesh Babu T.G., Ramachandran T., Bipin N. // *Microchim. Acta.* 2010. V. 169. № 1. P. 49–55.
10. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Research Center for Deep Geological Environments, 2005. 285 p.
11. Miller B. // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 12. P. 1675–1680.
12. Haleem A.S.M., Ateya B.G. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1981. V. 117. № 2. P. 309–319.
13. Zoski Cynthia G. *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier, 2007. 935 p.

### References:

1. Novyyiy Spravochnik Khimika-Tehnologa. Analiticheskaya Khimiya [New Handbook of Chemist-Technologist. Analytical Chemistry]. Part I. / Ed. by I.P. Kalinkin, V.I. Mosichev, A.A. Karzeva et al. SPb.: ANO NPO «Mir i Sem'ya», 2002. 964 p. (in Russ.).
2. Shirinyan M.A., Osipova E.A. // Institut istorii estestvoznaniya i tehniki imeni S.I. Vavilova. Godichnaya nauchnaya konferenciya [S.I. Vavilov Institute of the History of Science and Technology. Annual Scientific Conference]. 2012. M.: Lenand, 2013. P. 40–43. (in Russ.).
3. Adams R.N. *Electrochemistry at solid electrodes. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry.* New York: Marcel Dekker Inc., 1969. V. 73. № 10. 1098 p.
4. Budnikov G.K., Evtyugin G.A., Maistrenko V.N. *Modificirovannye elektrody dlya Vol'tamperometrii v khimii, biologii i medicine* [Modified Electrodes for Voltammetry in Chemistry, Biology and Medicine]. M.: Binom. Laboratoriya Znaniy, 2014. 416 p. (in Russ.).
5. Uslu B., Ozkan S.A. // *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 2007. V. 10. № 7. P. 495–513.
6. McCreery R.L. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. № 7. P. 2646–2687.
7. Arvia A.J., Salvarezza R.C., Triaca W.E. // *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 2004. V. 7. № 2. P. 133–143.
8. Nigh W.G. // *J. Org. Chem.* 1973. V. 5. Part B. P. 1–96.
9. Satheesh Babu T.G., Ramachandran T., Bipin N. // *Microchim. Acta.* 2010. V. 169. № 1. P. 49–55.
10. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Research Center for Deep Geological Environments, 2005. 285 p.
11. Miller B. // *J. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. № 12. P. 1675–1680.

14. Royer D.J., Kleinberg J., Davidson A.W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. V. 4. P. 115–127.
15. Молодов А.И., Лосев В.В. // *Итоги науки. Электрoхимия.* 1971. Т. 7. С. 65–113.
16. Абдулин И.Ф. Гальваностатическая кулонометрия в анализе органических соединений и объектов в неводных и смешанных средах: дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 1993. 298 с.
17. Paixão T.R.L.C., Corbo D., Bertotti M. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 472. № 1-2. P. 123–131.
18. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. № 8. P. 852–856.
19. Wels B., Johnson D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
20. Jovanovski V., Hrastnik N.I., Hočevar S.B. // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 57. P. 1–4.
21. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
22. Montenegro I., Queirós M.A., Daschbach J.L. *Microelectrodes: Theory and Applications.* Springer Science & Business Media, 2012. 497 p.
23. Kovalcik K.D., Kirchoff J.R., Giolando D.M., Bozon J.P. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 507. P. 237–245.
24. Ghane-Motlagh B., Sawan M. // *Mater. Sci. & Appl.* 2013. V. 4. № 8. P. 483–495.
25. Pena-Pereira F., Duarte R.M.B.O., Duarte A.C. // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 40. P. 90–105.
26. Terzi F., Zanfognini B., Dossi N., Ruggeri S., Maccaferri G. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 188. P. 327–335.
27. Delahay P. // *J. Electrochem. Soc.* 1950. V. 97. № 6. P. 205–212.
28. Smyrl W.H., Bell R.T., Atanasoski R.T., Glass R.S. // *Materials Research Soc.* 1987. V. 84. № 1. P. 591–601.
29. Rao K.V., Bhargava N.R.M.R. // *Int. J. Res. Mech. Eng. & Technol. (IJRMET).* 2014. V. 4. № 1. P. 212–217.
30. Vazquez M.V., Sanchez S.R., Calvo E.J., Schiffrin D.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 374. № 1-2. P. 179–187.
31. Somasundrum M., Kirtikara K., Tanticharoen M. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 319. № 1-2. P. 59–70.
32. Dantas L.M.F., Castro P.S., Pena R.C., Bertotti M. // *J. Anal. Methods.* 2014. V. 7. № 6. P. 2112–2116.
33. Jia W., Guo M., Zheng Z., Yu T., Wang Y., Rodriguez E.G., Lei Y. // *J. Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 19. P. 2153–2157.
34. Miao X.-M., Yuan R., Chai Y.-Q., Shi Y.-T., Yuan Y.-Y. // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 612. № 2. P. 157–163.
35. da Silva I.S., de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C., Angnes L. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2013. V. 188. P. 94–98.
36. Fogg A.G., Scullion S.P., Edmonds T.E. // *Analyst.* 1991. V. 116. P. 573–579.
37. Carpenter N.G., Pletcher D. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 317. № 1-3. P. 287–293.
12. Haleem A.S.M., Ateya B.G. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1981. V. 117. № 2. P. 309–319.
13. Zoski Cynthia G. *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier, 2007. 935 p.
14. Royer D.J., Kleinberg J., Davidson A.W. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1957. V. 4. P. 115–127.
15. Molodov A.I., Losev V.V. // *Itoqi Nauki. Elektrohimiya [Electrochemistry].* 1971. V. 7. P. 65–113. (in Russ.).
16. Abdulin I.F. *Gal'vanostaticheskaya kulonometriya v analize organicheskikh soedinenii i ob'ektov v nevodnyh i smetshannyh sredah [Galvanostatic coulometry in the analysis of organic compounds and objects in non-aqueous and mixed media]: dis. ... D.Sc. (Chem.).* Kazan', 1993. 298 p. (in Russ.).
17. Paixão T.R.L.C., Corbo D., Bertotti M. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 472. № 1-2. P. 123–131.
18. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. № 8. P. 852–856.
19. Wels B., Johnson D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
20. Jovanovski V., Hrastnik N.I., Hočevar S.B. // *Electrochem. Commun.* 2015. V. 57. P. 1–4.
21. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
22. Montenegro I., Queirós M.A., Daschbach J.L. *Microelectrodes: Theory and Applications.* Springer Science & Business Media, 2012. 497 p.
23. Kovalcik K.D., Kirchoff J.R., Giolando D.M., Bozon J.P. // *Anal. Chim. Acta.* 2004. V. 507. P. 237–245.
24. Ghane-Motlagh B., Sawan M. // *Mater. Sci. & Appl.* 2013. V. 4. № 8. P. 483–495.
25. Pena-Pereira F., Duarte R.M.B.O., Duarte A.C. // *Trends Anal. Chem.* 2012. V. 40. P. 90–105.
26. Terzi F., Zanfognini B., Dossi N., Ruggeri S., Maccaferri G. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 188. P. 327–335.
27. Delahay P. // *J. Electrochem. Soc.* 1950. V. 97. № 6. P. 205–212.
28. Smyrl W.H., Bell R.T., Atanasoski R.T., Glass R.S. // *Materials Research Soc.* 1987. V. 84. № 1. P. 591–601.
29. Rao K.V., Bhargava N.R.M.R. // *Int. J. Res. Mech. Eng. & Technol. (IJRMET).* 2014. V. 4. № 1. P. 212–217.
30. Vazquez M.V., Sanchez S.R., Calvo E.J., Schiffrin D.J. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 374. № 1-2. P. 179–187.
31. Somasundrum M., Kirtikara K., Tanticharoen M. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 319. № 1-2. P. 59–70.
32. Dantas L.M.F., Castro P.S., Pena R.C., Bertotti M. // *J. Anal. Methods.* 2014. V. 7. № 6. P. 2112–2116.
33. Jia W., Guo M., Zheng Z., Yu T., Wang Y.,

38. Stortini A.M., Moretto L.M., Mardegan A., Ongaro M., Ugo P. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2015. V. 207. Part A. P. 186–192.
39. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
40. Wels B., Johnso D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
41. Zen J.-M., Ting Y.-S. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 332. № 1. P. 59–65.
42. Suznjevic D., Blagojevic S., Vidic J., Erceg M., Vucelic D. // *Microchemical J.* 1997. V. 57. P. 255–260.
43. Pei X., Kang W., Yue W., Bange A., Heineman W.R., Papautsky I. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 10. P. 4893–4900.
44. Zaytcev N.K., Osipova E.A., Fedulov D.M., Eremenko E.A., Dedov A.G. // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 1. P. 85–91.
45. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Шишмарев Д.С. // *Вестник МГУ.* 2007. Сер. 2. Т. 48. № 6. С. 401–406.
46. Piech R., Baś B., Niewiara E., Kubiak W.W. // *Talanta.* 2007. V. 72. № 2. P. 762–767.
47. Huan T.N., Andreiadis E. S., Heidkamp J., Simon P., Derat E., Cobo S., Royal G., Bergmann A., Strasser P., Dau H., Artero V., Fontecave M. // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 3901–3907.
48. Riyanto M., Othma R., Salimon J. // *Malaysian J. Anal. Sci.* 2007. V.11. № 2. P. 379–387.
49. Novakowski W., Bertotti M., Paixão T.R.L.C. // *Microchemical J.* 2011. V. 99. № 1. P. 145–151.
50. Maruta A.H., Paixão T.R.L.C. // *Fuel.* 2012. V. 9. № 1. P. 187–191.
51. Hu X., Wang J. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1639–1645.
52. Dantas L.M.F., de Souza A.P.R., Castro P.S., Paix T.R.L.C., Bertotti M. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1–5.
53. Chen Z.L., Alexander P.W. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 758. № 2. P. 227–233.
54. Fried I. // *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1969. V. 23. № 1. P. A6–A8.
55. Осипова Е.А., Абиат Т., Шпигун О.А. // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия.* 2005. Т. 46. № 6. С. 400–406.
56. Kok W.Th., Hanekamp H.B., Bos P., Frei R.W. // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V. 142. P. 31–45.
57. Kok W.Th., Brinkman U.A.Th., Frei R.W. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 256. P. 17–26.
58. Yosypchuk B., Novotny L. // *Talanta.* 2002. V. 56. № 5. P. 971–976.
59. Chicharro M., Zapardiel A., Bermejo E., Pérez J.A., Hernández L. // *Anal. Chim. Acta.* 1999. V. 379. № 1-2. P. 81–88.
60. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1972. № 10. P. 1396–1403.
61. Vassilyev Yu.B., Khazova O.A., Nikolaeva N.N. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1985. Rodriguez E.G., Lei Y. // *J. Electroanalysis.* 2008. V. 20. № 19. P. 2153–2157.
34. Miao X.-M., Yuan R., Chai Y.-Q., Shi Y.-T., Yuan Y.-Y. // *J. Electroanal. Chem.* 2008. V. 612. № 2. P.157–163.
35. da Silva I.S., de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C., Angnes L. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2013. V.188. P. 94–98.
36. Fogg A.G., Scullion S.P., Edmonds T.E. // *Analyst.* 1991. V. 116. P. 573–579.
37. Carpenter N.G., Pletcher D. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 317. № 1-3. P. 287–293.
38. Stortini A.M., Moretto L.M., Mardegan A., Ongaro M., Ugo P. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2015. V. 207. Part A. P. 186–192.
39. Kiattipoomchai M., Somasundrum M., Tanticharoen M., Kirtikara K. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 2017–2019.
40. Wels B., Johnso D.C. // *J. Electrochem. Soc.* 1990. V. 137. № 9. P. 2785–2791.
41. Zen J.-M., Ting Y.-S. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. V. 332. № 1. P. 59–65.
42. Suznjevic D., Blagojevic S., Vidic J., Erceg M., Vucelic D. // *Microchemical J.* 1997. V. 57. P. 255–260.
43. Pei X., Kang W., Yue W., Bange A., Heineman W.R., Papautsky I. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 10. P. 4893–4900.
44. Zaytcev N.K., Osipova E.A., Fedulov D.M., Eremenko E.A., Dedov A.G. // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 1. P. 85–91.
45. Zaytcev N.K., Osipova E.A., Wiwmarev D.S. // *Vestnik MGU. Ser. 2. V. 48. № 6. P. 401–406. (in Russ.).*
46. Piech R., Baś B., Niewiara E., Kubiak W.W. // *Talanta.* 2007. V. 72. № 2. P. 762–767.
47. Huan T.N., Andreiadis E. S., Heidkamp J., Simon P., Derat E., Cobo S., Royal G., Bergmann A., Strasser P., Dau H., Artero V., Fontecave M. // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 3901–3907.
48. Riyanto M., Othma R., Salimon J. // *Malaysian J. Anal. Sci.* 2007. V.11. № 2. P. 379–387.
49. Novakowski W., Bertotti M., Paixão T.R.L.C. // *Microchemical J.* 2011. V. 99. № 1. P. 145–151.
50. Maruta A.H., Paixão T.R.L.C. // *Fuel.* 2012. V. 9. № 1. P. 187–191.
51. Hu X., Wang J. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1639–1645.
52. Dantas L.M.F., de Souza A.P.R., Castro P.S., Paix T.R.L.C., Bertotti M. // *Electroanalysis.* 2012. V. 24. P. 1–5.
53. Chen Z.L., Alexander P.W. // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 758. № 2. P. 227–233.
54. Fried I. // *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* 1969. V. 23. № 1. P. A6–A8.
55. Osipova E.A., Abiat T., Wpигун О.А. // *Vestnik*

- V. 196. № 1. P. 127–144.
62. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.
63. Alexander P.W., Haddad P.R., Trojanowicz M. // *J. Anal. Lett.* 1985. V. 18. № 16. P. 1953–1978.
64. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 503. P. 227–235.
65. Luo P., Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 7. P. 752–755.
66. Toughill E., Compton R.G. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. № 9. P. 1246–1301.
67. Zadeii J.M., Marioli J. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 649–653.
68. You T., Niwa O., Tomita M., Ando H., Suzuki M., Hirono S. // *Electrochem. Commun.* 2002. V. 4. № 5. P. 468–470.
69. Xu Q., Zhao Y., Xu J. Z., Zhu J.-J. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2006. V. 114. № 1. P. 379–386.
70. Баканина Ю.Н. Металл- и металлоксидные электроды для определения глюкозы: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1998. 170 с.
71. Luo M.Z., Baldwin R.P. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 387. № 1-2. P. 87–94.
72. Salazar P., Rico V., Rodríguez-Amaro R., Espinosa J.P., González-Elipse A.R. // *J. Electrochim. Acta.* 2015. V. 169. P. 195–201.
73. Luo P., Zhang F., Baldwin R.P. // *Anal. Chim. Acta.* 1991. V. 244. P. 169–178.
74. Nigh W.G. Oxidation by Cupric Ion. Oxidation in Organic Chemistry. Part B. / Ed. by W.S. Trahanovski. New York: Academic Press, 1973. P. 1–96.
75. Torto N. // *Bioelectrochem. J.* 2009. V. 76. № 1-2. P. 195–200.
76. Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Баканина Ю.Н. // *Журн. общей химии.* 1998. Т. 68. № 8. С. 1383–1388.
77. Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Баканина Ю.Н., Кукушкина Н.Н. // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 10. С. 1075–1080.
78. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M., Ueda T. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.
79. Torto N., Ruzgas T., Gorton L. // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 464. № 2. P. 252–258.
80. Gutierrez F.A., Rubianes M.D., Rivas G.A // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 765. P. 16–21.
81. Salazar P., Rico V., González-Elipse A.R. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2016. V. 226. P. 436–443.
82. Amertharaj S., Hasnat M.A., Mohamed N. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 136. P. 557–564.
83. Zhang Z., Li X., Wang C., Zhang C., Liu P., Fang T., Xiong Y., Xu W. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 4. P. 1252–1258.
84. de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 117. P. 379–384.
85. Oztekin Y., Tok M., Bilici E., Mikoliunaite L., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. // *Electrochim. Acta.* MGU. Ser. 2. Khimiya. 2005. V. 46. № 6. P. 400–406. (in Russ.).
56. Kok W.Th., Hanekamp H.B., Bos P., Frei R.W. // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V. 142. P. 31–45.
57. Kok W.Th., Brinkman U.A.Th., Frei R.W. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 256. P. 17–26.
58. Yosypchuk B., Novotny L. // *Talanta.* 2002. V. 56. № 5. P. 971–976.
59. Chicharro M., Zapardiel A., Bermejo E., Pérez J.A., Hernández L. // *Anal. Chim. Acta* 1999. V. 379. № 1-2. P. 81–88.
60. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1972. № 10. P. 1396–1403.
61. Vassilyev Yu.B., Khazova O.A., Nikolaeva N.N. // *J. Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem.* 1985. V. 196. № 1. P. 127–144.
62. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.
63. Alexander P.W., Haddad P.R., Trojanowicz M. // *J. Anal. Lett.* 1985. V. 18. № 16. P. 1953–1978.
64. Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 503. P. 227–235.
65. Luo P., Prabhu S.V., Baldwin R.P. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. № 7. P. 752–755.
66. Toughill E., Compton R.G. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. V. 5. № 9. P. 1246–1301.
67. Zadeii J.M., Marioli J. // *Anal. Chem.* 1991. V. 63. P. 649–653.
68. You T., Niwa O., Tomita M., Ando H., Suzuki M., Hirono S. // *Electrochem. Commun.* 2002. V. 4. № 5. P. 468–470.
69. Xu Q., Zhao Y., Xu J. Z., Zhu J.-J. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2006. V. 114. № 1. P. 379–386.
70. Bakanina Yu.N. Metall- i metalloksidnye elektrody dlya opredeleniya glyukozy [Metal- and metal oxide electrodes for determination of glucose]: diss. ... Ph.D. (Chem.) Kazan', 1998. 170 p. (in Russ.).
71. Luo M.Z., Baldwin R.P. // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 387. № 1-2. P. 87–94.
72. Salazar P., Rico V., Rodríguez-Amaro R., Espinosa J.P., González-Elipse A.R. // *J. Electrochim. Acta.* 2015. V. 169. P. 195–201.
73. Luo P., Zhang F., Baldwin R.P. // *Anal. Chim. Acta.* 1991. V. 244. P. 169–178.
74. Nigh W.G. Oxidation by Cupric Ion. Oxidation in Organic Chemistry. Part B. / Ed. by W.S. Trahanovski. New York: Academic Press, 1973. P. 1–96.
75. Torto N. // *Bioelectrochem. J.* 2009. V. 76. № 1-2. P. 195–200.
76. Abdullin I.F., Budnikov G.K., Bakanina Yu.N. // *Jurn. Obscshei Khimii (Journal of General Chemistry).* 1998. V.68. № 8. P. 1383–1388.
77. Abdullin I.F., Budnikov G.K., Bakanina Yu.N., Kukushkina N.N. // *Jurn. Analit. Khimii (Journal of Analytic Chemistry).* 1998. V.53. № 10. P. 1075–1080. (in Russ.).

2012. V. 76. P. 201–207.

86. Saleh G.A., Askal H.F., Refaat I.H., Naggar A.H., Abdel-aal F.A.M. // *Arabian J. Chem.* 2016. V. 9. № 1. P.143–151.

87. Tsei M., Hasanpour F., Dehghani E. // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2015. V. 54. P. 183–190.

88. Shi F., Zheng W., Wang W., Hou F., Lei B., Sun Z., Sun W. // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 131–137.

78. Kano K., Torimura M., Esaka Y., Goto M., Ueda T. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. № 1-2. P. 137–143.

79. Torto N., Ruzgas T., Gorton L. // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 464. № 2. P. 252–258.

80. Gutierrez F.A., Rubianes M.D., Rivas G.A // *J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 765. P. 16–21.

81. Salazar P., Rico V., González-Elipse A.R. // *Sens. Actuator B-Chem.* 2016. V. 226. P. 436–443.

82. Amertharaj S., Hasnat M.A., Mohamed N. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 136. P. 557–564.

83. Zhang Z., Li X., Wang C., Zhang C., Liu P., Fang T., Xiong Y., Xu W. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. № 4. P. 1252–1258.

84. de Araujo W.R., Paixão T.R.L.C. // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 117. P. 379–384.

85. Oztekin Y., Tok M., Bilici E., Mikoliunaite L., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 76. P. 201–207.

86. Saleh G.A., Askal H.F., Refaat I.H., Naggar A.H., Abdel-aal F.A.M. // *Arabian J. Chem.* 2016. V. 9. № 1. P.143–151.

87. Tsei M., Hasanpour F., Dehghani E. // *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2015. V. 54. P. 183–190.

88. Shi F., Zheng W., Wang W., Hou F., Lei B., Sun Z., Sun W. // *Biosens. Bioelectron.* 2015. V. 64. P. 131–137.

**ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ (Ta, Re) БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МАТРИЦАХ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И TiO<sub>2</sub>**

**Е.С. Куликова<sup>1,@</sup>, аспирант, Д.В. Дробот<sup>1</sup>, заведующий кафедрой, А.В. Чистяков<sup>2</sup>, старший научный сотрудник, М.В. Цодиков<sup>2</sup>, профессор**

<sup>1</sup>Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Лаборатория «Каталитических нанотехнологий», Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

@Автор для переписки, e-mail: lizchkakul@mail.ru

Получен оксометилатный комплекс тантала и рения Ta<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> из метилата тантала состава Ta<sub>2</sub>(OMe)<sub>10</sub> и Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который использован для получения катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, полученного методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения (SAS). Образцы TiO<sub>2</sub> охарактеризованы совокупностью методов (ДТА, ДСК, РФА) и показано, что отжиг при 340°C позволяет получать TiO<sub>2</sub> анатазной модификации, который может служить матрицей для нанесения активных компонентов катализаторов. Выявлено различие результатов у неотожженных и отожженных образцов после проведения ДТА в атмосфере кислорода и ДСК – в атмосфере гелия. Показано, что катализатор Ta-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C<sub>3</sub>–C<sub>11</sub>. Установлено, что оптимальное содержание глицерина составляет 20% об., что обеспечивает снижение выхода тупиковой этан-этиленовой фракции и увеличение выхода целевой фракции углеводородов. Предложена принципиальная технологическая схема получения активных компонентов катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов.

**Ключевые слова:** оксометилатный комплекс тантала и рения, электрохимический синтез, кросс-конденсация, восстановительная дегидратация спиртов, SAS-технология, алкоксид, метилат тантала, диоксид титана.

**OBTAINING ACTIVE COMPONENTS (Ta, Re) OF BIMETALLIC CATALYSTS ON  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND TiO<sub>2</sub> MATRICES**

**E.S. Kulikova<sup>1,@</sup>, D.V. Drobot<sup>1</sup>, A.V. Chistyakov<sup>2</sup>, M.V. Tsodikov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAN, Moscow, 119991 Russia

@Corresponding author e-mail: lizchkakul@mail.ru

Tantalum methylate of general formula Ta<sub>2</sub>(OMe)<sub>10</sub> was synthesized by electrochemical synthesis as a precursor for obtaining oxomethylate complexes of tantalum and rhenium. The complex is used to prepare catalysts in reactions of cross-condensation and reductive dehydration of alcohols. The catalysts are based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. Ultradisperse and nanosized TiO<sub>2</sub> is obtained by the supercritical fluid technology. The sample is characterized by different methods (DTA, XRD, DSC). It is shown that annealing at 340°C allows obtaining anatase modification of TiO<sub>2</sub> with a

*specific surface of 27.3 sq.m/g which can serve as a matrix for drawing active components of catalysts. It is shown that the Ta-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst allows transforming ethanol and mixtures of ethanol with glycerin into aliphatic hydrocarbons C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>. A technological scheme for obtaining active components of the catalysts for cross-condensation and reductive dehydration of alcohols is suggested.*

**Keywords:** tantalum and rhenium oxomethylates complex, electrochemical synthesis, cross-condensation, reductive dehydration of alcohols, SAS-technology, alkoxide, tantalum methoxide, titanium dioxide.

## Введение

Сегодня до 84% моторных топлив производятся из различных углеводов [1]. Эта ситуация сохранится в течение ближайшего десятилетия. Оценки запасов углеводов, пригодных для промышленного использования, существенно разнятся. Однако во всех случаях такое положение порождает необходимость вовлечения в сферу промышленного использования возобновляемых источников энергии [2].

Перспективным возобновляемым сырьем является биомасса. Суммарное количество биомассы, покрывающей землю, 800 млрд. т, в том числе, возобновляемая биомасса 200 млрд. т [3, 4]. Одним из наиболее распространенных первичных продуктов разложения биомассы является биоэтанол, который не может быть использован напрямую. Для получения необходимых топливных углеводов либо нефтехимических субстратов из биоэтанола с помощью реакций кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов применяют нанокондитные каталитические материалы [5]. Кросс-конденсация между спиртами является перспективным направлением получения предшественников качественных добавок к моторному топливу [6].

Комплексы d-элементов и сами металлы легко взаимодействуют с молекулярным водородом, активируя его для реакций гидрирования/дегидрирования. Именно поэтому переходные металлы используются как катализаторы реакций гидрирования/дегидрирования [7, 8]. Кроме того, в связи с увеличившимся потреблением рения в качестве катализатора необходимо развивать методы, которые бы позволили улучшить каталитическую активность за счет внедрения других металлов в матрицу. Одним из наиболее перспективных направлений для решения этой проблемы является алкоксотехнология, в рамках которой можно получать материалы с заданными свойствами и составом [9, 10]. Алкоксиды переходных металлов могут быть использованы в качестве прекурсоров для нанокондитных каталитических материалов.

Цель настоящей работы состояла в получении биметаллического метилата рения и тантала с последующим нанесением на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и на TiO<sub>2</sub>, полу-

ченного методом SAS (Supercritical Anti-Solvent), для использования в качестве катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, позволяющих получать моторные топлива или присадки к ним.

## Экспериментальная часть

В качестве прекурсора использовали оксометилатный комплекс тантала и рения Ta<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, который получали из метилата тантала состава Ta<sub>2</sub>(OMe)<sub>10</sub> и Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Метилат тантала синтезировали электрохимическим методом, описанным в работах [11, 12], с использованием ячейки без разделения анодного и катодного пространств и электродов: (-) катод – платина, (+) анод – тантал. На стадии получения метилатов использовали следующие материалы и реактивы: металлические пластины тантала (чистота 99.9%) и платины (чистота 99.9%), металлическая стружка магния (чистота 95%), метанол (Merck KgaA, чистота  $\geq$ 99.5%, х.ч.), водный раствор аммиака (ГОСТ 24145 – 80, о.с.ч.), хлорид лития (Merck KgaA, ч.). Из-за повышенной чувствительности метилатов к влаге метанол осушали нагреванием с металлической стружкой магния [13]. Конечное содержание воды составило менее 0.01%. Хлорид лития для проведения электролиза в спиртовых средах обезвоживали по методике, описанной в работе [14]. Хлорид лития впоследствии удаляли гексаном (ТУ 2631–006–29483781–2008, х.ч.)

Оксид рения(VII) получали из металлического порошка рения (чистота 99.9%) при нагревании в токе кислорода при 400°C.

Синтез оксометилатного комплекса тантала и рения состава Ta<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>14</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> осуществляли в «сухом» боксе. Порошок Ta<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>10</sub> растворили в 25 мл обезвоженного толуола, и к полученному раствору добавили порошок оксида рения(VII). Массу порошка Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> взяли из массового соотношения Ta:Re=4:1. Смесь при постоянном перемешивании выдержали при комнатной температуре (21°C) в течение 5 мин и при 35°C – в течение 45 мин, после чего кипятили с обратным холодильником в течение 8 мин, но без перемешивания. Полученный комплекс идентифи-

цировали методами РФА и ИК-спектроскопии [11, 15].

В качестве одного из носителей служил  $TiO_2$  двух типов, который получали методом SAS (Supercritical Anti-Solvent). Сверхкритическое антисольвентное флюидное осаждение проводили на лабораторной системе диспергирования, модель SAS-50 (Thar Technologies, США). Рабочее давление 10-20 МПа, температура системы 80°C, скорость потока СК- $CO_2$  5 г/мин, скорость подачи раствора в реактор 45 мл/мин [16, 17]. Отличие образцов состояло в том, что второй образец после получения отжигали при 340°C. Полученные образцы исследовали методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа, их состав устанавливали методом химического элементного анализа и измеряли удельную поверхность.

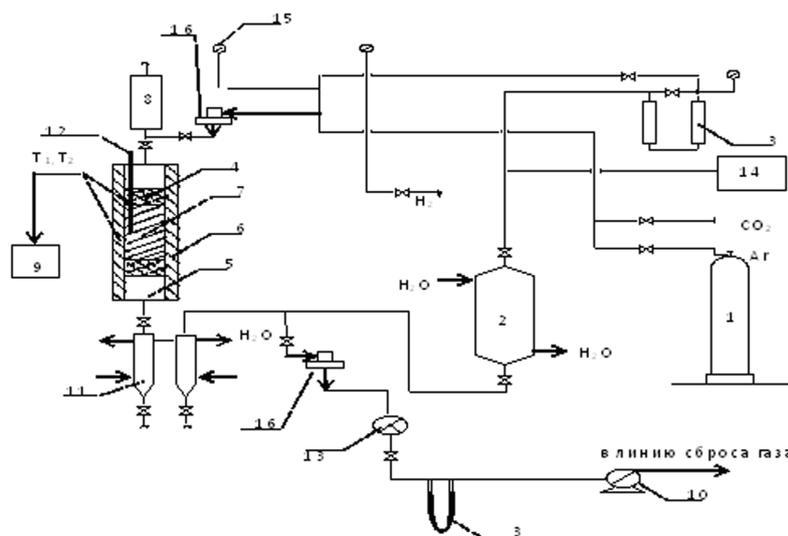
Раствор оксометилатного комплекса тантала и рения  $Ta_4O_2(OCH_3)_{14}(ReO_4)_2$  в толуоле наносили на матрицу  $TiO_2$  методом опрыскивания.

Другим носителем выступал  $\gamma-Al_2O_3$ , на который оксометилатный комплекс наносили пропиткой по влагоемкости [18].

Испытания катализатора Re-Ta на матрице

$\gamma-Al_2O_3$  проводили в Институте нефтехимического синтеза РАН в проточно-циркуляционной установке, представленной на рис. 1.

Анализ  $TiO_2$  на содержание C, H выполняли на приборе Heraeus CHN-O-RAPID. Содержание металла в алкоксиде тантала определяли гравиметрическим методом [19]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) [20] проводили на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия). Рентгенофазовый анализ (РФА) [21] выполняли на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение  $CuK_{\alpha}$ , вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02°, экспозиция 10 с) режимы в интервале углов  $2\Theta$  10°–60°). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD – JCPDS. ИК-спектры [22] суспензий в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Определение ТГ-ДСК образцов проводили с помощью синхронного термоанализатора с платиновой печью STA 449 F1 Jupiter® фирмы "Netzsch-Geratebau GmbH", Германия. Анализ полученных данных проводили помощью программы Netzsch Proteus Analysis v.5.2.1.



**Рис 1.** Схема проточно-циркуляционной установки для изучения реакции восстановительной дегидратации спиртов: 1 – газовый баллон, 2 – газовый циркуляционный насос, 3 – реометры, 4 – слой насадки, 5 – реактор, 6 – электрическая печь, 7 – слой катализатора, 8 – жидкостной насос, 9 – регулятор температуры, 10 – газовый счетчик, 11 – охлаждаемые газосепараторы, 12 – капилляр с термопарой, 13 – трехходовой кран, 14 – блок управления, 15 – датчик давления, 16 – регуляторы давления.

### Результаты и их обсуждение

Диоксид титана получали с использованием SAS-технологии и исследовали методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа. На рис. 2 представлена термогравитограмма синтезированного диоксида титана. Выявлено наличие двух эндотермических ( $T=35^\circ C$ ,  $T=230^\circ C$ ) и одного экзотермического эффектов ( $T=370^\circ C$ ). Эндо-эффекты могут быть связаны с процессом дегидратации, а также с уда-

лением органических составляющих. Экзотермический эффект при 370°C обусловлен, вероятнее всего, процессом кристаллизации полученного диоксида титана. Потери массы образца связаны с удалением оставшейся после проведения синтеза органической фазы. Убыль массы образца составляет 8.0% мас. от исходной.

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированный диоксид титана является рентгеноаморфным. Другой образец диоксида титана, полученный

тем же методом и при тех же условиях отожгли при 340°C и сняли его рентгенограмму (рис. 3). Модифи-

кация диоксида титана – анатаз, со следующими параметрами решетки:  $a=3.785(3)$ ;  $c=9.484(3)$ .

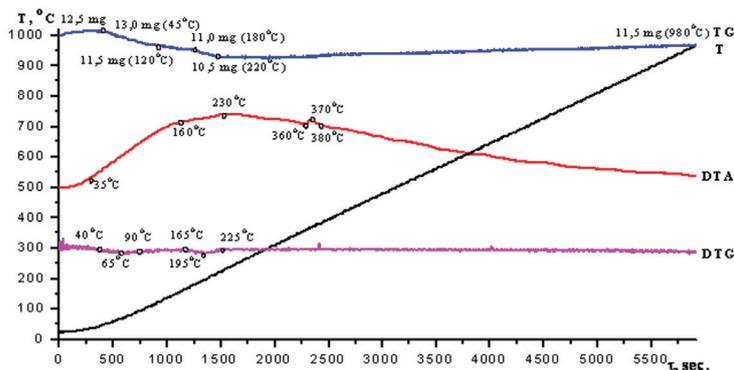


Рис. 2. Термогравитогамма диоксида титана, полученного методом SAS.

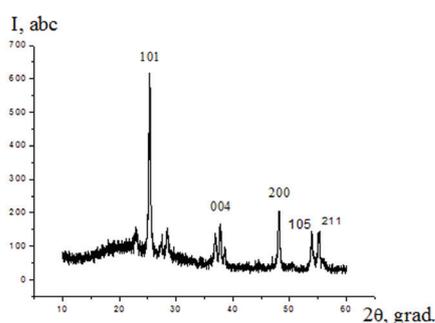
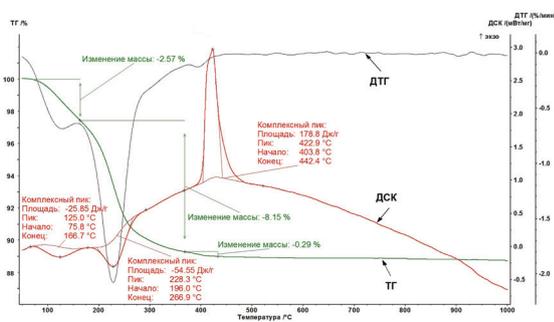


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа отожженного при 340°C диоксида титана.

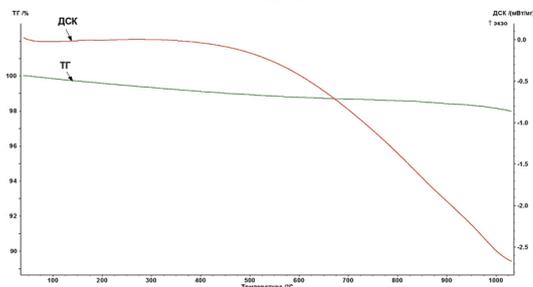
Для образцов диоксида титана получали кривые ТГ-ДТГ-ДСК в атмосфере гелия.

На кривой ДСК обнаружены два эндотермических эффекта (в интервале температур 40–300°C), связанные с испарением адсорбционной влаги и связующего компонента. При дальнейшем повышении температуры, в интервале 400–450°C, возникает экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации диоксида титана (рис. 4а).

У отожженного образца тепловых эффектов не обнаружено (рис. 4б).



4а



4б

Рис. 4. Кривые ТГ-ДТГ-ДСК: а) для диоксида титана, полученного методом SAS, б) для образца, отожженного при 340°C.

По данным химического анализа, найдено для диоксида титана, полученного методом SAS, % мас: 4.3 С, 0.85 Н, а для образца, отожженного при 340°C, % мас: 3.9 С, 0.78 Н.

Наличие углерода и водорода в полученных оксидах может быть обусловлено присутствием в них незначительного количества неразложившегося прекурсора либо сорбцией продуктов реакции и паров воды.

Для обоих образцов измерили удельную поверхность, размер частиц, объем пор. Основные характеристики представлены в табл. 1.

Предварительно взвешенный носитель, в нашем случае это диоксид титана двух видов – отожженный и неотожженный, опрыскивали раствором оксометилатно-

го комплекса тантала и рения в толуоле. В дальнейшем неотожженный и пропитанный образец диоксида титана – образец 1, а отожженный и пропитанный – образец 2.

После опрыскивания наблюдался прирост в массе, для образца 2 он составил 0.0388 г, а для образца 1 – 0.0238 г.

Термогравитогаммы образцов диоксида титана после нанесения синтезированного комплекса приведены на рис. 5.

У образца 1 при 240°C наблюдается экзотермический эффект, связанный с началом процесса кристаллизации диоксида титана (рис. 5а).

У образца 2 тот же эффект наблюдался при 335°C (рис. 5б).

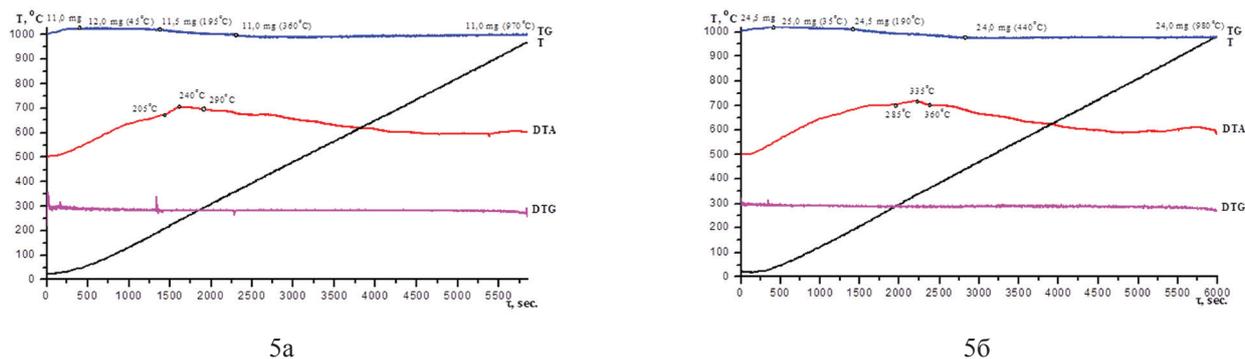


Рис. 5. Термогравитогаммы диоксида титана, пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re: а) TiO<sub>2</sub> неотожженный (образец 1), б) TiO<sub>2</sub> - отожен при 340°C (образец 2).

Таблица 1. Характеристики удельная поверхность TiO<sub>2</sub>

Характеристика	Единицы измерения	Образцы TiO <sub>2</sub>	
		TiO <sub>2</sub> , полученный методом SAS	TiO <sub>2</sub> , отоженный при 340°C
Удельная поверхность по БЭТ, АБЭТ	м <sup>2</sup> /г	209.1	27.3
Константа уравнения БЭТ, СБЭТ	-	-62	43
Удельная поверхность по сравнительному методу, АСМ	м <sup>2</sup> /г	19.6	28.8
Объем нанопор (диаметр менее 100 нм)	см <sup>3</sup> /г	0.129	0.03
Объем ультрамалых пор (диаметр менее 2 нм)	см <sup>3</sup> /г	0.075	0.007
Средний размер частиц	нм	27	18

Для обоих образцов определены величины удельной поверхности. Для образца 2, в котором диоксид титана был отожен, размер удельной поверхности составил 3.3 м<sup>2</sup>/г в случае первого измерения и 3.7 м<sup>2</sup>/г при повторном измерении. Для неотожженного образца 1 первое измерение дало 45.4 м<sup>2</sup>/г, а второе – 45.2 м<sup>2</sup>/г.

Полученные данные позволяют полагать, что оксометилатный комплекс тантала и рения занял место в свободных порах диоксида титана, вследствие чего удельная поверхность уменьшилась.

Для образцов были получены кривые ТГ-ДТГ-

ДСК в атмосфере гелия. Для образца 1 на кривой обнаружено три последовательных эндотермических эффекта. При дальнейшем нагревании обнаружен экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации диоксида титана, а также эндотермический эффект, возникший за счет полного удаления органической составляющей и адсорбированной воды (рис. 6а).

Для образца 2 на кривой обнаружены три эндотермических эффекта, причем эффекты в интервале температур 70–155°C и 840–870°C небольшие по величине и не имеют явно выраженного экстремума (рис. 6б).

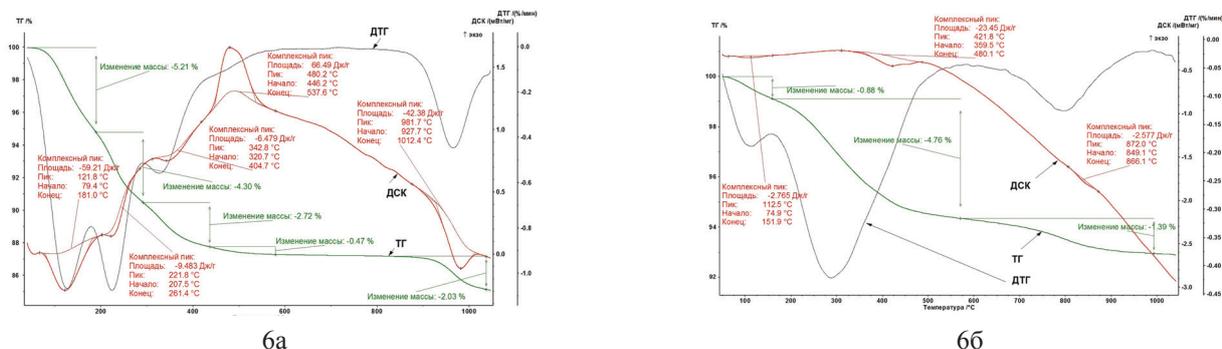


Рис. 6. Кривые ТГ-ДТГ-ДСК: а) для образца TiO<sub>2</sub>, неотожженного и пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re (образец 1); б) для образца TiO<sub>2</sub>, отоженного и пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re (образец 2).

Для образцов 1 и 2 были получены ИК-спектры, которые подтвердили наличие оксометилатного комплекса тантала, рения в матрице диоксида титана. Так, у образца 2 при 1169–1095 см<sup>-1</sup> обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Ta–O, а при 493 см<sup>-1</sup> – полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Re–O(R). У образца 1 при 1101 см<sup>-1</sup> обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Ta–O, а при 742 см<sup>-1</sup> – полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Re–O.

У обоих образцов полосы поглощения при 3402 и 3389 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям OH-группы молекул воды. Поглощение в области 1640, 1625 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями молекул координационно-связанной или адсорбированной воды. При 1007 см<sup>-1</sup> присутствуют полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям связи Ti–O. Имеются также полосы в области 630–620 см<sup>-1</sup>, характерные для соединения с мостиковыми связями Ta–O, образующими «бесконечные цепи» M–O...M [13, 23].

Кроме того, были сняты рентгенограммы пропитанных образцов. Образец 1 рентгеноаморфен, как и

диоксид титана, полученный методом SAS, но по сравнению с исходным образцом у образца 1 за счет наличия других соединений уменьшилась интенсивность. У образца 2, наоборот, произошло увеличение интенсивности (рис. 7). Модификация диоксида титана – анатаз, со следующими параметрами решетки:  $a=3.780(3)$ ;  $c=9.483(3)$ .

Сравнительная характеристика отожженного, отожженного и пропитанного диоксида титана, а также стандарта из базы ICDD-JCPDS представлена в табл. 2.

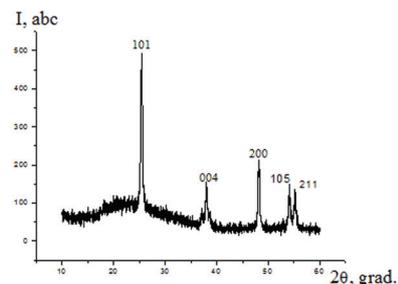


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа для образца TiO<sub>2</sub>, отожженного и пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re (образец 2).

Таблица 2. Сравнительная таблица рентгенометрических данных TiO<sub>2</sub>

№	Экспериментальные данные						Данные ICDD-JCPDS: TiO <sub>2</sub> (анатаз) – тетрагональная сингония (17560), параметры ячейки: $a=3.785$ ; $c=9.5714$	
	TiO <sub>2</sub> , отожженный при 340° С, параметры ячейки: $a=3.785(3)$ ; $c=9.484(3)$			TiO <sub>2</sub> , отожженный и пропитанный оксометилатным комплексом Ta и Re, параметры ячейки: $a=3.780(3)$ ; $c=9.483(3)$				
	Интенсивность, %	Брегговский угол, 2θ°	Межплоскостное расстояние, d, Å	Интенсивность, %	Брегговский угол, 2θ°	Межплоскостное расстояние, d, Å	Брегговский угол, 2θ°	hkl
1	100	25.37	3.511	100	25.42	3.504	25.32	101
2	25.1	37.91	2.373	22.5	37.98	2.369	37.83	004
3	35.1	48.11	1.891	44.7	48.15	1.89	48.09	200
4	19.2	54.11	1.695	21.7	54.08	1.696	53.93	105
5	20.5	55.06	1.668	22.7	55.18	1.665	55.09	211

Изучена каталитическая активность Ta–Re-системы, нанесенной на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в реакциях превращения этанола и его смеси с глицерином в алифатические углеводороды C<sub>3</sub>–C<sub>11</sub>, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив или исходных веществ для широкого ряда нефтехимических процессов.

Найдено, что при температуре 350°С, объемной скорости подачи сырья 0.6 ч<sup>-1</sup> и давлении 5 ат (Не) этанол превращается в метан, этан-этиленовую фракцию, углеводороды C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub>, оксигенаты и воду (рис. 8а, табл. 3). Выход целевой фракции углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub> составляет 36% масс. из расчета на пропущенный углерод. Как видно из рис. 8, основными продуктами являются углеводороды с четным числом атомов углерода в своем скелете. Образование

небольшого количества углеводородов с нечетным числом атомов водорода, вероятно, свидетельствует о протекании процессов крекинга и метатезиса образующихся углеводородов.

В настоящее время интенсивно развивается процесс производства биодизеля, главным образом первого поколения, представляющего собой эфиры (метилаты или этилаты) жирных кислот. В результате образуется большое количество сопутствующего продукта – глицерина, содержащего значительные количества переэтерифицирующего спирта. Задача выделения чистого глицерина является весьма сложной и дорогостоящей. Поэтому представляется более перспективным использовать смесь глицерина и этанола для производства дополнительного количества топливных углеводородов путем одностадийной

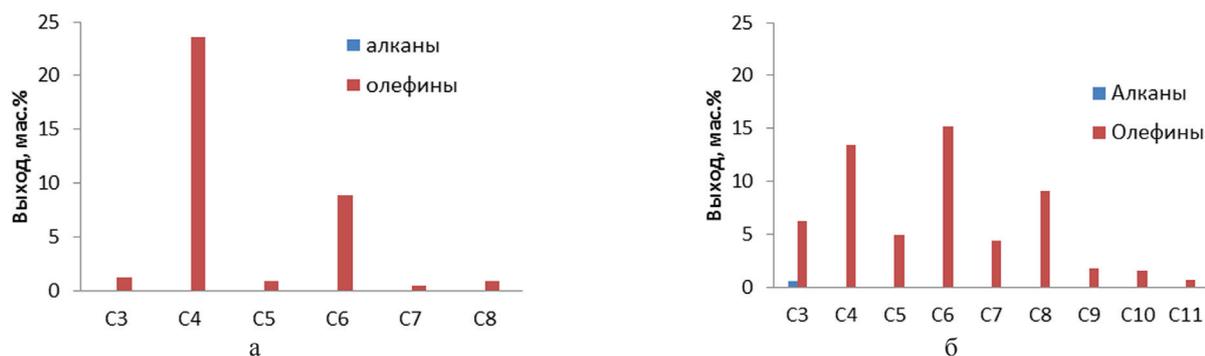


Рис. 8. Выход углеводородов в присутствии катализатора Re-Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350°C, 5 ат., He, 0.6 ч<sup>-1</sup>): а) продуктов превращения этанола; б) продуктов превращения смеси 20% об. глицерина и 80% об. этанола.

реакции кросс-конденсации, протекающей в идентичных условиях, что и описанный выше пример по конверсии этанола.

В результате совместного превращения смеси, содержащей 80% об. этанола и 20% об. глицерина, в присутствии катализатора Re-Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигнут выход целевой фракции углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub> 57.5% мас. (рис. 8б, табл. 4). Из представленных данных видно, что добавка глицерина увеличивает выход целевой фракции углеводородов на 21.5% мас. и на 40% мас. снижает образование этан - этиленовой фракции. Вероятно, этилен образуется на кислотных центрах катализатора и, как было установлено ранее, является тупиковым продуктом в присутствии металлоксидных катализаторов. В свою очередь, глицерин уже при температуре свыше 190°C превращается в акролеин, который может вступать во взаимодействие с образующимся на поверхности катализатора этиленом. В пользу данного предположения также свидетельствует тот факт, что в продуктах реакции значительно увеличивается количество углеводородов с нечетным числом атомов углерода (рис. 8б). Таким образом, протекает именно процесс кросс-конденсации углеводородных остовов различных субстратов.

Таблица 3. Выход основных продуктов превращения этанола и смеси этанола с глицерином (80 : 20) в присутствии катализатора Re-Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350°C, 5 ат., He, 0.6 ч<sup>-1</sup>)

Выход продуктов	Сырье	
	этанол %, мас.	этанол + глицерин, % мас.
метан	0.04	0.03
этан + этилен	59.78	19.83
углеводороды C <sub>3+</sub>	35.90	57.42
оксигенаты	4.13	16.54
ароматика	0.00	3.49
CO+CO <sub>2</sub>	0.00	2.57
H <sub>2</sub>	0.15	0.12
	100.00	100.00

Таблица 4. Состав оксигенатов, получаемых в ходе конверсии смеси этанола с глицерином

Состав оксигенатов	Содержание, % мас.
ацетальдегид	1.87
диэтиловый эфир	6.36
бутаналь	1.64
бутанол	13.72
этилбутиловый эфир	17.41
гексанол	10.17
этилацетат	9.55
бутилацетат	6.73
этилгексиловый эфир	11.12
гексанол	12.28
октанол	9.14
	100

Интересно отметить, что в ходе совместной переработки этанола и глицерина получено 16.5% мас. оксигенатов, их состав представлен в табл. 4. Полученные соединения могут быть использованы без разделения в качестве компонентов дизельного топлива либо после разделения – как растворители или промежуточные продукты нефтехимии.

С целью определения оптимального соотношения этанола и глицерина в сырьевой смеси проведен ряд экспериментов с различными исходными концентрациями реагентов. Ниже представлены результаты конверсии смеси 60% этанола – 40% глицерина (рис. 9).

Выход целевой фракции углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub> составил 44% мас., что на ~10% меньше, чем в вышеописанном примере с 20% глицерина. Главным образом, увеличение содержания глицерина в исходной смеси с этанолом способствует образованию кислородсодержащих соединений. Их количество увеличилось практически вдвое – до 30% масс. При дальнейшем увеличении доли глицерина в исходной смеси селективность реакции кардинально меняется: алифатические углеводороды практически не

## Выводы

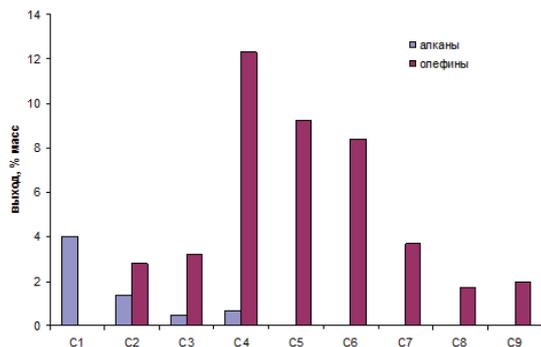


Рис. 9. Выход продуктов превращения смеси 60% этанола и 40% глицерина.

образуются, а образуется трудно идентифицируемая смесь оксигенатов, а также смолы, формирующиеся в результате полимеризации акролеина – продукта термического разложения глицерина. Вероятно, при избытке глицерина в системе поверхность катализатора заполняется молекулами акролеина и продуктами их взаимодействия, что препятствует попаданию этанола на активные центры и уменьшает вклад процесса кросс-конденсации. В пользу данного предположения косвенно свидетельствует и наличие непревращенного этанола в продуктах конверсии смеси 20% этанола и 80% глицерина.

### Список литературы:

1. Моисеев И.И. // Химия и жизнь. 2015. № 8. С. 20–25.
2. Цодиков М. В., Яндиева Ф. А., Чистяков А. В., Губанов М. А., Гехман А. Е., Моисеев И.И. // Докл. АН [Doklady Chemistry]. 2012. Т. 447. № 5. С. 534–537.
3. Demirbas A. // Energy Edu Sci Technol. 2006. V. 16. P. 53–109.
4. Жарова П.А., Чистяков А.В., Завелев Д.Е., Кривенцов В.В., Якимчук Е.П., Крыжовец О.С., Петракова О.В., Дробот Д.В., Цодиков М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 337–345.
5. Чистяков А.В., Цодиков М.В., Мурзин В.Ю., Яндиева Ф.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 266–281.
6. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Эфрос И.Е., Манулик О.С., Цодиков М.В., Лахман Л.И. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 44–48.
7. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе и синтезе полимеров : <http://www.unn.ru/chem/neft/htmls/index.php?page=catalitic> (дата обращения 27.03.2014)
8. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Хаджиев С.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // Изв.

Получены образцы  $\text{TiO}_2$ , которые охарактеризованы совокупностью методов (ДТА, ДСК, РФА) и показано, что отжиг при  $340^\circ\text{C}$  позволяет получать  $\text{TiO}_2$  анатазной модификаций с удельной поверхностью  $27.3 \text{ м}^2/\text{г}$ , который может служить матрицей для нанесения активных компонентов катализаторов. Удельная поверхность  $\text{TiO}_2$ , пропитанного оксометилатным комплексом тантала и рения, составила  $3.7 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Выявлено различие результатов у неотожженных и отожженных образцов после проведения ДТА в кислороде и ДСК в аргоне.

Выявлено, что у  $\text{TiO}_2$  пропитанного оксометилатным комплексом тантала и рения не изменяются параметры решетки, а, следовательно, и структура.

Получен метилат тантала и рения, который использован для получения катализаторов в реакциях кросс - конденсации и восстановительной дегидратации спиртов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В ходе проведенных экспериментов показано, что присутствие в реакционной смеси катализатор  $\text{aTa-Re/Al}_2\text{O}_3$  способствует превращению этанола и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды  $\text{C}_3\text{-C}_{11}$  с выходом, достигающим 57% масс. Установлено, что оптимальная содержание глицерина составляет 20% об., что обеспечивает снижение выхода тупиковой этан-этиленовой фракции на 40% масс. и одновременно увеличение выхода целевой фракции углеводородов – на 20% масс.

### References:

1. Moiseev I.I. // Himija i zhizn' [Chemistry and Life]. 2015. № 8. P. 20–25.
2. Tsodikov M. V., Yandieva F.A., Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Gekhman A.E., Moiseev I.I. // Doklady AN [Doklady Chemistry]. 2012. V. 447. № 5. P. 534–537.
3. Demirbas A. // Energy Edu Sci Technol. 2006. V. 16. P. 53–109.
4. Zharova P.A., Chistyakov A.V., Zavelev D.E., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Kryzhovets O.S., Petrakova O.V., Drobot D.V., Tsodikov M.V. // Izvestiya RAN (Ser. khim.) [Rus. Chem. Bull.]. 2015. № 2. P. 337–345.
5. Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Murzin V.Yu., Yandieva F.A., Zubavichus J.A.V., Kozitsyna N.Yu., Gekhman A.E., Kriventsov V.V., Moiseev I.I. // Kinetika i kataliz (Kinetics and Catalysis). 2011. T. 52. № 2. P. 266–281.
6. Flid V.R., Leont'eva S.V., Efros I.E., Manulik O.S., Tsodikov M.V., Lakhman L.I. // Vestnik MITHT [Fine Chem. Tech.]. 2008. V. 3. № 4. P. 44–48.
7. Metallokompleksnyj kataliz v organicheskom sinteze i sinteze polimerov (Metal complex catalysis in organic synthesis and polymer synthesis) : <http://www.unn.ru/chem/neft/htmls/index.php?page=catalitic> (data obrashhenija 27.03.2014)
8. Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Khadzhiev S.N., Gekhman A.E., Moiseev I.I. // Izvestiya RAN (Ser. khim.) [Rus. Chem. Bull.]. 2013. № 3. P. 819–828.

РАН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 819–828.

9. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Зими́на Г.В., Смирнова И.Н., Фомичев В.В. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 6. С. 5–15.

10. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 1–9.

11. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксoproизводные (синтез, свойства и применение): автореф. дис. . . . канд. хим. наук. М., 2002. 25 с.

12. Turova N.Ya., Korolev A.V., Tchebukov D.E., Belocon A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.I. // Polyhedron. 1996. V. 15. № 21. P. 3869–3880.

13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: пер. с англ. Л.В. Христенко / под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.

14. Hubert-Pfalzgraf L.G. // J. Materials Chem. 2004. V. 14. P. 3113–3123.

15. Nikonova O.A., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Shcheglov P.A., Drobot D.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007. V. 52. Iss. 11. P. 1687–1693.

16. Гумеров Ф. // The Chemical Journal. Октябрь 2008. С. 26–30.

17. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 76–83.

18. Чистяков А.В. Превращение спиртов в алифатические углеводороды в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих наноразмерные моно- и биметаллические активные компоненты: дис. . . . канд. хим. наук. М., 2010. С. 6–20.

19. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. М.: Академкнига, 2006. 352 с.

20. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 188 с.

21. Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А. Рентгенофазовый анализ: методические указания. Томск: ТПУ, 2007. 40 с.

22. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Рыбакова А.В., Фролова Т.В. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. 230 с.

23. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

9. Drobot D.V., Shcheglov P.A., Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Zimina G.V., Smirnova I.N., Fomichev V.V. // Vestnik MITHT [Fine Chem. Tech.]. 2006. V. 1. № 6. P. 5–15.

10. Drobot D.V., Shcheglov P.A., Nikishina E.E., Lebedeva E.N. // Neorganicheskie materialy (Inorganic Materials). 2007. V. 43. № 5. P. 1–9.

11. Shcheglov P.A. Mono-, bi- i trimetallicheskie oksoalkoksoproizvodnye (sintez, svojstva i primeneniye) (Mono-, bi - and three-metallic oxoalkoxide (synthesis, properties and applications): abstracts of dissertation . . . Ph.D. (Chem.). Moscow, 2002. 25 p.

12. Turova N.Ya., Korolev A.V., Tchebukov D.E., Belocon A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.I. // Polyhedron. 1996. V. 15. № 21. P. 3869–3880.

13. Nakamoto K. Infkrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij (Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds) : transl. from Engl. L.V. Hristenko / Ed. by Yu.A. Pentin. M.: Mir, 1991. 536 p.

14. Hubert-Pfalzgraf L.G. // J. Materials Chem. 2004. V. 14. P. 3113–3123.

15. Gumerov F. // The Chemical Journal. October, 2008. P. 26–30.

16. Nikonova O.A., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Shcheglov P.A., Drobot D.V. // Rus. J. Inorgan. Chem. 2007. V. 52. Iss. 11. P. 1687–1693.

17. Smirnova K.A., Fomichev V.V., Drobot D.V., Nikishina E.E. // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2015. V. 10. № 1. P. 76–83.

18. Chistyakov A.V. Prevrashhenie spirtov v alifaticheskie uglevodorody v prisutstvii geterogennyh katalizatorov, soderzhashhih nanorazmernye mono- i bimetallicheskie aktivnye komponenty (The conversion of alcohols into aliphatic hydrocarbons in the presence of heterogeneous catalysts containing nanosized mono and bimetallic active components): dissertation . . . . Ph.D. (Chem.). Moscow, 2010. P. 6–20.

19. Karpov Yu.A., Savostin A.P., Sal'nikov V.D. Analiticheskij kontrol' v metallurgicheskom proizvodstve (Analytical control in metallurgical production). M.: Akademkniga, 2006. 352 p.

20. Topor N.D., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V. Termicheskij analiz mineralov i neorganicheskikh soedinenij (Thermal analysis of minerals and inorganic compounds). M.: MGU Publ., 1987. 188 p.

21. Khabas T.A., Vakalova T.V., Gromov A.A., Kulnich E.A. Rentgenofazovyj analiz: (X-ray analysis : guidelines). Tomsk: TPU, 2007. 40 p.

22. Kim D.G., Verшинina E.A., Rybakova A.V., Frolova T.V. Laboratornye raboty po organicheskoy himii (Laboratory works on the organic chemistry: a tutorial). Chelyabinsk: Publ. Center YuUrGU, 2010. 230 p.

23. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnyh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy. (IR spectra of general classes of organic compounds). M.: MGU Publ., 2012. 54 p.

## КАТАЛИЗАТОРЫ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ «ТАУНИТ»

**Н.А. Яштулов<sup>@</sup>, профессор, М.В. Лебедева, ассистент, С.М. Пестов, доцент**

*Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: YashtulovNA@mail.ru*

*Методом химического восстановления ионов в водно-органических растворах обращенных микроэмульсий синтезированы углеродные наноконпозиты платина-палладий/углеродные нанотрубки (УНТ). Физико-химические характеристики наноконпозитов исследованы методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, фотонно-корреляционной спектроскопии, рентгенофазового анализа и хронопотенциометрии. Обнаружено, что наименьший размер наночастиц платины-палладия наблюдается при соотношении металлов 3:1 и при минимальном размере водного пула ( $\omega = 1.5$ ). Испытания каталитической активности в реакции окисления муравьиной кислоты показали, что наноконпозиты платина-палладий/УНТ проявляют более высокую коррозионную стойкость, чем наноконпозиты с чистым палладием.*

**Ключевые слова:** *нанокатализаторы, углеродные нанотрубки, электронная микроскопия, хронопотенциометрия.*

## CATALYSTS FOR ANODE OXIDATION OF FORMIC ACID ON CARBON NANOTUBES "TAUNIT"

**N.A. Yashtulov<sup>@</sup>, M.V. Lebedeva, S.M. Pestov**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: YashtulovNA@mail.ru*

*Platinum-palladium/carbon nanotubes (CNT) carbon nanocomposites were synthesized by chemical reduction of ions in water-organic solutions of reverse microemulsions. Physico-chemical characteristics of the nanocomposites were studied by atomic force microscopy, transmission electron microscopy, photon-correlation spectroscopy, X-ray phase analysis and chronopotentiometry. It was found that the smallest platinum-palladium nanoparticles size is observed when the metal ratio is 3:1 and the water pool size is minimal ( $\omega = 1.5$ ). Testing of catalytic activity in the oxidation of formic acid showed that the platinum-palladium/CNT nanocomposites showed higher corrosion resistance than nanocomposites with pure palladium.*

**Keywords:** *nanocatalysts, carbon nanotubes, electron microscopy, chronopotentiometry.*

### Введение

К настоящему времени в области химии и технологии наноматериалов достигнуты определенные успехи. Благодаря широким потенциальным возможностям применения наноматериалов в таких областях науки и техники, как энергетика, электроника, электрохимия, катализ и т.п., интенсивное развитие получили их исследования [1–5]. В частности, важ-

ный этап развития исследований связан с систематическим изучением процессов, протекающих при получении наноэлектрокатализаторов на межфазных границах. Это позволило предложить методики формирования наноструктурных материалов с оптимальными технологическими параметрами для химических преобразователей энергии [1, 3–12].

В российских и зарубежных работах большое

внимание уделяется созданию источников энергии, использующих прямое окисление муравьиной кислоты [8, 9, 12–14]. Разработка эффективных анодных электрокатализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и устойчивостью к отравляющему воздействию монооксида углерода CO, является важнейшей проблемой для коммерциализации топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты (ТЭПОМК) [1–7]. Проводятся многочисленные исследования катализаторов на основе платины и палладия в реакциях анодного окисления HCOOH [4, 7, 9–12]. На платиновых катализаторах окисление муравьиной кислоты происходит преимущественно с образованием монооксида углерода в качестве промежуточного продукта, молекулы которого блокируют активные центры платинового катализатора [7, 9]. Показано [4, 9, 10, 12], что при эксплуатации низкотемпературных ТЭ в реакции анодного окисления муравьиной кислоты наночастицы палладия обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с аналогичными катализаторами платины, поскольку реакция окисления протекает по «прямому» пути без образования CO. Однако основным недостатком палладиевых катализаторов в отличие от платиновых является меньшая коррозионная стойкость в кислых средах [7]. В связи с этим перспективным является использование платины и палладия в комбинированных би- и полиметаллических катализаторах реакции окисления HCOOH [8, 9, 13, 14]. Установлено, что при добавлении наночастиц палладия к платиновому катализатору на углеродном носителе (сажа, XC-72) энергия активации реакции окисления HCOOH уменьшается и реакция протекает, в основном, по прямому пути без заметного образования молекул CO [9].

Задачи, связанные с повышением эффективности источников тока, могут быть решены путем применения углеродных матриц-носителей с высокой удельной поверхностью, наноструктурированных твердополимерных мембран, модифицированных наночастицами электрокатализаторов. Использование нановолокон и нанотрубок в качестве носителей катализаторов позволяет не только заметно повысить удельные характеристики источников тока, но и дополнительно снизить расход катализатора и увеличить срок его службы [1, 2, 4, 8, 9, 12–14].

В настоящей работе наночастицы платина-палладий получали в водно-органических растворах обратных мицелл методом химического восстановления ионов металлов с использованием анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) бис(2-этилгексил)-сульфосукцината натрия – АОТ. Синтезированные наночастицы металлов осаждали на поверхность углеродных нанотрубок (УНТ) типа «Таунит» для формирования наноконкомпозитов состава платина-пал-

ладий/УНТ. Подобные гибридные наноструктуры обладают высокой каталитической активностью и стабильностью [8, 9, 12–14].

Цель работы – синтез биметаллических нанокатализаторов платина-палладий на углеродных нанотрубках типа «Таунит» и оценка каталитической активности нанокатализаторов в реакции анодного окисления муравьиной кислоты.

### Экспериментальная часть

Растворы биметаллических наночастиц платина-палладий получали методом химического восстановления ионов металлов в обращенных микроэмульсиях, подробно описанным ранее [10, 11, 15]. Обращенные микроэмульсии представляют собой микрокапли водного раствора соли – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в органическом растворителе (гексан). Мольное соотношение вода/ПАВ ( $\omega$ ) в экспериментах изменяли от 1.5 до 8. Препаратами для синтеза биметаллических наночастиц служили водные растворы солей платиновых металлов  $H_2[PtCl_6]$  и  $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$  («Sigma Aldrich», США) с концентрацией 0.02 М. Мольное соотношение металлов Pt:Pd составило 1:1, 1:3 и 1:5. Для формирования биметаллических наночастиц готовили два раствора: первый раствор прекурсоров с добавлением 0.15 М раствора АОТ (99%, «Sigma Aldrich», США) в изооктане; второй раствор содержал раствор ПАВ с восстановителем – 0.12 М водный раствор тетрагидробората натрия  $NaBH_4$  («Merck», Германия) [10, 11]. Получение углеродных чернил осуществляли растворением 0.1 г углеродных нанотрубок в 3 мл бидистиллированной воды. Синтез наноконкомпозитов платина-палладий/УНТ контролируемого состава проводили путем смешения водно-органических растворов солей металлов (первый раствор) с раствором углеродных чернил с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Затем к полученному раствору добавляли раствор восстановителя (второй раствор), также при перемешивании. Солюбилизацию растворов проводили на ультразвуковом диспергаторе Ultrasonis Cleaner UD150SH-6L («Eumax», Германия) в течение 1-2 мин при температуре  $25 \pm 1^\circ C$ . Для формирования нанокатализаторов использовали углеродные нанотрубки типа «Таунит», которые являются отечественным сертифицированным продуктом (РФ, г. Тамбов).

Размеры, форму и распределение наночастиц платина-палладий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем микроскопе NTegra Prima («NT MDT», Россия). Морфологию поверхности полимерных пленок изучали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) на приборе Zeiss Libra 200FE («Carl Zeiss», Германия). Размеры

агрегатов водных пулов растворов обращенных микроэмульсий определяли методом динамического лазерного светорассеяния на анализаторе частиц Delsa Nano («Beckman Coulter», Ирландия). Исследования фазового состава биметаллических нанокompозитов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 FOCUS («Bruker AXS», Германия). Использовали отфильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$ -облучение в пошаговом режиме со временем набора импульсов 5 секунд и величиной шага  $0.5^\circ$ . Хронопотенциометрические измерения выполняли на приборе IPC PRO M («Техноприбор», Россия).

### Результаты и их обсуждение

В данной работе для определения оптимальных условий синтеза нанокompозитов выполнена оценка влияния характеристик прекурсоров на размеры наночастиц в водно-органических растворах. Исследование размеров и форм наночастиц проводили в полуконтактном режиме при помощи метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Обратно-мицеллярные растворы наночастиц платина-палладий анализировали на стандартной подложке из слюды.

Рис. 1 демонстрирует полученное методом АСМ изображение наночастиц Pt-Pd при соотношении металлов 3:1 и коэффициенте сольubilизации  $\omega = 1.5$ . Для наночастиц Pt-Pd характерно образование преимущественно эллипсоидных наночастиц с размером 4–5.5 нм. В табл. 1 представлены данные по исследованию размеров наночастиц Pt-Pd в водно-органических растворах обращенных микроэмульсий в зависимости от соотношения металлов и коэффициента сольubilизации  $\omega$ .

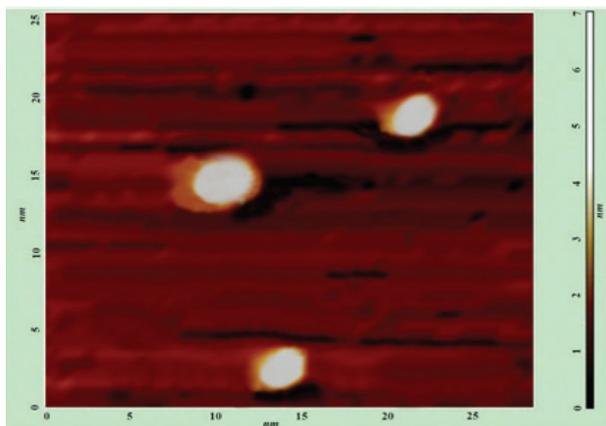


Рис. 1. АСМ-изображение наночастиц Pt-Pd (3:1) при  $\omega = 1.5$ .

Результаты исследования биметаллических наночастиц Pt-Pd методом атомно-силовой микроскопии показали, что:

- 1) наименьший размер Pt-Pd характерен для наночастиц с содержанием металлов 3:1 и при минимальном размере водного пула  $\omega = 1.5$ ;
- 2) при соотношении металлов 1:1 и 1:3 и увели-

Таблица 1. Размеры наночастиц Pt-Pd при различном содержании металлов и степени сольubilизации  $\omega$

Соотношение Pt:Pd	d, нм			
	$\omega = 1.5$	$\omega = 3$	$\omega = 5$	$\omega = 8$
3 : 1	3.9–5.1	5.3–6.7	6.5–7.4	7.2–8.9
1 : 1	5.6–6.9	6.4–7.6	7.2–8.3	8.7–10.9
1 : 3	6.2–7.5	7.1–8.5	8.1–9.6	12.1–13.4

чению степени сольubilизации  $\omega$  до 8 размер наночастиц возрастает.

Анализ данных, полученных методом атомно-силовой микроскопии, дополнен результатами фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС). Измеряемая данным методом интенсивность рассеянного света (I) в динамических условиях определяется скоростью диффузии (D) частиц в жидкости, обратно пропорциональной их гидродинамическому диаметру, который соответствует размерам обратных мицелл и мицеллярных образований. Согласно литературным данным [16, 17], существует однозначная зависимость диаметра водного пула и размера отдельной микроэмульсии от степени сольubilизации. Для системы АОТ/изооктан теоретический расчет размера мицеллы дает значения от 1.8 до 2.5 нм для степени сольubilизации от 1.5 до 5. Эксперименты, проведенные в работе [17], по выделению фракций наночастиц серебра в обратных мицеллах с использованием эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии, показали, что ФКС дает размеры агрегатов мицелл. В табл. 2 представлены результаты распределения по размерам (d) и интенсивности рассеяния (I) водных пулов мицелл с наночастицами Pt-Pd (3:1) в зависимости от коэффициента сольubilизации  $\omega$ . Из данных ФКС можно сделать заключение, что имеется три основные фракции водных пулов мицелл с биметаллическими наночастицами Pt-Pd.

При одинаковой исходной концентрации платиновых металлов в водных пулах мицелл соотношение металлов во фракциях определяется размерами пулов, пропорциональных степени сольubilизации  $\omega$ , и долей данной фракции в водно-органических растворах [10, 11, 16]. Результаты ФКС свидетельствуют о том, что в процессе синтеза наночастиц происходит агрегация водных пулов мицелл с размерами от 25 до 88 нм в органической фазе. Как видно из табл. 2, с увеличением мольного соотношения вода/ПАВ размеры агрегатов возрастают, вероятно, вследствие более сильного межмицеллярного взаимодействия при увеличении размеров водных пулов. Отметим, что с ростом размеров водных пулов мицелл вклад малоразмерных частиц увеличивается при одинаковой степени сольubilизации.

Для предотвращения образования наночастиц платиновых металлов крупных размеров при форми-

Таблица 2. Распределение по размерам (d) и интенсивности рассеяния (I) водных пулов мицелл с наночастицами Pt-Pd (3:1) в зависимости от коэффициента солюбилизации  $\omega$  по данным ФКС

Фракция	$\omega = 1.5$		$\omega = 3$		$\omega = 5$	
	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %
1	25–38	75	29–44	60	36–51	50
2	41–52	15	47–58	25	56–69	30
3	61–76	10	65–81	15	77–88	20

ровании нанокompозитов на углеродных нанотрубках применяли УЗ-обработку образцов. Эффективность использования УЗ-воздействия подтверждается данными АСМ (рис. 1) и ВРПЭМ (рис. 2).

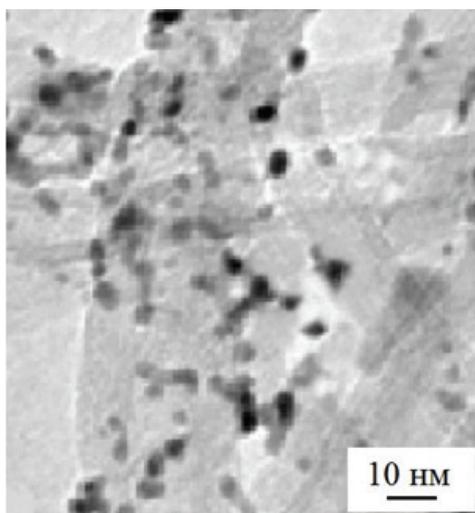


Рис. 2. ВРПЭМ-изображения наночастиц Pt-Pd (3:1) на углеродных нанотрубках.

Рис. 2 демонстрирует пример изображения наночастиц Pt-Pd (3:1) на УНТ, полученного методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Очевидно, что наночастицы Pt-Pd равномерно распределены по поверхности УНТ, и средний размер частиц составляет 4–6 нм.

На рис. 3 представлены данные порошковой рентгеновской дифракции структур катализаторов Pd/УНТ, Pt-Pd (3:1)/УНТ и Pt/УНТ. Уширение рефлексов может указывать на формирование частиц малого размера [5]. Стоит подчеркнуть, что на дифрактограммах не наблюдается никаких дополнительных дифракционных пиков, которые можно было бы отнести к образованию оксидов Pt-Pd. Ярко выраженные дифракционные пики при  $2\theta = 26.5^\circ$  и  $42.8^\circ$  относятся к гексагональной структуре графита (002) и (100), следовательно, УНТ обладают кристаллической решеткой графита и характеризуются высокой электрической проводимостью. Дифракционные пики при угле  $2\theta = 40.1^\circ, 48.2^\circ, 67.9^\circ$  и  $81.2^\circ$  относятся к рефлексам Pt-Pd (111), (200), (220) и (311), соответственно, причем дифракционные пики нанокompозитов на основе Pt-Pd практически совпадают с пиками

монометаллических нанокompозитов Pt и Pd.

Для расчета среднего размера металлических частиц по формуле Дебая-Шерера выбрали пик Pt-Pd (220) [18]. Получили значения 2, 4.6 и 5.4 нм для Pt/УНТ, Pt-Pd/УНТ и Pd/УНТ, соответственно. При использовании метода восстановления с анионным ПАВ АОТ средний размер частиц увеличивается по мере увеличения содержания Pd в катализаторе. При этом дифракционные пики незначительно сдвигаются в сторону больших углов, что свидетельствует о малом изменении параметров кристаллической решетки.

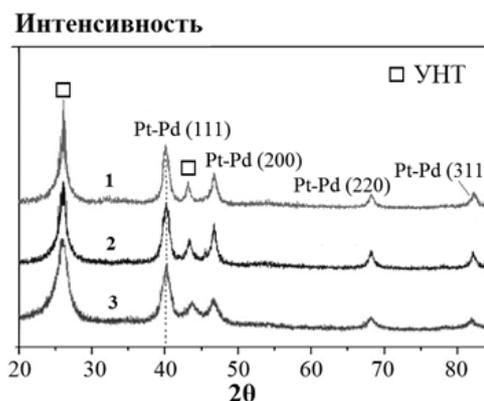


Рис. 3. Дифрактограмма катализаторов на углеродных нанотрубках: 1) Pt-Pd (3:1)/УНТ; 2) Pd/УНТ; 3) Pt/УНТ.

Особенность предложенного в работе метода модифицирования углеродных нанотрубок «Таунит» наночастицами платина-палладий состоит в активации поверхности углеродной матрицы молекулярным водородом в процессе одновременного восстановления ионов металлов тетрагидроборатом натрия и сорбции образующихся наночастиц на УНТ. Обработка поверхности образцов нанотрубок водородом способствует формированию нанокompозитов платина-палладий/УНТ вследствие восстановления оксидно-гидроксидных форм углерода, характерных для УНТ типа «Таунит».

Существенным показателем эффективности нанокатализаторов в ТЭ является их стабилизация на матрице-подложке, предотвращающая агрегацию частиц катализатора в составе мембранно-электрод-

ных блоков. Для синтезированных образцов на углеродных нанотрубках – Pt-Pd/УНТ (3:1) и Pd/УНТ, а также для соответствующих образцов на саже марки Vulcan XC-72 – Pt-Pd/ХС (3:1) и Pd/ХС проведены испытания каталитической активности в ходе амперохронометрического анализа изменения плотности тока во времени при фиксированном потенциале окисления муравьиной кислоты,  $E = 0.3$  В (рис. 4). Обнаружено, что нанокатализаторы Pt-Pd/УНТ (3:1) проявляют заметно более высокую стабильность, чем образец Pd/УНТ без платины. Плотность тока ( $j$ ) уменьшается за 4 ч тестирования для образца Pt-Pd/УНТ на 7%, а для образца Pd/УНТ – на 16%. Наноконпозиты Pt-Pd/УНТ (3:1) характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем наноконпозиты с чистым палладием. Для коммерческих катализаторов Pt-Pd на саже XC-72 [9] величины плотности тока за 4 ч тестирования меньше на 20-25% по сравнению с наноконпозитами Pt-Pd/УНТ, полученными в данной работе. Приведенные результаты подтверждают возможность формирования высокоэффективных и стабильных нанокатализаторов палладий-платина на углеродных нанотрубках «Таунит» для реакции окисления муравьиной кислоты.

#### Список литературы:

1. Stolten D., Emonts B. Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. V. 1-2. 1268 p.
2. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier, 2013. 472 p.
3. Ghenciu A.F. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. V. 6. № 5. P. 389–399.
4. Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 864–890.
5. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553–578.
6. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. Т. 87. № 7. С. 86–108.
7. Waszczuk P., Barnard T., Rice C., Masel R., Wieckowski A. // Electrochem. Commun. 2002. V. 4. № 7. P. 599–603.
8. Winjobi O., Zhang Z., Liang C., Li W. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 13. P. 4217–4221.
9. Hong P., Luo F., Liao S., Zeng J. // Int. J. Hydr. Energy. 2011. V. 36. № 14. P. 8518–8524.
10. Яштулов Н.А., Флид В.Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 6. С. 1332–1337.
11. Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Минина Н.Е., Беляев Б.А. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 74–78.
12. Wang J., Yin G., Chen Y., Li R., Sun X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 19. P. 8270–8275.

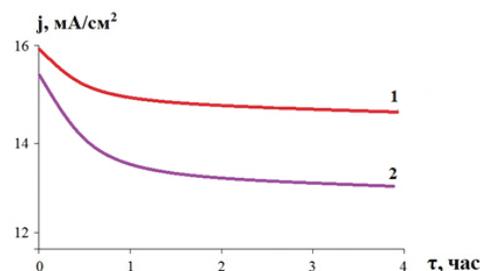


Рис. 4. Изменение каталитической активности нанокатализаторов Pt-Pd/УНТ (3:1) (1) и Pd/УНТ (2) в реакции окисления HCOOH.

#### Выводы

Методом химического восстановления ионов металлов в обращенных микроэмульсиях с использованием анионного ПАВ АОТ впервые получены и исследованы биметаллические наночастицы Pt-Pd на углеродных нанотрубках типа «Таунит». Данные конпозиты могут быть использованы в качестве перспективных катализаторов окисления муравьиной кислоты в химических преобразователях энергии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12407-офи\_м2).*

#### References:

1. Stolten D., Emonts B. Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2012. V. 1-2. 1268 p.
2. Gandia L.M., Arzamedi G. Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety. Elsevier, 2013. 472 p.
3. Ghenciu A.F. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2002. V. 6. № 5. P. 389–399.
4. Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. // ACS Catal. 2012. V. 2. № 5. P. 864–890.
5. Tiwari J.N., Tiwari R.N., Singh G., Kim K.S. // Nano Energy. 2013. V. 2. P. 553–578.
6. Tarasevich M.R., Kuzov A.V. // Alternative Energy and Ecology. 2010. V. 87. № 7. P. 86–108.
7. Waszczuk P., Barnard T., Rice C., Masel R., Wieckowski A. // Electrochem. Commun. 2002. V. 4. № 7. P. 599–603.
8. Winjobi O., Zhang Z., Liang C., Li W. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 13. P. 4217–4221.
9. Hong P., Luo F., Liao S., Zeng J. // Int. J. Hydr. Energy. 2011. V. 36. № 14. P. 8518–8524.
10. Yashtulov N.A., Flid V.R. // Russian Chemical Bulletin. 2013. Vol. 62. № 6. P. 1332–1337.
11. Lebedeva M.V., Yashtulov N.A., Minina N.E., Belyaev B.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.) 2014. V. 9. № 3. P. 74–78.
12. Wang J., Yin G., Chen Y., Li R., Sun X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 19. P. 8270–8275.

13. Liu B., Li H.Y., Die L., Zhang X.H., Fan Z., Chen J.H. // *J. Power Sources*. 2009. V. 186. № 1. P. 62–66.

14. Zhang H.X., Wang C., Wang J.Y., Zhai J.J., Cai W.B. // *J. Phys Chem C*. 2010. V. 114. № 14. P. 6446–6451.

15. Яштулов Н.А., Зенченко В.О., Лебедева М.В., Самойлов В.М., Каримов О.Х., Флид В.Р. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2016. Т. 65. № 1. С. 133–138.

16. Nevidimov A.V., Razumov V.F. // *Molecular Physics*. 2009. V. 107. № 20. P. 2169–2180.

17. Егорова Е.М., Ревина А.А. // *Коллоидный журнал*. 2002. Т. 64. № 3. С. 334–345.

18. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. *Введение в структурный анализ нанокристаллов*. Новосибирск: НГУ, 2008. 92 с.

13. Liu B., Li H.Y., Die L., Zhang X.H., Fan Z., Chen J.H. // *J. Power Sources*. 2009. V. 186. № 1. P. 62–66.

14. Zhang H.X., Wang C., Wang J.Y., Zhai J.J., Cai W.B. // *J. Phys Chem C*. 2010. V. 114. № 14. P. 6446–6451.

15. Yashtulov N.A., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V., Samojlov V.M., Karimov O.Kh., Flid V.R. // *Russian Chemical Bulletin*. 2016. V. 65. № 1. P. 133–138.

16. Nevidimov A.V., Razumov V.F. // *Molecular Physics*. 2009. V. 107. № 20. P. 2169–2180.

17. Egorova E.M., Revina A.A. // *Colloid Journal*. 2002. V. 64. № 3. P. 334–345.

18. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V. *Vvedenie v strukturnyj analiz nanokristallov (Introduction to the structural analysis of nanocrystals)*. Novosibirsk: NGU, 2008. 92 p.

## ОБ ОПАСНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНОГО ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ БЕЗ УЧЕТА ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА

**К.О. Гончарук, аспирант, Д.С. Корнилова, студент, Д.С. Яковлев, аспирант, Н.Н. Прохоренко, доцент**

*Кафедра процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия*

@ Автор для переписки, e-mail: goncharuk.kirill@gmail.com

Значительную часть современного оборудования химических производств составляет стандартное оборудование. В частности широко распространены стандартные теплообменные аппараты. Возможные отклонения в работе теплообменников на производствах от заданных параметров их эксплуатации могут приводить к ухудшению качества работы всей технологической системы. В связи с этим в статье делается попытка выдвинуть гипотезу о том, с чем могут быть связаны нарушения в работе теплообменников. Авторами применяется методика расчета технологической надежности для исследования работоспособности вертикального кожухотрубного теплообменного аппарата. Предварительно для конкретных условий работы рассчитывается размер теплопередающей поверхности вертикального теплообменника и выбирается стандартный аппарат. Затем применяется методика расчета технологической надежности для рассчитанного и стандартного теплообменников. Решается эксплуатационная задача при условии, что внешние воздействия на процесс теплопередачи не фиксированы, а переменны и находятся в своих разрешенных интервалах. Сопоставив значение величины вероятности работоспособности для рассчитанного теплообменника и выбранного стандартного аппарата, делаются выводы о целесообразности использования стандартного теплообменного аппарата.

**Ключевые слова:** теплообмен, надежность, стандартное оборудование, теория подобия, конденсация.

## HAZARDS OF STANDARD HEAT-EXCHANGE EQUIPMENT IMPLEMENTATION IN CHEMICAL TECHNOLOGY WITHOUT CONSIDERING THE PROCESS SPECIFIC CHARACTER

**K.O. Goncharuk, D.S. Kornilova, D.S. Yakovlev, N.N. Prokhorenko**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia*

@ Corresponding author e-mail: goncharuk.kirill@gmail.com

Standard equipment is a considerable part of modern equipment of chemical plants. In particular, standard heat exchangers are widespread. Possible deviations in the operation of heat exchangers at plants from the preset parameters of their operation can lead to deterioration of the operation of the whole technological system. For this reason an attempt is made in the article to suggest a hypothesis explaining what can lead to disfunction in the operation of heat exchangers. The authors use a method of calculating technological reliability to study the operability of a vertical shell-and-tube heat exchanger. First, the size of the heat transfer surface of the vertical heat exchanger is calculated for specific conditions of work, and a standard device is chosen. Then a method of calculating the technological reliability of the calculated and standard heat exchangers is applied. An operating problem is solved on the assumption that external impacts on the heat transfer process are not fixed, but varied and are within their acceptable intervals. After comparing the probability of the workability of the calculated heat exchanger and of the chosen standard apparatus, a conclusion is made about the expediency of using the standard heat exchanger.

**Keywords:** heat exchange, reliability, standard equipment, similarity theory, condensation.

В последние годы теплообмену, в частности, такому распространенному в химической промышленности процессу, как теплообмен в кожухотрубных теплообменниках, уделяется мало внимания, в основном статьи посвящены лишь проектированию [1, 2]. Между тем, технологические режимы работы теплообменника также могут вызывать проблемы и даже приводить к его механическому разрушению. Анализ технологической надежности вертикального теплообменника с происходящим в нем процессом конденсации греющего пара показывает неоднозначность современных подходов к подбору оборудования в ряде случаев.

Анализ надежности в данной статье проводится в соответствии с теорией технологической надежности [3], представляющей наиболее актуальной для оценки работы теплообменника при наличии математической модели. Этот способ расчета показателя технологической надежности выбран потому, что он является корректным и позволяет выявить наиболее вредные внешние воздействия и устранить их, тем самым увеличить надежность эксплуатации аппарата (или, как следствие, всей технологической схемы).

Приведем два основных определения [4]:

**Надежность** – работоспособность во времени.

**Работоспособность** – состояние объекта (системы), при котором значения всех параметров, характеризующих способность объекта (системы) выполнять целевые функции, соответствуют требованиям нормативно-технической и/или конструкторской документации.

В основе данной работы лежит мысленный эксперимент. Основные расчеты велись в рамках этого эксперимента с применением устоявшейся методики расчета, доработанной авторами для решения эксплуатационной задачи. В данном случае результаты представляют как практический, так и научный интерес.

Основная задача сформулирована как проверка гипотезы о вреде избыточной поверхности теплообмена, приведенной в [3]. Проблемой в данном случае автор [3] считал значительный запас поверхности теплопередачи у принимаемых стандартных теплообменников во многих случаях, в частности, в современных компьютерных программах расчета теплопередачи. Данное утверждение представляется логичным, однако в рамках мысленного эксперимента мы попытаемся ответить на вопрос, каково влияние избыточной поверхности теплообмена.

### Постановка задачи

Если представить процесс теплообмена с бесконечной поверхностью (см. рис. 1), то возможно рассмотреть два предельных случая – температуры выхода отличаются незначительно (для противото-

ка, представленного на рисунке, температуры входа и выхода двух потоков), т.е. технология предполагает близкие температуры теплоносителя и рабочей жидкости. Второй вариант – разница в температурах обеспечивает большую движущую силу процесса, но предполагается отличие температур потоков на конце (для противотока см. рис. 1) теплообменника. Исходя из формулы теплопередачи (1) [5, 6], предполагаем, что теплообменник с бесконечной поверхностью способен передать бесконечное количество тепла.

$$Q = KFA_t \quad (1)$$

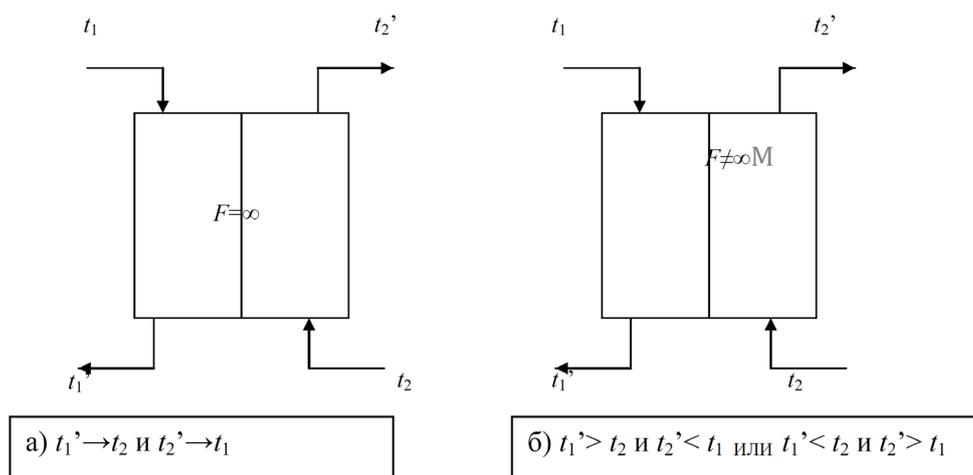
Однако если площадь является фиксированной, а константу  $K$  мы примем постоянной (она слабо изменяется в сравнении с бесконечностью), то у нас все еще остается переменная движущая сила – средне логарифмическая разница температур. При достижении равенства температур на концах теплообменника происходит умножение бесконечности на 0 и возникает неопределенность. В этом случае можно сказать, что при бесконечной поверхности теплообмена разница температур на концах теплообменника не может быть больше бесконечно малой величины, иначе в стационарном процессе происходит передача бесконечного количества тепла, которого в потоке просто нет. По сути, в этом случае произойдет передача тепла вплоть до  $\Delta_t \rightarrow 0$ . Таким образом, представленный в эксперименте второй вариант не реализуется.

Таким образом, можно предположить, что наибольший вред запас поверхности приносит именно в случае наличия большой движущей силы, т.е. в тех случаях, когда температуры потоков значительно отличаются и предполагается прогреть один поток лишь до конкретной температуры, а не до температуры, максимально близкой к температуре греющего потока. Таким образом, нам необходимо проверить, как повлияет небольшой запас площади на технологическую надежность теплообменника, при котором 1) есть обусловленное физически ограничение на предельную температуру потока; 2) есть существенная разница в температурах между потоками.

На практике подобные теплообменники встречаются довольно часто в нефтехимии, где можно обогревать потоки насыщенным паром только из уже имеющихся паропроводов со стандартными фиксированными давлениями. Причем температура конденсации насыщенного пара далеко не всегда является требуемой температурой.

Была сформулирована расчетная задача:

Кожухотрубный вертикальный теплообменник обогревается паром с давлением  $p = 6 \pm 0.5$  ата. В теплообменнике вода в количестве  $G_{\text{воды}} = 5 \pm 0.75$  кг/с подогревается от температуры  $t_2 = 20 \pm 10^\circ\text{C}$  до  $t_2' = 95 \pm 5^\circ\text{C}$ . Колебание количества пара при входе в те-



плообменник на подаче составляет  $\pm 15\%$  массового потока, такова же неточность всей научной информации (то есть 15%).

Решение было разделено на три последовательных этапа:

1. Подбор теплообменника для заданных параметров процесса (проектная задача).

2. Нахождение температур выхода подобранного теплообменника с теми же входами (эксплуатационная задача, необходима для дальнейшего расчета надежности).

3. Определение надежности аппарата для четырех различных случаев – для стандартного и специально спроектированного с расчетной поверхностью теплообменника с учетом и без учета неточности научной информации.

При этом необходимо назвать ряд существенных допущений для данной задачи, которые не всегда исполняются в реальной жизни, что зачастую существенно затрудняет нам расчет надежности отдельно взятого теплообменника:

– Все входы не зависят от выходов – необходимое условие для расчета надежности.

– Контролируется только один параметр на выходе из теплообменника, в то время как в состоянии отказа система может прийти и из-за второго потока (переохлаждение конденсата или неполная конденсация).

– Не учитывается факт подачи влажного или сухого пара. Мы считаем, что колебания давления на входе – следствие доведения пара до состояния насыщения специальными устройствами на входе или частичной конденсации пара в трубах.

– Рассчитанное по формулам из [5, 6] стационарное состояние считаем достижимым, поскольку в расчет коэффициента теплопередачи входят полуэмпирические зависимости и, таким образом, достижимость данного стационарного состояния проверена на практике. Тем не менее, необходимо отметить,

что для корректной оценки надежности теплообменник нужно вывести в процессе пуска именно на это конкретное состояние равновесия. В данном случае множественность стационарных состояний теплообменника возможна даже в случае единственности решения для уравнения теплопереноса и будет зависеть не только от него, но и от всей системы до рассматриваемого теплообменного аппарата.

Сразу поясним физическую природу ограничения температуры потока в большую сторону. При достижении температуры  $100^\circ\text{C}$  при 1 атм возможно вскипание воды внутри трубок теплообменника, что несомненно приведет к разрушению теплообменника через незначительный промежуток времени в результате гидравлических ударов. Анализ механических отказов теплообменников на реальном производстве [7] показал значительный процент выходящих из строя теплообменников до начала процессов коррозии из-за механических повреждений и неточностей изготовления. Это, в значительной степени, следствие некорректных технологических режимов, в том числе, из-за применения стандартного оборудования.

### Расчетно-методическая часть

Для решения поставленной задачи вначале составим таблицу внешних воздействий и заданных параметров (табл. 1) в соответствии с математической моделью.

Проектная задача решалась в соответствии с [5, 6]. Приведем здесь основные расчетные формулы теплопередачи (1), коэффициента теплопередачи (2), средне логарифмической разницы температур (3), коэффициента Нуссельта (4), кроме того, применялись балансовые уравнения, в том числе, баланс по греющему пару (5). Важным считаем тот факт, что при расчете теплопередачи конденсацию пара считают лишь до точки  $2'$  (рис. 2), в то время как при избытке поверхности, возможно, будет происходить

Таблица 1. Таблица внешних воздействий и заданных параметров

Внешние воздействия				
Внешние воздействия	Обозначение	Единица измерения	Тип внешнего воздействия	
Размер труб	$d$	мм	Отклонение размеров оборудования	
Площадь поверхности теплообменника	$F$	м <sup>2</sup>		
Температура воды на входе	$t_2$	°С	Колебания технологических параметров в потоке, обусловленные внешней средой и точностью оборудования	
Давление пара	$p$	Па		
Расход пара	$V_v$	кг/с		
Расход воды	$V_{liq}$	кг/с		
Теплоёмкость исходного раствора	$c_0$	кДж/(кг·К)		Неточность научной информации
Коэффициент динамической вязкости воды	$\mu_2$	Па·с		
Коэффициент теплопроводности воды	$\lambda_2$	Вт/(м·К)		
Плотность воды	$\rho_2$	кг/м <sup>3</sup>		
Теплота парообразования	$r$	Дж/кг		
Коэффициент динамической вязкости конденсата	$\mu_2'$	Па·с		
Коэффициент теплопроводности конденсата	$\lambda_2'$	Вт/(м·К)		
Плотность конденсата	$\rho_2'$	кг/м <sup>3</sup>		
Число Прандтля	$Pr$	–		
Число Нуссельта	$Nu$	–		
Коэффициент теплоотдачи от пара к трубе (коэффициент поглощения $A \cdot 1.06 \cdot H^{0.25}$ )	$A_0$	–		
Заданные параметры				
Заданный параметр	Обозначение	Единица измерения		
Температура воды на выходе	$t_2'$	°С	–	

охлаждение конденсата, то есть вещество придет в состояние 3. В этом и состоит основная проблема конвенционального расчета – для простоты исходят из предположения о конденсации как о единственном процессе отдачи тепла и не учитывают процесс охлаждения конденсата, ссылаясь на маленькое количество тепла, приходящееся на градус пара, в сравнении с колоссальной теплотой конденсации. В данной работе мы попробуем учесть данный процесс полностью.

$$\frac{1}{K} = \frac{K^{1/3} \Delta_t^{1/3}}{A^{4/3}} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_2} \quad (2)$$

$$\Delta_t = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\ln\left(\frac{\Delta_2}{\Delta_1}\right)} = \frac{(t_1 - t_2') - (t_1' - t_2)}{\ln\left(\frac{(t_1 - t_2')}{(t_1' - t_2)}\right)} \quad (3)$$

$$Nu = 0,008 \cdot Re^{0,9} \cdot Pr^{0,43} \quad (4)$$

$$Q = G_{нар} r + G_{нар} c_1 t_1' - G_{нар} c_1 t_1 \quad (5)$$

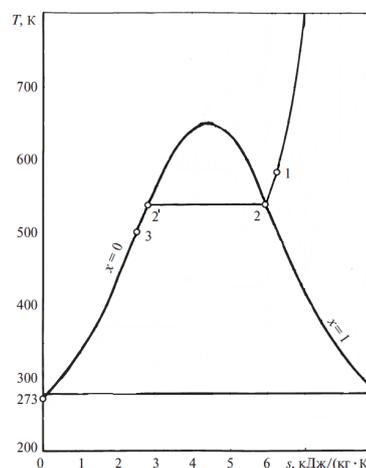


Рис. 2. T-S диаграмма состояния воды.

Необходимо отметить, что при подборе теплообменника с расчетной площадью 15.2 м<sup>2</sup> был выбран стандартный кожухотрубный двухходовой теплообменник с поверхностью 17 м<sup>2</sup>. Также при расчете, а, следовательно, и при последующем подборе теплообменника рассчитывалась только конденсация пара.

Для расчетов эксплуатационной задачи была предложена оригинальная схема, соответствующие формулы взяты из проектной задачи [5, 6]. Причем для дальнейшего численного эксперимента были аппроксимированы различными по сложности функ-

циями зависимости всех физических параметров от температур. Сложность же при расчете состоит в том, что искомые температуры выходов входят в формулы расчета сами в форме средне логарифмической разницы температур и должны итерироваться наряду с коэффициентом теплообмена.

Для учета охлаждения конденсата был принят тот же коэффициент теплопередачи. Это связано с тем, что абстракция, разделяющая теплообменник на части, не может быть применена, так как пар конденсируется на всей поверхности труб, и конденсат в любом случае охлаждается на трубах только там, где он сконденсировался. В этом случае коррекции должен подвергаться расчет коэффициента теплопередачи со стороны кожуха, то есть  $\alpha_2$ , а точнее  $Nu$ , из которого он рассчитывается. Поскольку коэффициенты для расчета  $Nu$  получаются лабораторным экспериментом, у нас не было возможности уточнить его значения, и мы приняли значение данного коэффициента таким, каким его рассчитывают в случае конденсации [6].

Сходимость в данном расчете достаточно плохая и осложняется еще и тем, что амплитуда колебаний рассчитываемых величин изначально крайне велика и может приводить к появлению отрицательного логарифма, в связи с чем необходимо ввести ограничение на температуру конденсата в расчете. При невозможности передать нужное количества тепла в стандартном расчете, температура конденсата может превысить температуру пара, здесь температура конденсата просто заменялась на температуру пара, считая, что пар не сконденсировался полностью. При значительном росте количества переданного тепла, вызванного вышеупомянутой высокой амплитудой колебаний при поиске решения, получалась ситуация, когда температура конденсата могла стать ниже температуры второго потока, контактирующего с ней. В этом случае температура конденсата была заменена на температуру второго потока плюс 5 градусов.

Мы предположили, что все внешние воздействия – случайные величины, распределенные нормально, причем пределы их колебаний – это диапазон, в котором оказываются все возможные значения параметров. Таким образом, в качестве математического ожидания мы принимаем значение номинальной величины, а дисперсию величины получим исходя из того, что указанный диапазон составляет  $3\sigma$ . Таким образом, если  $a$  – значение номинальной величины,  $\Delta a$  – возможный разброс величины, то  $M = a$ ,  $\sigma = \Delta a/3$ . Случайные величины получены из [8], где, в свою очередь, из равномерных распределенных случайных колебаний давления получают нормальные распределения преобразованием Бокса-Муллера. Для отклонения физико-химических констант (для которых колебания приняты в соответствии с точностью измерения и аппроксимации [9]) к рассчитанному значению величины прибавлялась случайная величина с  $M = 0$ ,  $\sigma = \Delta a/3$ . Также учитывалась неточность аппроксимационных формул расчета коэффициентов теплопереноса.

В эксплуатационном расчете со стандартным теплообменником температура вышла из заданного диапазона. Было принято решение провести численный эксперимент с двумя разными поверхностями теплообмена с учетом и без учета точности научной информации (см. [3]). Первые расчеты приведены для стандартного теплообменника, последующие расчеты – для специально спроектированного с расчетной площадью поверхности теплообменника.

### Результаты и их обсуждение

Для расчетного специально спроектированного теплообменника из-за принятых значительных колебаний потоков вероятность работоспособности получилась довольно низкой, как до учета неточности научной информации, так и после, причем после она незначительно снизилась (см. табл. 2)

Таблица 2. Результаты расчета надежности

	Для стандартного теплообменника	Для специально спроектированного теплообменника
Без учета неточности научной информации	$P = 0.247$	$P = 0.456$
С учетом неточности научной информации	$P = 0.334$	$P = 0.443$

Для стандартного теплообменника результаты получились значительно ниже, чем для специального. Причем основное смещение произошло в сторону завышения температуры выхода, как и предполагалось (рис. 3). Данное завышение является прямым следствием избыточной поверхности, через которую передалось большее количество теплоты, содержащейся в греющем паре (см. рис. 2). То, что подобного смещения не происходит в расчетном теплообменни-

ке, также достаточно логично.

Парадокс со стандартным теплообменником связан с нарушением гипотезы, приведенной в [3], которая гласит, что учет дополнительных внешних воздействий может лишь ухудшить показатель надежности. Однако, сравнив рис. 3 и рис. 4 и сопоставив данные табл. 3, мы можем утверждать, что существуют ситуации, в которых учет дополнительных внешних воздействий может незначительно

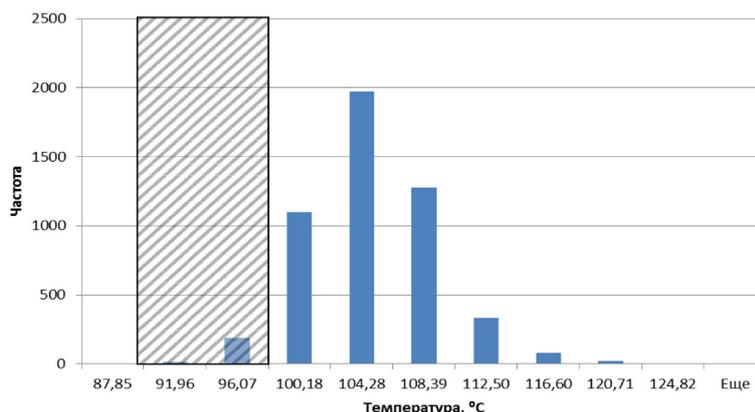


Рис. 3. Распределение температур на выходе из стандартного теплообменника без учета неточности научной информации.

улучшить показатель надежности. Это происходит за счет роста дисперсии и изменения вида функции распределения заданного параметра в том случае, если математическое ожидание смещено за пределы разрешенного диапазона колебаний параметра. Из

условий возникновения подобной ситуации следует, что даже при ограничении разрешенного диапазона в одну сторону рост показателя надежности возможен лишь при его значении  $P < 0.5$  и сильно ограничен из-за смещения математического ожидания.

Таблица 3. Статистические показатели распределения температуры выхода

Стандартный теплообменник		Расчетный теплообменник	
С учетом неточности научной информации	Без учета неточности научной информации	С учетом неточности научной информации	Без учета неточности научной информации
Среднее	95.1	Среднее	102.8
Стандартная ошибка	0.1323	Стандартная ошибка	0.0597
Медиана	97.8	Медиана	102.6
Мода	#Н/Д	Мода	#Н/Д
Стандартное отклонение	9.35	Стандартное отклонение	4.21
Дисперсия выборки	87.3	Дисперсия выборки	17.77
Эксцесс	-0.507	Эксцесс	0.971
Асимметричность	-0.649	Асимметричность	0.435
Интервал	53.4	Интервал	37.0
Минимум	61.1	Минимум	87.9
Максимум	114.5	Максимум	124.8

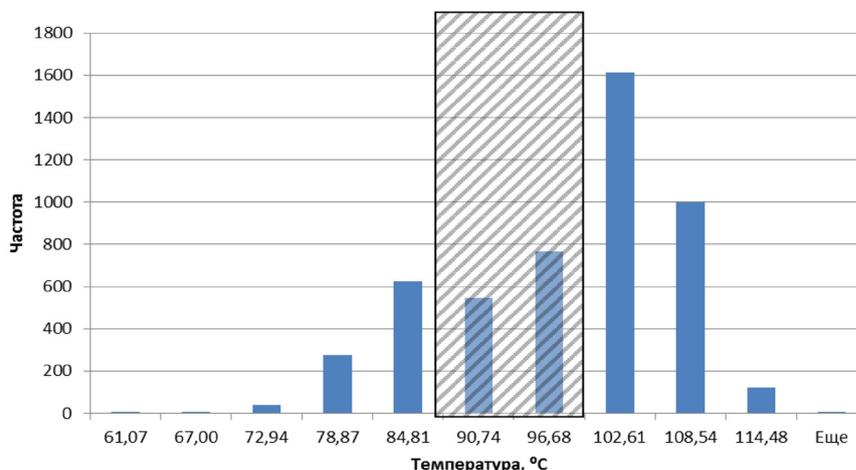


Рис. 4. Распределение температур на выходе из стандартного теплообменника с учетом неточности научной информации.

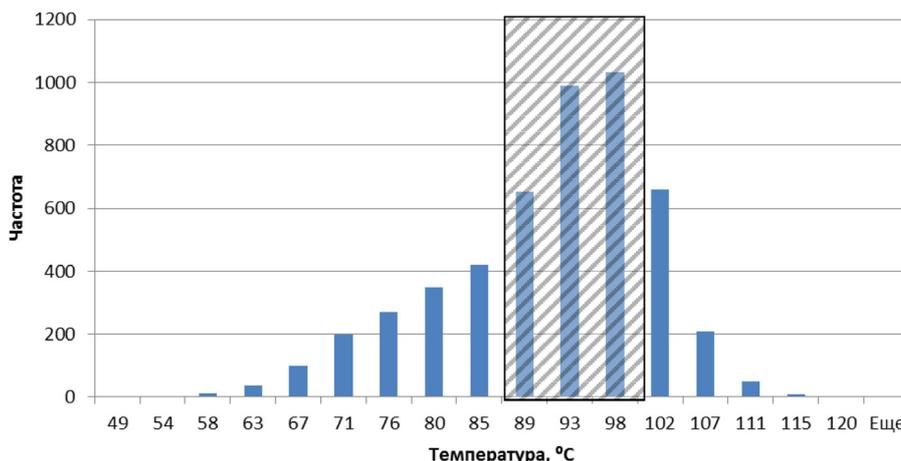


Рис. 5. Распределение температур на выходе из расчетного теплообменника с учетом неточности научной информации.

Кроме того, сравнив рис. 4 и рис. 5, можно увидеть, что именно смещение математического ожидания является причиной ухудшения надежности в системе.

### Выводы

1. В случае теплообмена при конденсации существенное значение может иметь охлаждение конденсата, особенно в случае больших движущих сил. Таким образом, это охлаждение необходимо учитывать при расчете конденсации.

2. Идеальным процесс конденсации в теплообменнике остается без переохлаждения конденсата, таким образом, изменение стандартной методики расчета теплообменника не требуется. Однако, в случае выбора стандартного теплообменника нужно либо просчитать его правильным технологическим расчетом (см. пункт 1) и рассчитать надежность системы со стандартным и с расчетным теплообменником; либо сразу выбрать расчетный теплообменник в случае невозможности или дороговизны исследования надежности.

### Список литературы:

1. Mukherjee R. // Chem. Eng. Progress. 1998. Feb. P. 21–37.
2. Habib M.A., Ben-Mansour R., Badr H.M., Said S.A.M, Al-Anizi S.S. // Int. J. Numerical Methods for Heat & Fluid Flow. 2005. V. 15. Iss. 2. P. 143–160.
3. Прохоренко Н.Н. Надежность химико-технологических систем. Калуга: Изд-во Н.Ф. Бочкаревой, 2010. 222 с.
4. ГОСТ 27.002-89. Надежность в технике. Основные понятия. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов, 1990.
5. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М: Химия, 1999. Кн. 1. 888 с.

3. Показано, что в условиях большой разницы температур даже небольшая избыточная поверхность бывает чрезвычайно опасна. Условности технологического расчета могут «спрятать» подобную проблему от технологов, что приводит как к значительным смещениям материального баланса, так и к выходу из строя теплообменников из-за вскипания потока в трубках. Важно помнить, что *вероятность работоспособности всей системы не может превосходить вероятность работоспособности отдельных ее частей*.

4. Технологические причины могут вести к механическим отказам системы, что объясняет большое количество теплообменников, выходящих из строя на ранней стадии эксплуатации. Можно в этом случае или увеличивать стоимость теплообменника, увеличивая его прочностные характеристики, либо исключать технологические факторы, ведущие к механическим отказам, то есть заниматься технологической надежностью.

### References:

1. Mukherjee R. // Chem. Eng. Progress. 1998. Feb. P. 21–37.
2. Habib M.A., Ben-Mansour R., Badr H.M., Said S.A.M, Al-Anizi S.S. // Int. J. Numerical Methods for Heat & Fluid Flow. 2005. V. 15. Iss. 2. P. 143–160.
3. Prokhorenko N.N. Nadezhnost khimiko tekhnologicheskikh system (Reliability of chemical engineering systems). Kaluga: N.F. Bochkareva Publ., 2010. 222 p.
4. GOST (National standart of USSR) 27.002-89. Nadezhnost v tekhnike. Terminy i opredeleniya (Industrial product dependability. Terms and definitions). M.: Publ. of Standards, 1990.
5. Ainstein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A., Zakarenko V.V., Zinovkina T.V., Taran A.L., Kostanyan A.E. Obshiy kurs processov i apparatov kimicheskikh

6. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача: учебник для вузов. М.: Энергия, 1975. 488 с.

7. Gamio C., Pinto F.W. Shell and tube heat exchanger reliability study // ASME 2002 Engineering Technology Conference on Energy, Parts A and B. February 4–5, 2002. Houston, Texas, USA. P. 651–662. doi:10.1115/ETCE2002/PER-29126.

8. URL: <https://www.random.org/gaussian-distributions/>

9. Yaws C.L. Chemical Properties Handbook. Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education, 1999.

teknologiy (Processes and apparatus of chemical technology: general course book). M.: Khimiya Publ., 1999. Book 1. 888 p.

6. Isachenko V.P., Osipova V.A., Sukomel A.S. Teploperedacha (Heat transfer): course book for universities. M: Energiya Publ., 1975. 488 p.

7. Gamio C., Pinto F.W. Shell and Tube Heat Exchanger Reliability Study // ASME 2002 Engineering Technology Conference on Energy, Parts A and B. February 4–5, 2002. Houston, Texas, USA. P. 651–662. doi:10.1115/ETCE2002/PER-29126.

8. URL: <https://www.random.org/gaussian-distributions/>

9. Yaws C.L. Chemical Properties Handbook. Chicago, San Francisco, Athens, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill Education, 1999.

**АЛГОРИТМ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЛАСТИ ТРЕХФАЗНОГО  
РАССЛАИВАНИЯ В КОНЦЕНТРАЦИОННОМ ПРОСТРАНСТВЕ  
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ**

**А.Ю. Себякин<sup>@</sup>, аспирант, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой**

*Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: a.sebyakin@yandex.ru*

*При разделении многокомпонентных расслаивающихся смесей в неоднородных комплексах, включающих ректификационные колонны и флорентийские сосуды, принципиальным является вопрос о расположении областей расслаивания с разным числом жидких фаз в концентрационном симплексе. Решение указанного вопроса базируется на данных о фазовых равновесиях жидкость–пар и жидкость–жидкость в системе и ее составляющих, а также на общих закономерностях формирования топологической структуры областей расслаивания. В работе предложен метод и алгоритм исследования области равновесия трех жидких фаз в концентрационном тетраэдре, основанный на формуле топологического инварианта области расслаивания и математического понятия центроида – точки пересечения трех медиан. Показано наличие областей трехфазного расслаивания открытого и закрытого типов, различающихся отсутствием (наличием) вырождения области через критическую ноду.*

**Ключевые слова:** область трехфазного расслаивания, структура диаграммы, математическое моделирование.

**THE STRATEGY OF STUDYING THREE-LIQUID PHASE EQUILIBRIA  
IN THE CONCENTRATION SPACE OF QUATERNARY MIXTURES**

**A.Yu. Sebyakin<sup>@</sup>, A.K. Frolkova**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: a.sebyakin@yandex.ru*

*When separating multicomponent heterogeneous mixtures in units consisting of a distillation column and a decanter, a fundamental question is the location of phase separation regions with different numbers of liquid phases in the concentration simplex. A solution of this issue is based on data on the vapor–liquid and liquid–liquid equilibria of the mixture and its components, as well as on the general laws of the formation of the topological structure of phase separation areas. A strategy of studying the three-liquid phase equilibrium area in quaternary mixtures is proposed. The strategy is based on the formula of a topological invariant of the separation region and on the mathematical concept of centroid – the intersection point of three medians. The presence of three-liquid phase areas of separation of open and closed types is shown. They differ in the absence (presence) of region of degeneracy via the critical node*

**Keywords:** three-phase separation region, phase diagram structure, mathematical simulation.

**Введение**

При разработке принципиальных технологических схем разделения многокомпонентных многофазных смесей органических веществ обязательным этапом является проведение термодинамико-топо-

логического анализа структуры фазовой диаграммы исследуемой системы [1–5], который позволяет выявить основные ограничения, накладываемые на процесс разделения, и предложить пути их преодоления.

В работе [6] в качестве основного инструмента, который позволяет провести анализ диаграмм рас-

слаивания, характеризующихся наличием областей расслаивания разной размерности, предложена формула топологического инварианта:

$$R + f = n - 1, \tag{1}$$

где:  $R$  – размерность фазового симплекса (симплекса расслаивания),  
 $f$  – вариантность системы,

$n$  – число компонентов в системе.

Формула (1) представляет собой прямую сумму двух многообразий: линейного  $R$ , связанного с числом жидких фаз ( $R = \varphi^* - 1$ ), и нелинейного  $f$ , размерность которого равна числу степеней свободы области расслаивания. Для четырехкомпонентных систем число жидких фаз может варьироваться от 1 до 4 ( $\varphi^*_{\text{макс.}}$ ) и структура областей расслаивания имеет вид, представленный в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики областей расслаивания четырехкомпонентной системы ( $n = 4$ )

Число жидких фаз, $\varphi^*$	Размерность фазового симплекса, $R$	Вариантность системы, $f$
1	0	3
2	1	2
3	2	1
4	3	0

На рис. 1 приведены в качестве примеров некоторые структуры диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем.

В работе [7] отмечается, что при исследовании эволюции области равновесия трех жидких фаз ( $R = 2$ ) обязательным условием является принадлежность точки брутто-состава  $X^*$  области трехфазного расслаивания. В этом случае  $f = 1$  и эта степень свободы исчерпывается заданием (с конкретным шагом) концентрации добавляемого  $i$ -ого компонента. В противном случае, когда точка  $X^*$  попадает в область

двухфазного расслаивания ( $R = 1$ ),  $f = 2$  и появляется дополнительная степень свободы. При достижении такого состояния следует изменить брутто-состав определенным образом.

Причина возникновения такой ситуации кроется в нелинейности составляющей  $f$ , участвующей в формировании трехфазной области в тетраэдре (плоский треугольник расслаивания перемещается по кривой линии [6]). В то же время добавление компонента к смеси описывается уравнением материального баланса, которое всегда линейно.

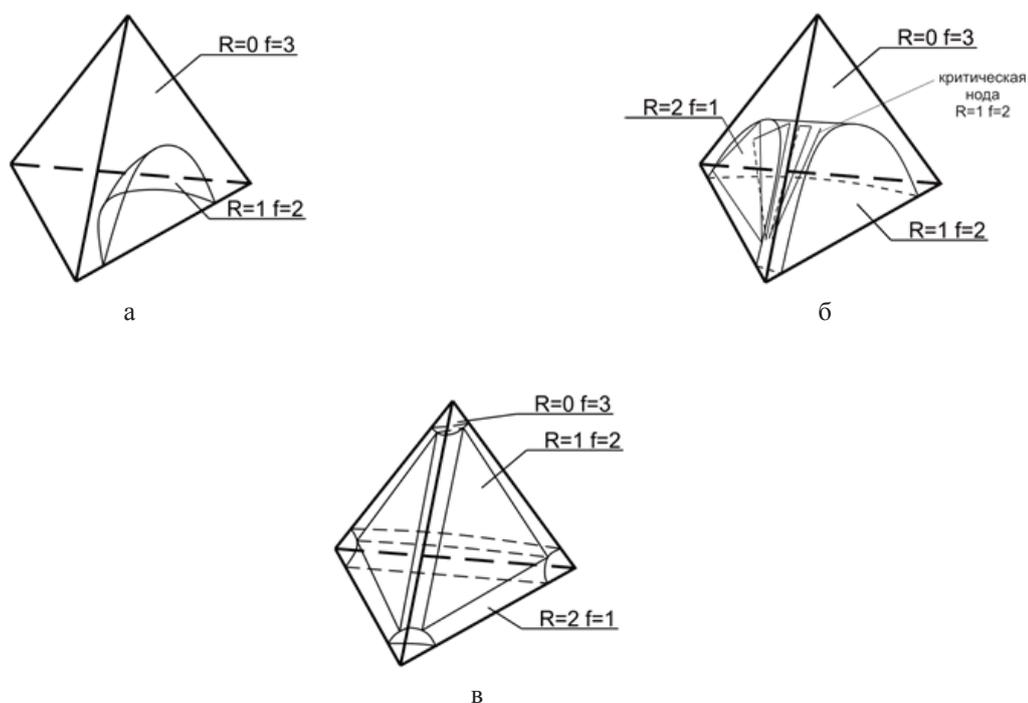


Рис. 1. Примеры диаграмм расслаивающихся четырехкомпонентных систем с разной топологией областей расслаивания.

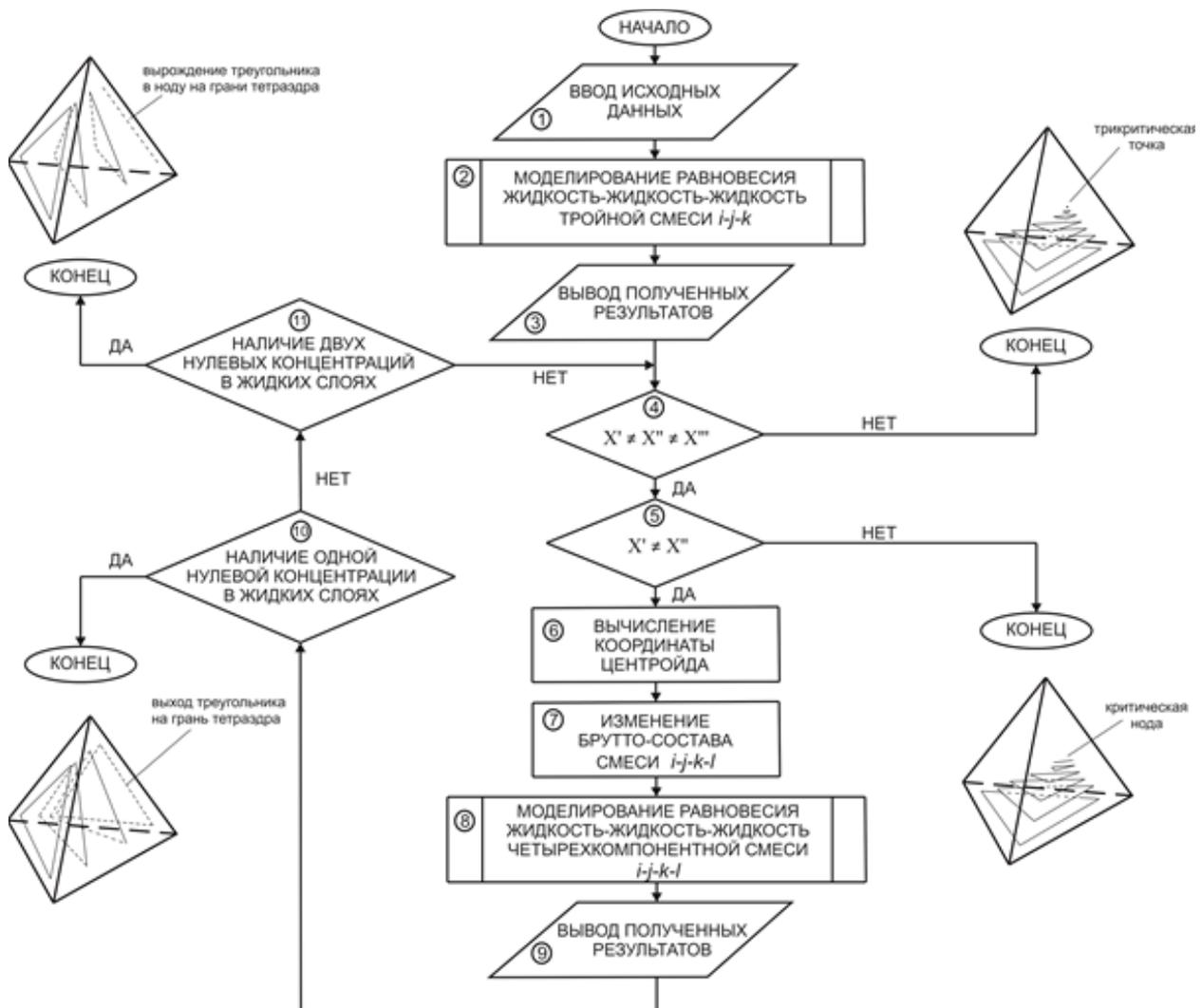
**Расчетно-теоретическая часть**

Ранее нами в работе [7] исследована структура диаграммы фазового равновесия четырехкомпонентной системы 2-метил-1,3-бутадиен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода, включающей область равновесия трех жидких фаз. Показан переход области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра через критическую ноду в двухфазную область (рис. 1б). Методика исследования сводилась к поэтапному добавлению гомогенизирующего вещества (2-метил-1,3-бутадиен) к тройной составляющей 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода, характеризующейся наличием области равновесия трех жидких фаз, до исчезновения ацетонитрильного слоя. Недостатком данной методики является неопределенность, возникающая при исчерпывании одного из слоев, и сложность в точном определении

брутто-состава, отвечающего переходу трехфазного расслаивания в двухфазное и обратно через критическую ноду.

Настоящая работа посвящена усовершенствованию методики и созданию алгоритма исследования закономерностей формирования трехфазной области. Условие принадлежности точки брутто-состава  $X^*$  области расслаивания сохраняется. Из математики известно, что внутри любого треугольника имеется точка (центроид) [8], отвечающая пересечению трех медиан. Координате этой точки в нашем случае отвечает равенство количеств жидких слоев, т.е.  $r' = r'' = r'''$ .

Пусть имеется смесь  $i-j-k-l$ , в которой составляющая  $i-j-k$  характеризуется наличием области равновесия трех жидких фаз. Тогда алгоритм исследования эволюции трехфазного расслаивания сводится к представленному на рис. 2.



**Рис. 2.** Алгоритм исследования эволюции области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра.

Ввод исходных данных (шаг 1) предполагает задание на начальной итерации 0 брутто-состава  $X_0^*(x_{0,i}; x_{0,j}; x_{0,k})$  тройной смеси  $i-j-k$ , принадлежащего области равновесия трех жидких фаз ( $x_{0,l} = 0$ ), при заданных значениях температуры и давления. После чего осуществляется моделирование фазового равновесия жидкость–жидкость–жидкость данной смеси (шаг 2) с последующим получением и сравнением составов равновесных слоев  $X_0'(x'_{0,i}; x'_{0,j}; x'_{0,k})$ ,  $X_0''(x''_{0,i}; x''_{0,j}; x''_{0,k})$ ,  $X_0'''(x'''_{0,i}; x'''_{0,j}; x'''_{0,k})$  (шаги 3-5). При наличии экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость–жидкость–жидкость в тройной составляющей  $i-j-k$  можно опустить шаги 1–3.

Поскольку на начальной итерации невозможно равенство составов слоев (шаги 4,5), то вычисляется координата центроида (шаг 6):  $x_{1,i} = \frac{x'_{0,i} + x''_{0,i} + x'''_{0,i}}{3}$ ;

$$x_{1,j} = \frac{x'_{0,j} + x''_{0,j} + x'''_{0,j}}{3}; \quad x_{1,k} = \frac{x'_{0,k} + x''_{0,k} + x'''_{0,k}}{3}.$$

В дальнейшем требуется изменить состав брутто-смеси (итерация 1) добавлением первого компонента с определенным шагом ( $x_{1,j}$ ) к смеси, соответствующей центроиду, т.е. уменьшить содержание компонентов  $i, j, k$  на величину  $1/3$  шага. Таким образом, координата точки  $X_1^*$  в первой итерации имеет следующий вид:  $x_{1,i} = \frac{x'_{1,i} + x''_{1,i} + x'''_{1,i}}{3} - \frac{x_{1,i}}{3}$ ;

$$x_{1,j} = \frac{x'_{1,j} + x''_{1,j} + x'''_{1,j}}{3} - \frac{x_{1,j}}{3}; \quad x_{1,k} = \frac{x'_{1,k} + x''_{1,k} + x'''_{1,k}}{3} - \frac{x_{1,k}}{3}; \quad x_{1,l}$$

(шаг 7). В последующих итерациях подход аналогичен.

После этого осуществляется моделирование фазового равновесия жидкость–жидкость–жидкость

четырёхкомпонентной смеси  $i-j-k-l$  (шаг 8) с повторным получением (шаг 9) и анализом составов равновесных слоев  $X'_z, X''_z, X'''_z$  (шаги 10, 11). Необходимо проверить, происходит ли обнуление одной (или двух) концентраций в равновесных слоях. Этим случаям отвечают: 1) переход области трехфазного расслаивания на другую тройную составляющую; 2) вырождение трехфазной области в двухфазную на гранях или ребрах тетраэдра (табл. 2). В случае выполнения этих условий действие алгоритма заканчивается. Если такое условие не выполняется, необходимо вернуться на этап сравнения составов равновесных слоев (шаг 4). В случае отсутствия равенства – произвести следующую итерацию. Выполнение условия  $X'_z = X''_z = X'''_z$  означает, что данный брутто-состав  $X_z^*(x_{z,i}; x_{z,j}; x_{z,k}; x_{z,l})$  отвечает так называемой трикритической точке [9], в то время как выполнение равенства двух равновесных слоев  $X'_z = X''_z$  отвечает критической ноду перехода трехфазного расслаивания в двухфазное в тетраэдре. Действие алгоритма заканчивается, т.е. область трехфазного расслаивания вырождается в двухфазную область.

Исследование эволюции области трехфазного расслаивания проведено в вычислительном эксперименте на примере модельных и реальных систем [7, 10] с использованием уравнения NRTL и программного комплекса AspenPlus. В системе 2-метил-1,3-бутadiен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода моделируется тип эволюции закрытого типа, как на рис. 1б; в системе  $n$ -гексан ( $n$ -гептан,  $n$ -октан) – циклогексан – фурфурол – вода – тип эволюции открытого типа, как на рис. 1в. Полученные данные подтвердили работоспособность предложенного алгоритма.

Таблица 2. Характеристики итерационных процедур исследования эволюции трехфазного расслаивания в концентрационном тетраэдре

Итерация	Концентрации компонентов				Примечание
	$i$	$j$	$k$	$l$	
0	$x_{0,i}$	$x_{0,j}$	$x_{0,k}$	$x_{0,l}$	Исходный состав тройной смеси
1	$x_{1,i}$	$x_{1,j}$	$x_{1,k}$	$x_{1,l}$	Промежуточные четырехкомпонентные составы
2	$x_{2,i}$	$x_{2,j}$	$x_{2,k}$	$x_{2,l}$	
...	...	...	...	...	
$z-1$	$x_{z-1,i}$	$x_{z-1,j}$	$x_{z-1,k}$	$x_{z-1,l}$	
$z$	$x_{z,i}$	$x_{z,j}$	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	Вырождение треугольника расслаивания в ноду жидкость–жидкость внутри концентрационного тетраэдра ( $\varphi^* = 2$ ) или вырождение в трикритическую точку ( $\varphi^* = 0$ )
	0	$x_{z,j}$	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	
	$x_{z,i}$	0	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	Выход треугольника расслаивания на грань тетраэдра ( $\varphi^* = 3$ )
	$x_{z,i}$	$x_{z,j}$	0	$x_{z,l}$	
	0	0	$x_{z,k}$	$x_{z,l}$	Вырождение треугольника расслаивания в ноду жидкость–жидкость на грани или ребре тетраэдра ( $\varphi^* = 2$ )
	0	$x_{z,j}$	0	$x_{z,l}$	
$x_{z,i}$	0	0	$x_{z,l}$		

### Заключение

Предложены методика и алгоритм исследования эволюции области трехфазного расслаивания в концентрационном тетраэдре. Установлено, что возможны два принципиально разных вида эволюции, приводящих: 1) к формированию закрытой области трехфазного жидкого расслаивания с переходом ее через критическую ноду в двухфазную область; 2) к формированию открытой области равновесия трех жидких фаз, когда она (область) опирается на треугольники расслаивания в различных тройных составляющих тетраэдра.

### Список литературы:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. Серафимов Л.А. // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
3. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // In: Mathematic Methods in Contemporary Chemistry. Amsterdam. The Netherlands: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557–605.
4. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
5. Фролкова А.К., Серафимов Л.А. // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 1. С. 3–14.
6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388–397.
7. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // Теор. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 2. С. 207–214.
8. Адамар Ж. Элементарная геометрия. Ч. 1. Планиметрия. Изд. 4-е. М.: Учпедгиз, 1957. 608 с.
9. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах: дис. ... д-ра хим. наук. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. 306 с.
10. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 5–14.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10632).

### Условные обозначения:

$R$  – размерность фазового симплекса,  $f$  – вариантность системы,  $n$  – число компонентов в системе,  $\varphi^*$  – число жидких фаз,  $X', X'', X'''$  ( $r', r'', r'''$ ) – составы (количества) равновесных жидких фаз,  $X_z^*$  – брутто-состав четырехкомпонентной смеси в  $z$ -ой итерации;  $x_{i(j,k,l),z}$  – концентрация компонента  $i$  ( $j, k, l$ ) в  $z$ -ой итерации.

### References:

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii (Physico-chemical fundamentals of distillation and rectification). L.: Khimiya, 1975. 240 p.
2. Serafimov L.A. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1987. V. 21. № 1. P. 74–85.
3. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // In: Mathematic Methods in Contemporary Chemistry. Amsterdam. The Netherlands: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557–605.
4. Serafimov L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2002. V. 76. № 8. P. 1351–1365.
5. Frolova A.K., Serafimov L.A. // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2007. V. 2. № 1. P. 3–14.
6. Serafimov L.A., Frolova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1998. V. 32. № 4. P. 388–397.
7. Sebyakin A.Yu., Frolova A.K. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 2. P. 207–214.
8. Adamar Zh. Ehlementarnaya geometriya. Ch. 1. Planimetriya (The elementary geometry. Part 1. Planimetry). 4th ed. M.: Uchpedgiz, 1957. 608 p.
9. Sazonov V.P. Termodinamika i topologiya ravnovesij dvukh, trekh i chetyrekh faz v trojnykh i chetvernykh sistemakh (Thermodynamics and topology of equilibrium two, three and four phases in triple and quadruple systems): abstract of the Dr.Sc. dissertation. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 1997. 306 p.
10. Sebyakin A.Yu., Frolova A.K. // Tonkie Khimicheskie Tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 4. P. 5–14.

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГИБРИДНОГО БЕЛКА ЭПО-Fc МЕТОДАМИ  
ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОФОРЕЗА С ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ  
ФОКУСИРОВАНИЕМ (IEF-PAGE) И В ПРИСУТСТВИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА  
(SDS-PAGE)/ЛАУРИЛСАРКОЗИНАТА НАТРИЯ (SAR-PAGE)  
С ЦЕЛЬЮ АНТИДОПИНГОВОГО КОНТРОЛЯ**

**П.В. Постников<sup>1,@</sup>, старший научный сотрудник отдела пептидного допинга и анализа крови, Г.И. Кротов<sup>1</sup>, начальник отдела пептидного допинга и анализа крови, Ю.А. Ефимова<sup>2</sup>, доцент, М.А. Дикунец<sup>1</sup>, директор**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение «Антидопинговый Центр»,  
Москва, 105005 Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: horemxeb-haos@mail.ru

*Статья посвящена разработке подхода по идентификации нового стимулятора кроветворения, гибридного белка ЭПО-Fc, запрещенного Всемирным антидопинговым агентством (ВАДА) для употребления спортсменами и являющегося допингом. Существующие в рутинной практике антидопинговых лабораторий мира методы качественного определения данного вещества с помощью полиакриламидного гель-электрофореза в присутствии додецилсульфата (SDS-PAGE) и лаурилсаркозината (SAR-PAGE) натрия недостаточно специфичны. В статье описана принципиальная возможность идентификации ЭПО-Fc методом изоэлектрического фокусирования в полиакриламидном геле (IEF-PAGE) с градиентом pH 2–6 после удаления Fc-части молекулы посредством ферментативного гидролиза. Показано, что удаление кристаллизуемого фрагмента приводит к уменьшению молекулярной массы всей гибридной молекулы и увеличению ее электрофоретической подвижности, что позволяет специфично детектировать запрещенное вещество существующими методами. В ходе исследования выбран фермент для гидролитического расщепления ЭПО-Fc и подобраны оптимальные условия гидролиза в образцах сыворотки крови.*

**Ключевые слова:** гибридный белок ЭПО-Fc, ферментативный гидролиз, электрофорез, фрагмент ЭПО-шарнир, антидопинговый контроль.

**IDENTIFICATION OF EPO-Fc FUSION PROTEIN BY MEANS OF POLYACRYLAMIDE  
GEL-ELECTROPHORESIS WITH ISOELECTROFOCUSING (IEF-PAGE)  
AND IN PRESENCE OF SODIUM DODECYLSULPHATE (SDS-PAGE)/  
LAUROYLSARCOSINATE (SAR-PAGE) FOR THE PURPOSE OF ANTI-DOPING CONTROL**

**P.V. Postnikov<sup>1,@</sup>, G.I. Krotov<sup>1</sup>, Yu.A. Efimova<sup>2</sup>, M.A. Dikunets<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Federal State Budgetary Institution "Antidoping Centre", Moscow, 105005 Russia

<sup>2</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: horemxeb-haos@mail.ru

*The article is devoted to develop of an approach for the identification of new stimulator of hematopoiesis, EPO-Fc fusion protein, which is banned by the World Anti-doping Agency (WADA) to use by athletes since it has become doping. Existing methods of qualitative determination of this substances in routine practice of antidoping laboratories such as polyacrylamide gel-electrophoresis in presence of sodium dodecylsulphate (SDS-PAGE) or lauroylsarcosinate (SAR-PAGE) are insufficiently specific. The article shows the principal possibility of identification of*

*EPO-Fc fusion protein by means of IEF-PAGE in carrier ampholyte-based gels with a pH range 2–6 after Fc-fragment removal via fermentative hydrolysis. It has been shown that the removing of the crystallizable fragment leads to decrease of molecular weight of whole hybrid molecule and to increase its electrophoretic mobility that allows to detect this banned substances with high specificity by existing methods. During the study the enzyme for hydrolytic cleavage and optimum conditions of hydrolysis of EPO-Fc in serum samples were selected.*

**Keywords:** *EPO-Fc fusion protein, fermentative hydrolysis, electrophoresis, EPO-hinge fragment, antidoping control.*

### Введение

В последнее время все больше возрастает интерес к изучению гибридных белков ЭПО-Fc, новых стимуляторов кроветворения, как к потенциальным средствам для лечения людей, страдающих хронической почечной недостаточностью и различными формами анемий. Эти соединения обладают рядом улучшенных фармакокинетических и фармакодинамических свойств по сравнению с другими известными эритропоэз-стимулирующими агентами (ЭСА). В настоящее время они выпускаются рядом биотехнологических компаний только для исследовательских целей, однако доступны на «черном» рынке. Ввиду этого данные препараты могут употребляться спортсменами наряду с другими видами эритропоэтинов (ЭПО) в видах спорта на выносливость, для увеличения продукции эритроцитов и, как следствие, повышения кислородной емкости крови.

Гибридные белки ЭПО-Fc состоят из одной или двух молекул гормона ЭПО, конъюгированных с димерной Fc-частью человеческого IgG1, IgG2 или IgG4, включающей шарнирную область, СН2- и СН3-домены [1–3]. Их молекулярная масса составляет от 110 до 130 кДа [2], что превышает предел почечной фильтрации, поэтому сыворотка крови является предпочтительной матрицей для их детекции. ЭПО и Fc-часть могут быть соединены напрямую либо посредством гибкого пептидного линкера [4]. Полная аминокислотная последовательность таких белков является собственностью биотехнологических фирм-производителей и до конца неизвестна.

Применение белков ЭПО-Fc в спорте строго регламентируется Запрещенным списком ВАДА, в который они внесены с 2012 года в соответствии со статьей S2 «Пептидные гормоны, факторы роста, подобные им субстанции и миметики» [5]. В современном допинг-контроле для их определения в образцах сыворотки крови используются качественные методы анализа, такие как полиакриламидный гель-электрофорез в присутствии додецилсульфата натрия (SDS-PAGE) и лаурилсаркозината натрия (SAR-PAGE) [6–9]. Однако данные методы недостаточно специфичны, так как сыворотка является сложной матрицей и содержит большое количество белков со сходной с ЭПО-Fc молекулярной массой, что может приводить к появлению дополнительных

белковых полос в зоне детекции гибридного белка за счет неспецифического взаимодействия с антителами, используемыми в анализе. Для определения некоторых стимуляторов кроветворения, Дарбэпоэтина или Мирцера, используется метод IEF-PAGE (изоэлектрическое фокусирование в полиакриламидном геле) с градиентом pH 2–6 [6, 9], так как эти препараты имеют уникальные изоэлектрические профили, отличные от эндогенного ЭПО. Однако данный метод неприменим для детекции ЭПО-Fc из-за плохого разделения последнего на отдельные изоформы [10].

Настоящая работа посвящена оценке влияния ферментативного удаления Fc-части на электрофоретические характеристики ЭПО-Fc и является продолжением исследований, проведенных ранее [11]. Из наиболее часто используемых ферментов для фрагментации антител была отобрана IdeS-протеаза, специфичная к IgG человека. IdeS расщепляет аминокислотную последовательность после остатка Gly236 шарнирной области IgG всех подклассов. Показано, что удаление Fc-части может улучшить разделение ЭПО-Fc на дискретные изоформы методом IEF-PAGE с градиентом pH 2–6 и увеличить специфичность детекции существующими методами SDS/SAR-PAGE.

### Экспериментальная часть

#### Материалы

Все растворы и буферы готовили с использованием деионизированной воды. 30% раствор акриламида/бис, метиловый красный, морфолин-4-пропансульфоновая кислота (МОПС), феноловый красный, трис(гидроксиметил)аминометан гидрохлорид (Трис гидрохлорид), ЭДТА (кислота), D,L-дителиотреитол (ДТТ), сахараза, 85% ортофосфорная кислота, керосин, бычий сывороточный альбумин (БСА), N-лаурилсаркозинат натрия (саркозил) и человеческая нулевая сыворотка были приобретены у Sigma-Aldrich (США).

Мочевина, подложки GelBond для полиакриламидного геля, зажимы, рамки и стекла для заливки геля (125×260×1.0 мм), трис(гидроксиметил)аминометан (Трис основание), глицин, электродные стрипы, бумага для блоттинга (IEF), додецилсульфат натрия (SDS), персульфат аммония, электродная бумага, система для проведения электрофореза (Multiphor II) и источник тока к ней (EPS 3500 XL) закуплены у фирмы GE Healthcare (Швеция).

N,N,N',N'-Тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД), 12% Bis-Tris предзалитые гели (18 лунок), Criterion® ячейка для электрофореза, бумага для блоттинга экстра (формат Criterion, 86×135 мм), реагент CoomassieBio-SafeR-250 для окрашивания белков, ХТ буфер образца, ХТ редуцирующий агент, ХТ MOPS буфер для электрофореза, устройство для полусухого переноса белков (TransBlot SD), источник тока (PowerPac HC) для всех Вестерн блотов, обезжиренное сухое молоко (ОМ), Precision Plus Protein™ Dual Color предокрашенные стандарты молекулярных масс и система гель-документирования ChemiDoc MP для получения изображений были заказаны у Bio-Rad (США).

Оборудование для ультрафильтрации (Amicon Ultra-0.5, предел значений молекулярной массы 30 кДа), HPF Millex-HV фильтрующие элементы, шприцы полипропиленовые (20 мл), поливинилидендифторидные (PVDF) мембраны для Вестерн блоттинга Immobilon-P и Durapore, Immobilon™ Western Chemiluminescent HRP субстрат, пластиковые шприцы (50 мл) и вакуумный насос были приобретены у корпорации Millipore (США).

Система QIAvac Plus 24 System приобретена у фирмы Qiagen (Германия).

Моноклональные антитела приобретены у R&DSYSTEMS (анти-ЭПО, клон АЕ7А5; США). Биотинилированные козы антимышинные антитела (Н+L), стрептавидин конъюгированный с пероксидазой хрена, стабилизатор пероксидазного конъюгата, 10% раствор Tween-80, Super Signal® West Femto Maximum sensitivity хемилюминесцентный субстрат, NanoDrop 2000cUV-Vis спектрофотометр получены от компании ThermoScientific/Pierce (США).

IdeS-протеаза (5000 Ед.) приобретена у корпорации Promega (США). Папаин получен от компании Ferak (Германия). Амфолиты для изоэлектрического фокусирования в полиакриламидном геле (Servalyt 2–4, 4–6, и 6–8) и пепсин (30 Ед./мг) приобретен у компании Serva (Германия).

Ледяная уксусная кислота и метанол закуплены у Merck (Германия). Метабисульфит натрия приобретен у Acros Organics (Бельгия). Безводный глицерин у Appli Chem GmbH (Германия). Набор для иммуноаффинной очистки на основе анти-ЭПО антител закуплен у МАПА Diagnostics (Швеция). Таблетки для приготовления фосфатного буферного раствора (ФБ) были заказаны у Amresco (США).

Стандарт человеческого эндогенного эритропоэтина (международный эталонный препарат) получен из Национального Института биологических стандартов и контролей (NIBSC, Великобритания). Рекомбинантный человеческий эритропоэтин (BRP-EPO, batch 3.3) приобретен в Европейском директорате по качеству лекарственных препаратов (Council of Europe, Франция). В работе использова-

ны препараты рекомбинантного ЭПО (рЭПО) дарбэпоэтин-альфа (NESP, Аранесп™) и Мирцера™ (CERA) фармацевтических компаний Amgen (США) и Хоффманн-Ля Рош (Швейцария), соответственно.

Рекомбинантные человеческие ЭПО-альфа/Fc гибридные белки приобретены у фармацевтических компаний Gen Script (США) и Cell Science Technology (США).

## Методы

### Формирование полиакриламидного геля для IEF-PAGE

Для приготовления геля к навескам мочевины 14.71 г и сахарозы 1.75 г добавляли 1.9 мл амфолита Servalyt 2–4, 1.9 мл амфолита Servalyt 4–6, 6.32 мл 30% раствора акриламида/бис, 14.17 мл деионизированной воды и перемешивали в стакане под вакуумом в течение 15 мин. Затем к смеси приливали 31 мкл ТЕМЕД и 310 мкл 10% раствора персульфата аммония и немедленно заливали в предварительно собранную рамку, как было описано ранее [12].

### IEF-PAGE ЭПО-Fc до и после ферментативного гидролиза

В качестве анолида и католида для нанесения на электродные стрипы использовали 0.5 М ортофосфорную кислоту и 2% раствор (w/v) амфолита Servalyt 6–8, соответственно. Для контакта между гелем и охлаждающей платформой ячейки Multiphor II применяли керосин. Для сравнения изоэлектрического профиля до и после гидролиза ЭПО-Fc IdeS-протеазой с профилями иных препаратов рекомбинантного ЭПО 1 мкг препарата гибридного белка инкубировали с IdeS в 50 мкл 0.1% раствора БСА/ФБ в течение 1 ч (37°C, 450 rpm) в термомиксере Eppendorf Comfort (Германия) в соотношении протеаза/белок, рекомендованном производителем [13]. Далее образец разбавляли тем же раствором до концентрации 0.1 нг/мкл (1 мкг негидролизованного препарата также доводили до концентрации 0.1 нг/мкл), отбирали в пробирки объемом 0.5 мл по 12 мкл, добавляли 10% раствор детергента Tween-80 по 1.2 мкл и наносили в лунки полиакриламидного геля рядом с образцами других препаратов рЭПО, используемых в качестве положительных контролей (0.2 нг на трек в 0.1% БСА/ФБ) и эндогенного ЭПО. После стадии префокусирования при постоянном напряжении (250 В, 30 мин, 8°C, расстояние между электродами: 10 см) гель подвергали изоэлектрическому фокусированию при 8°C, постоянной мощности электрического тока 25 Вт по достижении значения суммарных 3600 вольт-часов (3–3.5 ч). Во все образцы препаратов рЭПО также добавляли 10% раствор Tween-80 в отношении 1:10. Для приготовления всех разведений препаратов использовали 0.1% раствор БСА/ФБ. После изоэлектрического фокусирования белки переносили на PVDF-мембрану Immobilon-P.

**SDS-PAGE и SAR-PAGE ЭПО-Fc до и после ферментативного гидролиза**

Электрофорез в присутствии додецилсульфата и лаурилсаркозината натрия проводили, как было описано в [14, 15], с небольшими изменениями. Для определения электрофоретической подвижности и молекулярной массы ЭПО-Fc, гидролизованного IdeS-протеазой, 1 мкг препарата вносили в 50 мкл фосфатного буферного раствора в соотношении, рекомендованном производителем [13], и инкубировали в течение 1 ч (37°C, 450 rpm). Далее образец разбавляли деионизированной водой до концентрации 0.1 нг/мкл и наносили на гель (0.4 нг на лунку) вместе с другими препаратами рЭПО (0.2 нг на лунку, приготовлены на деионизированной воде). В образцы вносили 4-кратный буферный раствор образца [14] до получения 1-кратного (в случае анализа методом SAR-PAGE) или готового ХТ-буферного раствора образца (в случае SDS-PAGE) и нагревали в редуцирующих условиях (95°C, 5 мин, 450 rpm, 100 mM ДТТ в случае SAR-PAGE и ХТ-редуцирующий агент в случае SDS-PAGE) в пробирках типа эппендорф объемом 0.5 мл [14, 15]. Буферные растворы для электрофореза готовили на основе МОПС (SAR-PAGE: 50 mM МОПС, 50 mM Трис основание, 0.1% саркозил и 1 mM ЭДТА; SDS-PAGE: готовый 20-кратный коммерческий ХТ MOPS буферный раствор). В качестве антиоксиданта в католид добавляли раствор метабисульфита натрия в воде до конечной концентрации 5 mM (метод SAR-PAGE). Гель-электрофорез проводили с использованием электрофоретической ячейки Criterion™ и источника тока PowerPac (Bio-Rad, США) при постоянной величине напряжения (200 В) в течение 50 и 55 мин для анализа SAR-PAGE и SDS-PAGE, соответственно. Во всех экспериментах использовали готовые предзалитые 12% Bis-Tris полиакриламидные гели.

**Двойной Вестерн-блоттинг и визуализация**

После электрофореза в присутствии додецилсульфата и лаурилсаркозината гель уравнивали буферным раствором Бьеррума (инкубировали 3×10 мин) на шейкере ProMax 1020 с нагреваемым блоком Incubator 1000 (Heidolph, Германия) [16]. После анализа методом IEF-PAGE для этих целей использовали модифицированный Товбин буферный раствор (50 mM Трис-глициновый буферный раствор, pH 8.3, без метанола), в котором гель выдерживали не менее 3 мин, мембраны, отрезанные по размеру геля, и бумагу для блоттинга вымачивали в 25 mM Трис-глициновом буферном растворе, pH 8.3, без метанола. Далее белки переносили на PVDF-мембрану Immobilon-P при постоянной силе тока (1 mA/cm<sup>2</sup>, в течение 1 ч в случае SDS/SAR-PAGE и 30 мин – IEF-PAGE). Один блок бумаги Criterion для блоттинга и 4 слоя тонкой электродной бумаги помещали с каждой стороны «сэндвича» – Immobilon-P/Durapore/

гель. После электропереноса мембрану Immobilon-P (блот-I) инкубировали в 5 mM растворе ДТТ в ФБ (37°C, 60 мин). Затем блот в течение 1 ч блокировали в 5% растворе ОМ/ФБ, инкубировали в 1% растворе ОМ/ФБ, содержащем анти-ЭПО мышинные антитела (R&D Systems, клон АЕ7А5, титр 1:1000 (v/v), 37°C, 1 ч), промывали в ФБ (3×1 мин, 3×10 мин) и проводили электроперенос связавшихся анти-ЭПО мышинных антител на другую PVDF-мембрану (блот-II) в кислых условиях (0.8 mA/cm<sup>2</sup>, 10 мин) так, как описывала Lasne с соавт. [17]. Далее блот-II промывали в ФБ (3×1 мин), блокировали 1 ч в 5% растворе ОМ/ФБ, инкубировали в 1% растворе ОМ/ФБ, содержащем козы биотинилированные анти-мышинные антитела (титр 1:12500 (v/v), 2-8°C, в течение ночи), промывали в ФБ (3×1 мин, 3×10 мин) и инкубировали в 1% растворе ОМ/ФБ, содержащем стрептавидиновый конъюгат пероксидазы хрена (титр 1:256 (v/v), 1 ч, 37°C). В заключение, мембрану промывали в ФБ (3×1 мин, 3×10 мин) и в течение 5 мин инкубировали в хемиллюминесцентном субстрате (Super Signal® West Femto Thermo Scientific и Immobilon™ Western Chemiluminescent HRP substrate для методов SDS/SAR-PAGE и IEF-PAGE, соответственно). Для визуализации и регистрации хемиллюминесцентного сигнала использовали систему гель-документирования ChemiDoc MP (Bio-Rad, США).

**Подбор оптимального фермента для удаления Fc-части**

С целью выбора наиболее специфичного фермента для гидролиза гибридного белка проводили SDS-PAGE с последующим окрашиванием раствором Кумасси R-250. Для приготовления 4 модельных образцов в 7 мкл 50 mM Трис-HCl буферного раствора вносили по 3 мкл сток-раствора ЭПО-Fc (3 мкг), в три из которых добавляли IdeS-протеазу (в соотношении, рекомендованном производителем), папаин (5 Ед.) и пепсин (5 Ед.). В образец с пепсином добавляли 1 мкл ледяной уксусной кислоты, т. к. фермент активен только в кислой среде. Отдельно готовили образцы IdeS-протеазы, папаина и пепсина, для этого в 9 мкл 50 mM Трис-HCl буферного раствора вносили 20 Ед. IdeS, 10 Ед. папаина и 10 Ед. пепсина. Далее в каждый из образцов добавляли 4-кратный ХТ-буферный раствор образца до получения 1-кратного и нагревали при восстанавливающих условиях (95°C, 5 мин, 450 rpm, ХТ-редуцирующий агент до получения 1-кратного раствора). Все образцы вносили в лунки предзалитого 12% геля Bis-Tris вместе с образцами предокрашенных стандартов молекулярных масс (7 мкл на лунку геля). В качестве электродного буферного раствора для SDS-PAGE использовали готовый 20×ХТ MOPS буферный раствор (разбавляли до 1-кратного). Процесс электрофореза проводили при постоянном напряжении (200 В) в течение 55 мин.

Затем гель промывали 3×5 мин деионизированной водой и инкубировали в растворе Кумасси R-250 в течение 45 мин. Далее гель отмывали 5×10 мин деионизированной водой и визуализировали окрашенные белковые полосы при помощи гель-документирующей системы ChemiDoc MP (Bio-Rad, США).

#### Подбор оптимальных условий гидролиза ЭПО-Fc в образцах сыворотки крови

Ввиду того, что сыворотка крови содержит эндогенные иммуноглобулины, являющиеся объектом гидролиза IdeS-протеазы, которые могут конкурировать с ЭПО-Fc и снижать эффективность реакции, требуется добавлять протеазу в избытке и измерять концентрацию общего белка в образце после стадии иммуноочистки. Для определения оптимального соотношения IdeS/общий белок, в 500 мкл образцов сыворотки крови (9 образцов) вносили 0.3 нг препарата ЭПО-Fc и проводили иммуноаффинную очистку при помощи наборов EPO Purification Detection kit фирмы MAPIA Diagnostics (Швеция) и вакуумной системы QIAvac 24 (Германия) [18, 19]. Для элюции использовали буфер, прилагающийся к набору. После образцы нейтрализовывали буфером А, подвергали концентрированию при помощи устройств Amicon 0.5 Ultra (20 мин, 20000 g) и измеряли общее количество белка в элюате посредством микрообъемного спектрофотометра NanoDrop 2000 в режиме Protein A280 при поглощении света с длиной волны 280 нм (УФ-область). После добавляли IdeS-протеазу из расчета 1, 2.5 и 5 Ед. на 1 мкг общего белка и инкубировали в термомиксере (37°C, 450 rpm) в течение 30, 60 и 120 мин. Затем элюаты анализировали методом SAR-PAGE с последующим двойным Вестерн-блоттингом и хемилюминесцентной детекцией, как описано выше.

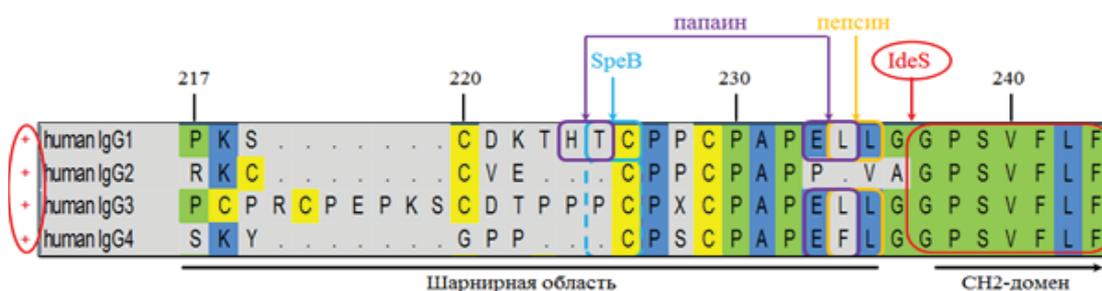
## Результаты и их обсуждение

### Выбор фермента для гидролиза ЭПО-Fc

В настоящее время в научной практике для фрагментации антител и получения стабильных F(ab')<sub>2</sub>- и Fc-фрагментов наиболее часто используются стрептококковый пирогенный эндотоксин В (SpeB-протеиназа) [20–22], папаин [23], пепсин [24] и IdeS-протеаза [25–28]. Далее подробнее остановимся на возможностях каждого из вышеприведенных ферментов.

Цистеиновая протеиназа стрептококков серологической группы В (SpeB) – возбудителей различных инфекций кожи, мягких тканей и слизистых оболочек человека – была первой протеиназой, использованной для гидролиза моноклональных антител [29] и применяется для протеолитического расщепления тяжелых цепей IgG на F(ab')<sub>2</sub>- и Fc-фрагменты [20, 21]. Ранее считалось, что SpeB расщепляет IgG между аминокислотными остатками Gly236–Gly237 шарнирной области, распознавая специфический мотив 237GPSVFLFP244 [20, 21], однако в более поздних работах [22] доказано, что SpeB гидролизует связь между аминокислотными остатками Thr225–Cys226 и только подкласса IgG1 (рис. 1, синяя рамка), что приводит к образованию двух Fab- и Fc-фрагмента. Помимо этого, не известен сайт расщепления для IgG2 и IgG3, а IgG4 вовсе не гидролизуются. SpeB расщепляет иммуноглобулины всех остальных классов IgM, IgA, IgD, IgE [20, 25] и некоторые белки – витронектин, фибрин, фибриноген и др. [20]. Таким образом, SpeB не обладает строгой специфичностью к IgG и не может использоваться для расщепления ЭПО-Fc, в структуру которого входит Fc-часть IgG2 или IgG4.

Другими протеолитическими ферментами, широко используемыми для структурного анализа антител, являются пепсин и папаин [23, 30]. Пепсин эффективно



**Рис. 1.** Аминокислотный состав шарнирных областей IgG человека различных подклассов и сайты расщепления SpeB, пепсина, папаина и IdeS. Красной рамкой выделен сайт распознавания IdeS-протеазы, имеющийся у всех подклассов человеческого IgG. Синей рамкой отмечен разрыв пептидной связи между аминокислотными остатками при гидролизе SpeB, желтой – при гидролизе пепсином, фиолетовой – папаином.

гидролизует пептидные связи между гидрофобными и ароматическими аминокислотами Phe, Trp, Leu, реже Met, Glu и обладает широкой специфичностью.

Пепсин расщепляет пептидные связи в положениях Phe234–Leu235 и Leu234–Leu235 молекул IgG1 и IgG4 [30], но не IgG2 с заменами аминокислот в тех же поло-

жениях Val234 и Ala235 (рис. 1, желтая рамка). Пепсин активен в кислых условиях и чувствителен к изменению pH среды. Папаин действует на пептидные связи между Gly233 и Leu234, а также аминокислотами, проявляющими основные свойства. По данным нескольких работ [23, 30], фермент расщепляет IgG по двум сайтам –

вначале между His224–Thr225, приводя к образованию двух Fab и Fc-фрагмента, затем в положениях Glu233–Leu234 (рис. 1, фиолетовая рамка). Исследования проводили только в отношении мышинных антител [31] и IgG1 человека [23, 30], кроме того, данные сайты гидролиза не являются единственными, и с увеличением времени гидролитического воздействия расщепление может происходить по другим участкам. Установлено, что IgG1 расщепляется по двум сайтам, IgG3 и IgG4 только по сайту Glu233–Leu234, а гидролиз IgG2 проходит крайне неэффективно [32]. Также следует контролировать и оптимизировать условия гидролиза для каждого подкласса IgG в отдельности для обеспечения высокого выхода продуктов реакции. Пепсин и папаин в зависимости от длительности гидролитического воздействия дают различные продукты реакции и могут расщеплять ЭПО-Fc на пептиды с низкой мо-

лекулярной массой. Несмотря на некоторые положительные стороны использования данных ферментов, такие как доступность и низкая цена, они не обладают требуемой избирательностью и специфичностью, расщепляют многие иные белки сыворотки крови. Принимая во внимание то, что структура гибридного белка может содержать Fc-части разных подклассов IgG, данные ферменты не могут использоваться для гидролиза ЭПО-Fc.

Цистеиновая протеаза IdeS, выделенная из *Streptococcus pyogenes*, обладает строгой специфичностью к IgG человека [25, 27]. Она избирательно расщепляет молекулы всех подклассов IgG на стабильные F(ab')<sub>2</sub>- и Fc-фрагменты, распознавая в структуре гибридного белка специфический мотив 237GPSVFLFP244 шарнирной области (рис. 1, красная рамка). Схематично процесс гидролиза показан на рис. 2.

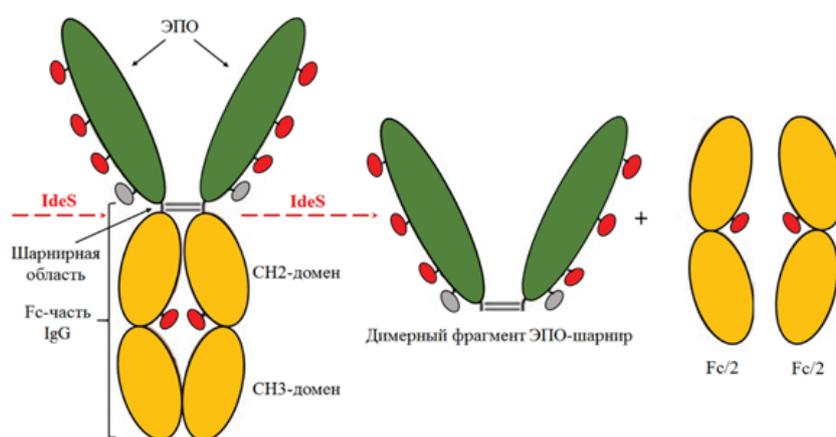


Рис. 2. Схема гидролиза ЭПО-Fc IdeS-протеазой.

В отличие от вышеупомянутых ферментов, IdeS-протеаза имеет несколько несомненных преимуществ: она не проявляет активность в отношении иммуноглобулинов других классов (IgM, IgA, IgD, IgE), как SpeB, дает высокий выход продуктов реакции ( $\geq 95\%$ ) за короткий промежуток времени, пик активности проявляет в средах с нейтральным pH и имеет простой протокол гидролиза. Помимо этого, IdeS-протеаза уже на протяжении нескольких лет успешно используется для фрагментации как IgG [28, 33, 34], так и Fc-гибридных белков [35, 36].

Для выбора оптимального фермента проводили SDS-PAGE образцов ЭПО-Fc, гидролизованного IdeS-протеазой, папаином и пепсином, с последующим окрашиванием реагентом Кумасси R-250. Результаты приведены на рис. 3.

При гидролизе гибридного белка IdeS-протеазой ЭПО-Fc специфично расщепляется на две мономерных Fc-части, с молекулярной массой около 27 кДа (рис. 3, линия 6, нижняя полоса выделена овалом), и фрагмент ЭПО, объединенный с шарнирной областью IgG, с молекулярной массой 36-37 кДа (рис. 3, линия 6, верхняя полоса выделена овалом).

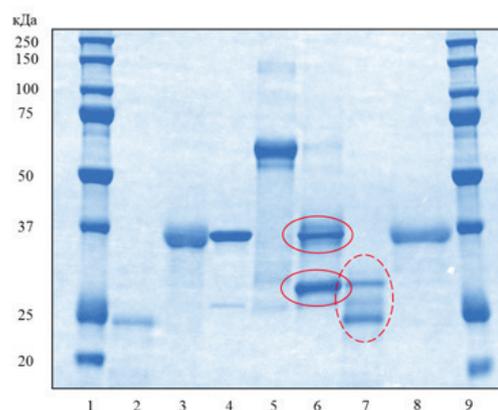


Рис. 3. Электрофореграмма SDS-PAGE геля с образцами ЭПО-Fc, гидролизованного IdeS, папаином и пепсином, окрашенного раствором Кумасси R-250 (в денатурирующих условиях): 1, 9 – предокрашенные стандарты молекулярных масс; 2 – папаин; 3 – пепсин; 4 – IdeS-протеаза; 5 – чистый препарат ЭПО-Fc; 6 – ЭПО-Fc, гидролизованный IdeS-протеазой; 7 – ЭПО-Fc, гидролизованный папаином; 8 – ЭПО-Fc, гидролизованный пепсином.

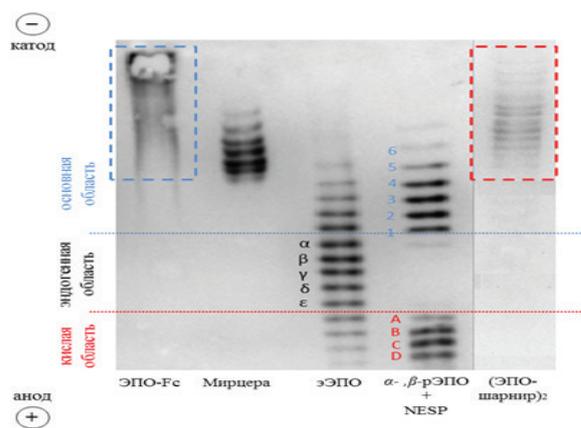
Папаин расщепляет ЭПО-Fc менее специфично (линия 7). Видна белковая полоса меньшей интенсивности, соответствующая Fc-части IgG, и белковая полоса с молекулярной массой около 25 кДа (пунктир), явно несоответствующая фрагменту, содержащему ЭПО и часть IgG. Пепсин, по сравнению с двумя вышеприведенными ферментами, и вовсе не обладает четкой специфичностью и, по всей видимости, расщепляет ЭПО-Fc на пептиды с низкими молекулярными массами. Никаких белковых полос в образце, содержащем смесь гибридного белка и фермента, кроме самого пепсина не детектировалось.

Основываясь на перечисленных выше аргументах и выводах, для гидролиза ЭПО-Fc была выбрана IdeS-протеаза.

#### Характеризация электрофоретических свойств ЭПО-Fc до и после гидролиза методами SDS/SAR/IEF-PAGE

В соответствии с инструкцией производителя [13], для гидролиза ЭПО-Fc к раствору, содержащему гибридный белок, добавляли протеазу в соотношении 1:1 и инкубировали в фосфатном буфере (1 ч, 37°C). После изоэлектрического фокусирования продуктов гидролиза в полиакриламидном геле с диапазоном pH 2–6, последующим двойным Вестерн-блоттингом и хемиллюминесцентной детекцией визуализировался уникальный изоэлектрический профиль димерного фрагмента (ЭПО-шарнир)<sub>2</sub>, отличающийся от всех известных аналогов ЭПО (рис. 4). Изопрофиль каждого индивидуального препарата рЭПО определяется суммарным зарядом молекулы и, как правило, является уникальным, что используется в современном допинг-контроле для анализа неизвестных образцов мочи и сыворотки крови на наличие эритропоэтинов рекомбинантной природы.

На рис. 4 представлен результат анализа методом IEF-PAGE препаратов ЭСА, используемых в качестве положительных стандартов, и эндогенного человеческого эритропоэтина (эЭПО), слева направо: изопродилы ЭПО-Fc, Мирцера, эндогенного ЭПО, биологического эталонного препарата  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО (BRP, Biological Reference Preparation, эквимольная смесь эпоэтина- $\alpha$  и - $\beta$ , 4 трек, верхние 6 полос) и Аранесп (NESP, 4 трек, 4 полосы снизу) и ЭПО-Fc после IdeS-гидролиза. Изопродилы  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО, Мирцера и продукта IdeS-гидролиза ЭПО-Fc димерного фрагмента (ЭПО-шарнир)<sub>2</sub> определяется в основной области полиакриламидного геля. Изоэлектрический профиль препарата рЭПО Аранесп при изоэлектрофокусировании определяется в кислой области геля. Основная и кислая области геля разделяются согласно позициям первой интенсивной белковой полосы  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО и наиболее интенсивной белковой полосы препарата Аранесп. Эндогенная область находится между этими областями.



**Рис. 4.** Изоэлектрические профили различных ЭСА (слева направо): ЭПО-Fc (выделен синим пунктиром, левый верхний угол), Мирцера, эндогенного ЭПО, смеси  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО + Аранесп и ЭПО-Fc, обработанного IdeS-протеазой (димерный фрагмент (ЭПО-шарнир)<sub>2</sub>, профиль гликоформ выделен красным пунктиром, правый верхний угол).

В соответствии с компьютерной программой для аннотирования и оценки изоэлектрических профилей GAsero [37], используемой при обработке результатов, гликоформы, детектируемые в основной области геля, должны обозначаться арабскими цифрами, кислой области – заглавными буквами латинского алфавита. Изоформы профиля ЭПО эндогенной области обозначаются буквами греческого алфавита.

Изопрофиль димерного фрагмента ЭПО, конъюгированного с шарнирной областью IgG, существенно отличается как характером распределения гликоформ, так и их количеством, относительно других ЭСА. Он состоит из 10-12 дискретных гликоформ, наиболее интенсивные из которых детектируются в области между изопродиллами  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО и Мирцера. Установлено, что расстояние между гликоформами изопродила димерного фрагмента (ЭПО-шарнир)<sub>2</sub> меньше, чем между таковыми Мирцера.

Также образцы ЭПО-Fc до и после IdeS-гидролиза были проанализированы методами SDS/SAR-PAGE. Данные методы не обладают достаточной специфичностью для определения ЭПО-Fc. Дело в том, что сыворотка крови содержит большое количество белков, имеющих молекулярную массу, сходную с таковой у мономера ЭПО-Fc, которые могут уменьшать селективность определения (рис. 5). Это происходит, например, за счет неспецифического связывания вторичных антител с альбуминами или тяжелыми цепями антител и проявляется в виде дополнительных белковых полос, визуализируемых в зоне детекции ЭПО-Fc. При повторном анализе таких «подозрительных» образцов присутствие в них гибридного белка не подтверждается.

После IdeS-гидролиза Fc-гибрида с последующим анализом методами SAR-PAGE (рис. 6а) и SDS-PAGE (рис. 6б) отмечалось уменьшение молекулярной массы целой молекулы и регистрировалась белковая полоса не димерного (ЭПО-шарнир)<sub>2</sub>, а мономерного фрагмента ЭПО-шарнир, так как электрофорез проводили в денатурирующих условиях [11]. После удаления Fc-фрагмента, электрофоретическая подвижность молекулы гибридного белка увеличивалась, и белковая полоса ЭПО-Fc-мономера определялась в области между полосами  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО и NESP (рис. 6, внизу, красная рам-

ка) с меньшим содержанием сывороточных белков, что позволит специфично дифференцировать гибридный белок от иных белков со сходной молекулярной массой, которые могут взаимодействовать со вторичными антителами в процессе анализа. Итак, мы показали, что IdeS-гидролиз может использоваться для детекции ЭПО-Fc существующими методами SDS/SAR-PAGE, рекомендованными ВАДА. Изменение положения белковой полосы вследствие гидролиза позволит специфично отличать гибридный белок от полос других белков биологических жидкостей человека.

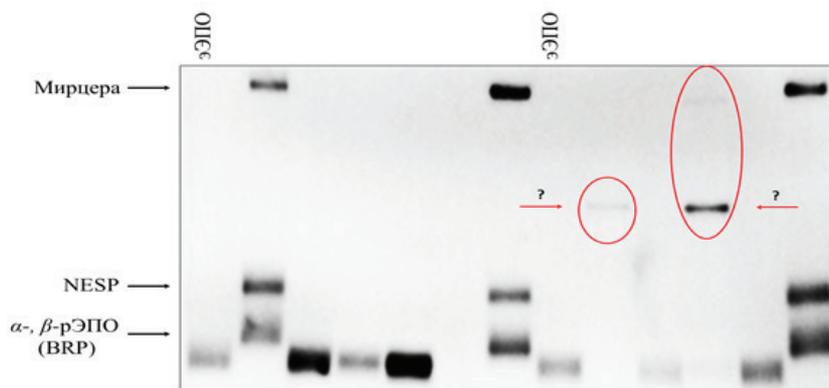


Рис. 5. Результаты SAR-PAGE реальных образцов сыворотки крови спортсменов. Овалами выделены полосы посторонних белков.

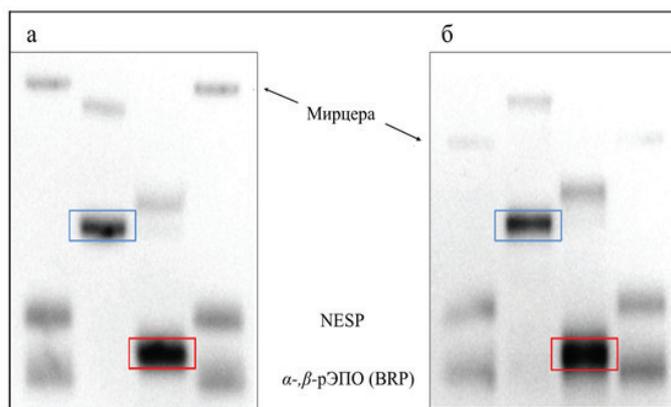


Рис. 6. Исследование электрофоретической подвижности ЭПО-Fc-мономера до (вверху, в синей рамке) и после (внизу, в красной рамке, фрагмент ЭПО-шарнир) IdeS-гидролиза ЭПО-Fc относительно положения белковых полос  $\alpha$ -,  $\beta$ -рЭПО, NESP и Мирцера [11].

Определение оптимальных условий гидролиза ЭПО-Fc, выделенного из образцов сыворотки крови

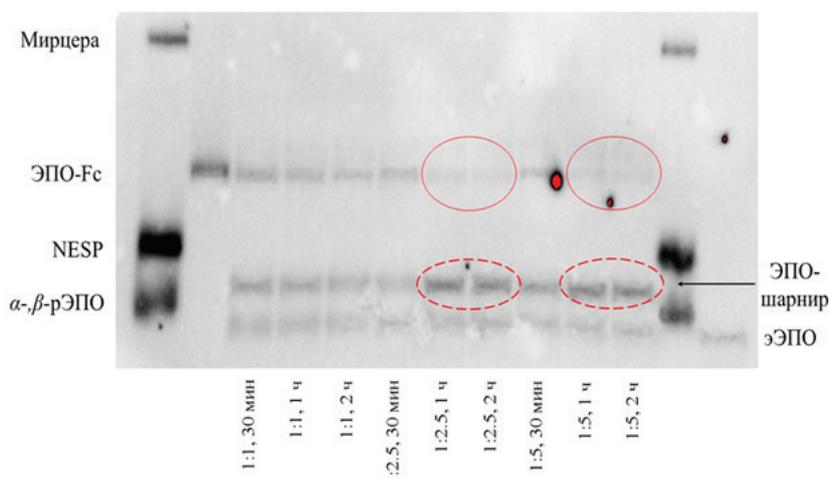
Возможность использования иммуноаффинных колонок фирмы МАПА для выделения ЭПО-Fc уже изучалась ранее [10]. В настоящее время это единственный широко используемый в рутинной практике антидопинговых лабораторий мира подход для выделения аналогов ЭПО из образцов сыворотки крови. Колонки имеют высокую степень извлечения, и пробоподготовка не занимает много времени [19].

Исходя из информации, предоставленной производителем, 1 Ед. протеазы достаточно для гидролиза 1 мкг

IgG [13]. Учитывая то, что сыворотка крови содержит эндогенные иммуноглобулины, которые могут оставаться в элюате после стадии иммуноочистки и конкурировать в процессе гидролиза с ЭПО-Fc, снижая его эффективность, решено добавлять большее количество IdeS. Для определения оптимального соотношения IdeS/общий белок готовили 9 образцов сыворотки объемом 500 мкл, содержащие 0.3 нг ЭПО-Fc, и подвергали пробоподготовке с использованием иммуноаффинных колонок из набора EPO Purification kit фирмы МАПА Diagnostics (Швеция) в соответствии с инструкцией. Далее в элюатах измеряли концентрацию общего белка при помо-

щи спектрофотометра Nanodrop 2000 (ThermoScientific, Германия), вносили 1, 2.5 и 5 Ед. IdeS-протеазы на 1 мкг общего белка и инкубировали в течение 30 мин, 1 и 2 ч

при температуре 37°C, как рекомендовано производителем [13]. Влияние температуры на гидролиз не изучалось. Результаты приведены на рис. 7.



**Рис. 7.** Подбор оптимального соотношения IdeS/общий белок для гидролиза ЭПО-Fc, выделенного из образцов сыворотки.

Обнаружено, что гидролиз проходил полностью в образцах с соотношением общий белок/IdeS 1:2.5 и временем инкубации 1 ч и более, а также в образцах с соотношением 1:5 и тем же временем инкубации – 1 ч и более. В образцах с данными соотношениями белковая полоса мономера ЭПО-Fc практически не детектировалась (рис. 7, отмечено красным овалом, вверху) и выход продукта гидролиза – фрагмента ЭПО-шарнир был выше (детектируется белковая полоса большей интенсивности, выделено красным пунктиром, внизу). Для образца с соотношением общий белок/протеаза 1:2.5 и временем инкубации 30 мин данного времени, по-видимому, оказалось недостаточно для полного гидролиза гибридного белка. Для гидролиза образцов с соотношением 1:1 требуется более 2 часов для полного удаления Fc-части. В итоге, в качестве оптимальных условий гидролиза ЭПО-Fc после стадии иммуноочистки образцов сыворотки выбрано соотношение общий белок/IdeS 1:2.5 при времени инкубации 1 ч.

### Выводы

В ходе проведенного исследования подобран оптимальный фермент, позволяющий специфично и эффективно удалять Fc-часть молекулы гибридного белка.

Установлено, что продукт IdeS-гидролиза ЭПО-

Fc – димерный фрагмент ЭПО, конъюгированный с шарнирной областью IgG человека – (ЭПО-шарнир)<sub>2</sub>, обладает уникальным изоэлектрическим профилем при анализе методом IEF-PAGE, не сопоставимым ни с одним из изопротилей известных ЭСА и эндогенного ЭПО, что может использоваться в современном допинг-контроле для его идентификации.

При анализе гидролизованного ЭПО-Fc существующими методами SDS/SAR-PAGE показано, что молекула гибридного белка теряет часть молекулярной массы, вследствие чего белковая полоса продукта гидролиза, фрагмента ЭПО-шарнир, смещается в область между белковыми полосами препаратов α-, β-рЭПО и Аранесп и ее положение также является уникальным, что может быть использовано в качестве дополнительного доказательства присутствия Fc-гибридов в образцах сыворотки крови.

Также в результате проведенной работы подобраны оптимальные условия гидролиза гибридного белка в образцах сыворотки крови после стадии иммуноаффинной очистки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства спорта Российской Федерации в рамках государственного контракта № 295 от 21.06.2016 г. «Разработка методики определения стимулятора эритропоэза следующего поколения ЭПО-Fc в крови».*

### Список литературы:

1. Bitonti A.J., Dumont J.A., Low S.C., Peters R.T., Kropp K.E., Palombella V. J., Stattel J. M., Lu Y., Tan C.A., Song J.J., Garcia A.M., Simister N.E., Spiekermann G.M., Lencer W.I., Blumberg R.S. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. Is. 26. P. 9763–9768.

### References:

1. Bitonti A.J., Dumont J.A., Low S.C., Peters R.T., Kropp K.E., Palombella V. J., Stattel J. M., Lu Y., Tan C.A., Song J.J., Garcia A.M., Simister N.E., Spiekermann G.M., Lencer W.I., Blumberg R.S. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. Is. 26. P. 9763–9768.

2. Патент 7250493 США, B2 / патентообладатель L.H.K. Sun, B.N.C. Sun, C.R.Y. Sun; заявл. 17.12.2004; опубл. 31.07.2007.
3. Патент 20050202538 США, A1 / S. Gillies, J. Way, K.M. Lo; патентообладатель Merck Patent GmbH; заявл. 30.12.2004; опубл. 15.09.2005.
4. Патент 8431132 США, B2 / H. Wang, D.U. Yong, R. Zhang, J. Hu, L. Liu; патентообладатель Novagen Holding Corporation; опубл. 30.04.2013.
5. Запрещенный список ВАДА 2016 года [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.rusada.ru/sites/default/files/content/files/Запрещенный%20список%202016%20года\(1\).pdf](http://www.rusada.ru/sites/default/files/content/files/Запрещенный%20список%202016%20года(1).pdf). (дата обращения 16.08.2016).
6. Postnikov P.V., Krotov G.I., Efimova Yu.A., Rodchenkov G.M. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 2. P. 99–114. DOI: 10.1070/RCR4563.
7. Reichel C., Kulovics R., Jordan V., Watzinger M., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. Is. 1. P. 43–50.
8. Reichel C., Abzieher F., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. P. 494–504.
9. Технический документ ВАДА [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://wada-main-prod.s3.amazonaws.com/resources/files/WADA-TD2014EPO-v1-Harmonization-of-Analysis-and-Reporting-of-ESAs-by-Electrophoretic-Techniques-EN.pdf> (Дата обращения 11.06.2016).
10. Reichel C., Thevis M. // Drug Test. Anal. 2012. V. 4. Is. 11. P. 818–829.
11. Postnikov P., Krotov G., Mesonzhnik N., Efimova Y., Rodchenkov G. // Drug Test. Anal. 2015. V. 7. № 11-12. P. 999–1008.
12. Reichel C. // Drug Test. Anal. 2014. V. 2. P. 603–619.
13. Promega Corporation. IdeS protease protocol. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://worldwide.promega.com/~media/files/resources/protocols/product%20information%20sheets/n/ides%20protease%20protocol.pdf> (дата обращения 18.05.2016)
14. Reichel C., Abzieher F., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. P. 494–504.
15. Reichel C., Kulovics R., Jordan V., Watzinger M., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. № 1. P. 43–50.
16. Dunn M.J. Electrophoresis / Editor M.J. Dunn. Wiley-VCH, Weinheim, 1986. P. 687.
17. Lasne F. // J. Immunol. Methods. 2003. V. 276. № 1–2. P. 223–226.
18. МАИА Diagnostics EPO Purification kit. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://maiadiagnostics.com/products/epo\\_purification\\_kit/](http://maiadiagnostics.com/products/epo_purification_kit/) (дата обращения 15.02.2016)
19. Lönnberg M., Dehnes Y., Drevin M., Garle M.,
2. Patent 7250493 USA, B2 / patent holder L.H.K. Sun, B.N.C. Sun, C.R.Y. Sun; appl. 17.12.2004; publ. 31.07.2007.
3. Patent 20050202538 USA, A1 / S. Gillies, J. Way, K.M. Lo; patent holder Merck Patent GmbH; appl. 30.12.2004; publ. 15.09.2005.
4. Patent 8431132 USA, B2 / H. Wang, D.U. Yong, R. Zhang, J. Hu, L. Liu; patent holder Novagen Holding Corporation; publ. 30.04.2013.
5. Zapreshchennyi spisok WADA 2016 goda [The Prohibit List of WADA 2016] [Electronic resource] – Access mode: [http://www.rusada.ru/sites/default/files/content/files/Запрещенный%20список%202016%20года\(1\).pdf](http://www.rusada.ru/sites/default/files/content/files/Запрещенный%20список%202016%20года(1).pdf). (16.08.2016).
6. Postnikov P.V., Krotov G.I., Efimova Yu.A., Rodchenkov G.M. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. № 2. P. 99–114. DOI: 10.1070/RCR4563.
7. Reichel C., Kulovics R., Jordan V., Watzinger M., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. Is. 1. P. 43–50.
8. Reichel C., Abzieher F., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. P. 494–504.
9. Tekhnicheskyyi document WADA [Technical Document of WADA] [Electronic resource]. — Access mode: <https://wada-main-prod.s3.amazonaws.com/resources/files/WADA-TD2014EPO-v1-Harmonization-of-Analysis-and-Reporting-of-ESAs-by-Electrophoretic-Techniques-EN.pdf> (Access date 11.06.2016).
10. Reichel C., Thevis M. // Drug Test. Anal. 2012. V. 4. Is. 11. P. 818–829.
11. Postnikov P., Krotov G., Mesonzhnik N., Efimova Y., Rodchenkov G. // Drug Test. Anal. 2015. V. 7. № 11-12. P. 999–1008.
12. Reichel C. // Drug Test. Anal. 2014. V. 2. P. 603–619.
13. Promega Corporation. IdeS protease protocol. [Electronic resource]. Access mode: <http://worldwide.promega.com/~media/files/resources/protocols/product%20information%20sheets/n/ides%20protease%20protocol.pdf> (Access date 18.05.2016)
14. Reichel C., Abzieher F., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. P. 494–504.
15. Reichel C., Kulovics R., Jordan V., Watzinger M., Geisendorfer T. // Drug Test. Anal. 2009. V. 1. № 1. P. 43–50.
16. Dunn M.J. Electrophoresis / Editor M.J. Dunn. Wiley-VCH, Weinheim, 1986. P. 687.
17. Lasne F. // J. Immunol. Methods. 2003. V. 276. № 1–2. P. 223–226.
18. МАИА Diagnostics EPO Purification kit. [Electronic resource]. Access mode: [http://maiadiagnostics.com/products/epo\\_purification\\_kit/](http://maiadiagnostics.com/products/epo_purification_kit/) (Access date 15.02.2016)

- Lamon S., Leuenberger N., Quach T., Carlsson J. // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. № 45. P. 7031–7037.
20. Collin M., Olsen A. // *EMBO J.* 2001. V. 20. № 12 P. 3046–3055.
21. Collin M., Olsen A. // *Infect. Immun.* 2001. V. 69. № 11. P. 7187–7189.
22. Zhang Z., Perrault R., Zhao Y., Ping J. // *J. Chromatogr. B*. 2016. V. 1020. P. 148–157.
23. Wang A. C., Wang I. Y. // *Immunochemistry*. 1976. V. 14. P. 197–200.
24. An Y., Zhang Y., Mueller H.-M., Shameem M., Chen X. // *MAbs*. 2014. V. 6. № 4. P. 879–893.
25. von Pawel-Rammingen U., Johansson B.P., Björck L. // *EMBO J.* 2002. V. 21. № 7. P. 1607–1615.
26. Chevreux G., Tilly N., Bihoreau N. // *Anal. Biochem.* 2011. V. 415. P. 212–214.
27. Wenig K., Chatwell L., von Pawel-Rammingen U., Björck L., Huber R., Sonderrmann P. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2004. V. 101. P. 17371–17376.
28. Wagner-Rousset E., Janin-Bussat M.-C., Colas O., Excoffier M., Ayoub D., Haeuw J.-F., Rilatt I., Perez M. // *MAbs*. 2014. V. 6. P. 1–12.
29. Elliott S.D. // *J. Exp. Med.* 1945. V.81. № 6. P. 573–592.
30. Burton D.R. // *Mol. Immunol.* 1985. V. 22. P. 161–206.
31. Adamczyk M., Gebler J.C., Wu J. // *J. Immunol. Methods*. 2000. V. 237. P. 95–104.
32. Jefferis R. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2007. V. 7. № 9. P. 1401–1413.
33. Goetze A.M., Zhang Z., Liu L., Jacobsen F.W., Flynn G.C. // *Mol. Immunol.* 2011. V. 49. P. 338–352.
34. Goetze A.M., Liu L., Arroll T., Chu L., Flynn G.C. // *Glycobiology*. 2012. V. 22. P. 221–234.
35. Strand J., Huang C.-T., Xu J. // *J. Pharm. Sci.* 2013. V. 102. P. 441–453.
36. Lynaugh H., Li H., Gong B. // *MAbs*. 2013. V. 5. P. 641–645.
37. Bajla I., Holländer I., Minichmayer M., Gmeiner G., Reichel C. // *Comput. Meth. Programs Biomed.* 2005. V. 80. P. 246–270.
19. Lönnberg M., Dehnes Y., Drevin M., Garle M., Lamon S., Leuenberger N., Quach T., Carlsson J. // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217. № 45. P. 7031–7037.
20. Collin M., Olsen A. // *EMBO J.* 2001. V. 20. № 12 P. 3046–3055.
21. Collin M., Olsen A. // *Infect. Immun.* 2001. V. 69. № 11. P. 7187–7189.
22. Zhang Z., Perrault R., Zhao Y., Ping J. // *J. Chromatogr. B*. 2016. V. 1020. P. 148–157.
23. Wang A. C., Wang I. Y. // *Immunochemistry*. 1976. V. 14. P. 197–200.
24. An Y., Zhang Y., Mueller H.-M., Shameem M., Chen X. // *MAbs*. 2014. V. 6. № 4. P. 879–893.
25. von Pawel-Rammingen U., Johansson B.P., Björck L. // *EMBO J.* 2002. V. 21. № 7. P. 1607–1615.
26. Chevreux G., Tilly N., Bihoreau N. // *Anal. Biochem.* 2011. V. 415. P. 212–214.
27. Wenig K., Chatwell L., von Pawel-Rammingen U., Björck L., Huber R., Sonderrmann P. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2004. V. 101. P. 17371–17376.
28. Wagner-Rousset E., Janin-Bussat M.-C., Colas O., Excoffier M., Ayoub D., Haeuw J.-F., Rilatt I., Perez M. // *MAbs*. 2014. V. 6. P. 1–12.
29. Elliott S.D. // *J. Exp. Med.* 1945. V.81. № 6. P. 573–592.
30. Burton D.R. // *Mol. Immunol.* 1985. V. 22. P. 161–206.
31. Adamczyk M., Gebler J.C., Wu J. // *J. Immunol. Methods*. 2000. V. 237. P. 95–104.
32. Jefferis R. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2007. V. 7. № 9. P. 1401–1413.
33. Goetze A.M., Zhang Z., Liu L., Jacobsen F.W., Flynn G.C. // *Mol. Immunol.* 2011. V. 49. P. 338–352.
34. Goetze A.M., Liu L., Arroll T., Chu L., Flynn G.C. // *Glycobiology*. 2012. V. 22. P. 221–234.
35. Strand J., Huang C.-T., Xu J. // *J. Pharm. Sci.* 2013. V. 102. P. 441–453.
36. Lynaugh H., Li H., Gong B. // *MAbs*. 2013. V. 5. P. 641–645.
37. Bajla I., Holländer I., Minichmayer M., Gmeiner G., Reichel C. // *Comput. Meth. Programs Biomed.* 2005. V. 80. P. 246–270.

## ОСОБЕННОСТИ ЛИОФИЛИЗАЦИИ НАНОЛИПОСОМАЛЬНОГО ПРЕПАРАТА

**В.Г. Пушкар<sup>@</sup>, старший научный сотрудник, К.А. Ротов, заведующий лабораторией, И.В. Новицкая, заведующая отделом, Е.А. Снатенков, ведущий научный сотрудник**

*Волгоградский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора, Волгоград, 400131 Россия*

<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: gunner50@mail.ru

*Изучены условия лиофилизации нанолипосом с инкапсулированным гентамицином (липосомальный гентамицин). Предложен мягкий технологический режим лиофилизации по разработанной программе автоматического управления параметрами. Предлагаемая программа состоит из 10 шагов для достижения медленного и равномерного повышения температуры замороженного продукта. Для устранения неблагоприятных факторов в программе, предусмотрено плавное увеличение температуры от -70°C (температура замораживания) до комнатной температуры (22±2)°C и постепенное снижение вакуума от 30 до 10 Па без скачков и перепадов. Точный контроль давления в камере обеспечивается системой автоматического регулирования вакуума, входящего в комплект поставки оборудования. После регидратации лиофилизированные препараты полностью восстановили свою первоначальную форму и свойства.*

**Ключевые слова:** лиофилизация, нанолипосомальные препараты, лекарственные средства, криопротекторы, температура, регулирование вакуума.

## FEATURES OF LYOPHILIZATION OF A NANOLIPOSOMAL DRUG

**V.G. Pushkar<sup>@</sup>, K.A. Rotov, I.V. Novitskaya, E.A. Snatenkov**

*Volgograd Research Anti-Plague Institute, Supervision Service for Consumer Rights Protection and People's Welfare of the Russian Federation, Volgograd, 400131 Russia*

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: gunner50@mail.ru

*The conditions of lyophilization of nanoliposomes with encapsulated gentamicin (liposomal gentamicin) were studied. A mode of its safe lyophilization was suggested. A program for eliminating adverse factors was developed. It includes smooth increase of temperature from -70°C (freezing temperature) to room temperature (22±2)°C and gradual reduction of vacuum from 30 to 10 Pa without jumps and drops. The characteristics of the labile nanoliposomal drugs were not lost. The suggested program consisted of 10 steps allowing computer control to attain a slow and uniform increase in the temperature of the frozen product. The precise control of pressure in the chamber was provided by a system of automatic regulation of vacuum supplied with the equipment. After the rehydration the lyophilized preparations completely restored their original shape and properties.*

**Keywords:** lyophilization, nanoliposomes, drugs, cryoprotectants, temperature, vacuum regulation.

### Введение

С появлением лекарственных форм на основе липосом открылись новые возможности в использовании фармакологических средств, способных в силу их физико-химических свойств накапливаться в эффекторных тканях. Липосомальные препараты отмечены в XIII издании Государственной фармакопеи, вступающем в силу согласно Приказа Министерства

здравоохранения Российской Федерации № 771<sup>[1]</sup> с 1 января 2016 г.

Терапевтическое использование липосом способствует избирательной доставке лекарственных средств в очаги инфекций, а также защите инкапсулированного препарата от действия ферментов

<sup>[1]</sup>Приказ Министерства здравоохранения РФ № 771 от 29.10.2015 г. <http://zdravalt.ru/jdownloads/Fedlaws/771.pdf>

детоксикации, что позволяет увеличить период его полураспада, снизить суточную дозу введения и повысить переносимость антибиотика. Таким образом, становится возможным значительно увеличить эффективность лекарственного средства и адаптировать сроки госпитализации больного [1]. При этом среди широко используемых до настоящего времени и одним из наиболее востребованных методов лечения больных остается антибиотикотерапия, и усовершенствование лекарственных форм антибиотиков является актуальной проблемой отечественного здравоохранения [2, 3].

Настоящая работа посвящена изучению условий лиофилизации нанолипосомального препарата, содержащего инкапсулированный гентамицина сульфат (липосомальный гентамицин). Как известно, гентамицина сульфат относят к антибиотикам аминогликозидного ряда широкого спектра действия, который востребован до настоящего времени при многих инфекциях, включая нозокомиальные. Именно использование гентамицина в липосомальной форме, как нам кажется, представляет особый интерес. При этом получение нанолипосомальной формы гентамицина сульфата в сухом виде, позволяющем как стабилизировать свойства препарата, так и многократно увеличить сроки его хранения вне холодильной цепи, приобретает особую актуальность [4].

Лиофилизация – это технологический процесс, который направлен на высушивание веществ особым образом – из замороженного состояния без перехода в жидкую фазу, что позволяет практически полностью сохранить все основные свойства и активность препаратов даже после их длительного хранения [5].

Для получения лиофилизированных липосомальных форм высокого качества важно уделять внимание способу приготовления липосом, их составу, типу и концентрации криопротектора, а также непосредственно режиму высушивания [6].

Подбор параметров лиофилизации в каждом конкретном случае является сложной задачей, так как процесс связан с изменением агрегатного состояния вещества и напрямую влияет на активность лекарственного средства и возможность его использования после регидратации. Как известно, липосомы представляют собой ограниченные от внешней среды одной или несколькими бислойными фосфолипидными мембранами сферические везикулы с внутренней водной фазой, которая может содержать биологически активные субстанции. Их реорганизация при лиофильном высушивании, обусловленная кристаллизацией и испарением воды из сферул, тесно связана с необходимостью обеспечения сохранности входящих в состав бислоя мембраны фосфолипидов в жидкокристаллическом состоянии [7].

Целью настоящей работы является усовершенствование технологии получения нанолипосомаль-

ного гентамицина сульфата на заключительном этапе производства, связанном с подбором криопротектора и параметров процесса лиофилизации, для максимально возможного сохранения свойств препарата после сушки и регидратации.

### Экспериментальная часть

Для приготовления липосомального гентамицина использовали хроматографически чистые фосфатидилхолин (Харьковский завод бактериальных препаратов (ХТ № 18.3.1097-0500)) и холестерин («Serva», Германия) в мольном соотношении 7:3. Липосомы получали методом выпаривания и обращения фаз. Для этого 56.7 мг смеси липидов (39.7 мг фосфатидилхолина и 17 мг холестерина) растворяли в 3.8 мл хлороформа. Гентамицина сульфат (ОАО «Синтез», Курган, Россия), растворенный в 0.01 М фосфатном буфере (pH 7.2), в объеме 1.5 мл (конечная концентрация антибиотика 150 ед.) добавляли к раствору липидов в органической фазе, и обработкой ультразвуком мощностью 200 Вт с частотой 20 кГц в течение 5 мин достигали образования эмульсии типа «вода в масле». Полученную суспензию переносили в колбу роторного испарителя и при пониженном давлении, поддерживая температуру смеси выше температуры фазового перехода фосфолипидов, полностью удаляли органический растворитель до образования геля. Затем к нему добавляли 5 мл 0.01 М фосфатного буфера (pH 7.2) и встряхивали до образования гомогенной структуры суспензии.

Отделение невключившегося антибиотика проводили центрифугированием при 40000 g в течение 1 ч на центрифуге «Ja-21» фирмы «Beckman» (США).

Количество липосом в 1 мл препарата и их размеры определяли на приборе «Nanotrac Wave» (США) и на электронном микроскопе JEM-100-SX (JEOL, Япония).

Переокисный индекс Клейна (степень окисления липидов липосомальной мембраны) определяли спектрофотометрически [9]. Для этого к препарату липосом (эквивалентно 2 мМ лецитина), эмульгированных в 0.1 М растворе хлористого калия, добавляли 3 мл абс. этилового спирта. Пробы спектрофотометрировали при  $\lambda$  215 и 233 нм и рассчитывали соотношение A233/A215.

Препарат замораживали и закачивали в морозильной камере при температуре -70°C в течение 18 ч. В качестве криопротекторов использовали 40% раствор сахарозы, а также консервант, содержащий 40% сахарозы и 10% желатина.

Лиофилизацию препарата проводили на установке «COOLSAFE-100-9» (изготовитель «SCANLAF», Дания), в комплектацию которого входят вакуумный насос RZ-1 фирмы «VACUUBRAND», а также ком-

пьютер и цветной принтер для программирования и графической визуализации параметров высушивания. По дополнительному заказу лиофильное оборудование было снабжено блоком автоматического регулирования вакуума фирмы-изготовителя установки («SCANLAF», Дания).

Фотографирование препарата выполняли в ходе микроскопии с помощью электронно-лучевого микроскопа «JEM-100SX» фирмы «JEOL» (Япония) при увеличении  $\times 10\,000$ .

### Результаты и их обсуждение

Известно, что эффективность лиофилизации тесно связана как с особенностями подвергаемых сублимации продуктов, так и с выбором криопротектора и технологическими особенностями лиофилизации – температурным режимом высушивания, его скоростью, глубиной вакуума, а также временем прохождения различных этапов процесса сублимации [10].

В качестве объекта лиофилизации использовали липосомальный гентамицин, который достаточно лабилен из-за наличия наноструктуры – тонкой липидной оболочки. При этом размер везикул не превышал 100 нм, что позволяет рассматривать их как наночастицы [11]. Перекисный индекс Клейна составлял  $(0.9 \pm 0.5)$  – при том, что для неокисленных липидов его величина не должна превышать 1.0 [12]. Исходное количество липосом, содержащих гентамицина сульфат в 1 мл препарата, составляло  $1.0 \cdot 10^5$ , рН суспензии соответствовал 7,3.

Однако, как известно, непосредственно предваряющее процесс лиофилизации замораживание продукта неизбежно сопровождается ростом кристаллов образующегося льда и, как следствие, механическим повреждением наночастиц препарата. По данным литературы, температура замораживания вещества перед лиофилизацией не должна превышать его температуру эвтектики, т.е. в среднем быть не выше  $-40 \div -60^\circ\text{C}$  [13]. В наших исследованиях был использован низкотемпературный замораживатель с диапазоном температуры  $-50 \div -86^\circ\text{C}$  (Ultra-Low Temperature Freezer, MDF-U3286S, «SANYO», Япония), с помощью которого препарат нанолипосом охлаждали до  $-70^\circ\text{C}$ .

Структурировать биообъекты и, таким образом, предупредить их повреждения в процессе криоконсервирования позволяет добавление в среду высушивания криопротекторов. Обычно используют как взаимодействующие с молекулами воды за счет водородных связей так называемые проникающие (глицерин, диметилсульфоксид и др.), так и непроникающие вещества (олигосахариды сахароза, трегалоза и др., а также высокомолекулярные соединения – поливинилпирролидон, желатин и др.). Считают, что защитный эффект олигосахаридов, как и высокомо-

лекулярных непроникающих соединений, обусловлен их способностью действовать в качестве промежуточной матрицы между отдельными везикулами. Таким образом предотвращается сближение последних, что для липосом, близкий контакт бислоев которых является предпосылкой к мембранному слиянию, несомненно, становится особенно значимым [14].

В наших исследованиях лиофилизации подвергали нанолипосомы с добавлением криопротектора, в качестве которого использовали:

- 1) 40% сахарозу в соотношении с липосомами 3:7;
- 2) 40% сахарозу и 10% желатин в соотношении с липосомами 3:7.

В качестве контроля использовали нативные нанолипосомы без добавления криопротектора.

Оказалось, что в контроле после регидратации большая часть липосом, подвергавшихся сублимации без криопротектора, была разрушена.

Добавление в консервант желатина в наших наблюдениях сопровождалось резким снижением растворимости препарата после высушивания. По-видимому, это может быть связано с полимеризацией желатина, отдельные молекулы которого несоизмеримо крупнее липосомальных наночастиц, и потому у желатина не теряется способность образовывать межмолекулярные перекрестные связи (cross-linking polymerization).

Лиофилизация в среде высушивания, содержащей сахарозу без желатина, позволяла практически полностью сохранить нативные свойства препарата (табл. 1).

Таким образом, использование в качестве криопротектора дисахарида сахарозы обеспечивало эффективную защиту липосомального гентамицина в ходе его лиофилизации.

В процессе лиофилизации особое значение приобретает такое важное свойство вещества, как температура эвтектики (коллапса), которая зависит от природы, состава, концентрации и других характеристик продукта. Чем больше компонентов в системе, подвергаемой высушиванию, тем ниже температура эвтектики смеси. В основном, для иммунобиологических препаратов она находится в диапазоне  $25 \pm 5^\circ\text{C}$ . Есть мнение, что для нанолипосом как тонких биологически активных структур особенно важно не нарушать эту температурную границу в ходе лиофилизации до тех пор, пока вся свободная влага не будет удалена из препарата [8].

В начале процесса лиофилизации, когда имеется большое количество несвязанной влаги, температура обусловлена не только степенью предварительного замораживания агента, но и величиной вакуума в камере. При этом испарение воды в замороженном состоянии (сублимация кристаллов льда) под вакуумом сопровождается еще большим снижением тем-

Таблица 1. Влияние различных криопротекторов на эффективность лиофилизации

№ п/п	Криопротектор	Количество липосом в 1 мл препарата:		Растворимость препарата	Целостность структуры липосом
		До лиофилизации	После лиофилизации		
1.	Сахароза 40%	1·10 <sup>5</sup>	1·10 <sup>5</sup>	+++	+++
2.	Сахароза 40% + желатин 10%	1·10 <sup>5</sup>	3·10 <sup>4</sup>	-	+
3.	Контроль	1·10 <sup>5</sup>	-	-	-

пературы вещества, и чем выше вакуум, тем сильнее охлаждение препарата. Следует отметить, что условия лиофилизации препаратов на современном оборудовании отличаются от традиционных режимов, применяемых на сублимационных установках предыдущего поколения, возможностью использования глубокого вакуума менее 0.1 мм рт. ст. (≈ 13 Па). Новые технологии позволяют многократно ускорить процесс. Тем не менее, ускоренная сублимация несвязанной влаги после ее полного испарения может вызвать резкий скачок температуры, что приводит к значительной или полной потере свойств высушенных препаратов [6, 7].

В наших исследованиях мы имели возможность наблюдать частичное вспенивание препарата в первые часы сушки из-за наличия глубокого вакуума более 0.15 гПа. Резкий подъем температуры, представленный на графике сушки (рис. 1), сопровождался потерей активности препарата и разрушением липосом после лиофилизации и регидратации.

Таким образом, резкие скачки температуры, возникающие при попытке сократить время высушивания, могут сопровождаться потерей нативных свойств лиофилизированного препарата после его регидратации.

Для устранения неблагоприятных факторов нами была разработана программа, при которой в ходе плавного повышения температуры от -70°C

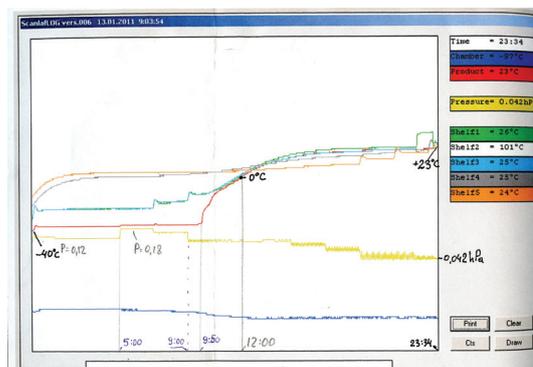


Рис. 1. График производственной сушки (зависимость температуры препарата от времени), сопровождавшейся резким подъемом температуры препарата.

(температура замораживания) до комнатной температуры (22±2)°C и постепенного снижения вакуума от 30 до 10 Па без скачков и перепадов лабильные препараты нанолипосом не теряли своих исходных характеристик.

Предложенная программа включала 10 ступеней, позволяющих под контролем компьютера добиваться медленного и равномерного возрастания температуры замороженного продукта (табл. 2). Точный контроль давления в камере обеспечивала система автоматического регулирования вакуума, входящая в комплект лиофильного оборудования.

Таблица 2. Режим лиофилизации нанолипосомальных препаратов

№ ступени	Продолжительность (ч)	Температура (°C)	Давление (гПа)
1	4.0	-70	0.30
2	2.0	-20	0.25
3	2.0	-15	0.20
4	2.0	-10	0.20
5	2.0	-5	0.20
6	2.0	0	0.20
7	2.0	5	0.15
8	2.0	10	0.15
9	2.0	20	0.15
10	4.0-6.0	25	0.10

Как следует из представленных данных, длительность лиофилизации в целом составляла от 24 до 26 ч, а совместное изменение параметров темпера-

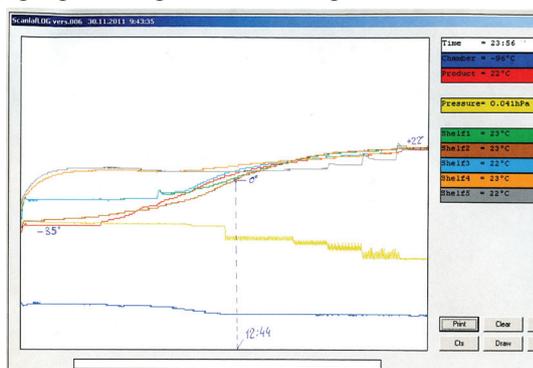
тура-вакуум позволяло обеспечить режим плавного изменения температуры препарата и перехода через 0°C за период около 12 ч.

С целью компенсации явления снижения температуры во время высушивания к полкам в камере лиофильной установки подвели дополнительное тепло. Однако подогрев полок на начальном этапе также может вызвать переход границы сублимации и вскипание влаги даже при низких температурах в рабочей камере, в связи с чем, очевидно, важное значение имеет температурный контроль процесса лиофилизации.

В ходе многократных экспериментов нами был отмечен факт значительного отличия задаваемой температуры полки от температуры самого препарата, что, по-видимому, связано с испарением кристаллов льда, особенно на первых стадиях лиофилизации, когда вещество еще содержит большое количество несвязанной влаги.

Для контроля истинной картины лиофилизации датчик температуры был размещен непосредственно внутри ампулы с препаратом, что позволило с максимальной точностью следить за процессом его лиофилизации.

График лиофилизации препарата по предложенной программе представлен на рис. 2.

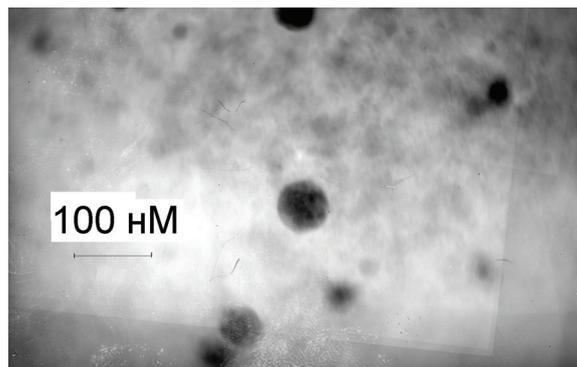


**Рис 2.** График лиофилизации (зависимость температуры препарата от времени) липосомального гентамицина по предложенной программе.

Представленный режим сушки позволял получать лиофилизированные нанолипосомальные препараты с сохраненными исходными характеристиками – во всех образцах перекисный индекс Клейна составлял  $0.9 \pm 0.5$ ; концентрация гентамицина соответствовала  $0.08$  г/мл липосом; размер частиц не превышал  $100$  нм, их форма не изменилась (рис. 3).

#### Список литературы:

1. Швец В.И., Краснопольский Ю.М. Липосомы в фармации. Продукты нанобиотехнологии // Провизор. 2008. № 3. [http://www.provisor.com.ua/archive/2008/N03/lipos\\_308.php](http://www.provisor.com.ua/archive/2008/N03/lipos_308.php)
2. Маякова С. Липосомальные препараты // Вместе против рака. 2015. № 4. [http://www.vmpr.ru/index.php?id=242&Itemid=496&option=com\\_content&view=article](http://www.vmpr.ru/index.php?id=242&Itemid=496&option=com_content&view=article)
3. Ланцова А.В., Котова Е.А., Санарова Е.В., Полозкова А.П., Барышникова М.А., Оборотова Н.А.



**Рис. 3.** Микрофотография липосомального гентамицина после лиофилизации и регидратации (электронно-лучевой микроскоп «JEM-101-SX»), увеличение  $\times 10\,000$ .

Таким образом, снижение интенсивности сублимации позволяет полностью избежать потери активности нанолипосомальных препаратов. Это достигается уменьшением на первоначальном этапе сушки (пока температура не пройдет порог эвтектики) глубины вакуума до  $25-30$  Па, далее вакуум можно постепенно увеличивать. Автоматизация этапов лиофилизации позволяет осуществлять контроль за всеми параметрами процесса и обеспечить их плавное регулирование.

#### Выводы

1. Разработан режим лиофилизации нанолипосом с включенным антибиотиком гентамицином (липосомального гентамицина) на современном сублимационном оборудовании со встроенной системой контроля вакуума с целью увеличения срока хранения образцов и удобства их использования;
2. Для сохранения исходной активности препарата время выхода лиофилизата на  $0^\circ\text{C}$  не должно быть менее  $12$  ч. Оптимальным режимом сублимации для нанолипосом является плавное повышение температуры продукта от  $-70^\circ\text{C}$  (точка замораживания) до комнатной ( $22 \pm 2$ ) $^\circ\text{C}$  температуры без скачков и перепадов при постепенном снижении вакуума от  $30$  до  $10$  Па.

#### References:

1. Shvets V.I., Krasnopolsky Yu.M. Liposomy v farmacii. Produkty nanobiotekhnologii (Liposomes in pharmacy. The products of nanobiotechnology) // Provisor [Pharmacist]. 2008. № 3. [http://www.provisor.com.ua/archive/2008/N03/lipos\\_308.php](http://www.provisor.com.ua/archive/2008/N03/lipos_308.php)
2. Mayakova S. Liposomal'nye preparaty (Liposomal preparations) // Vmeste protiv raka (Stand up to cancer). 2015. № 4. [http://www.vmpr.ru/index.php?id=242&Itemid=496&option=com\\_content&view=article](http://www.vmpr.ru/index.php?id=242&Itemid=496&option=com_content&view=article)
3. Lantsova V.A., Kotova E.A., Sanarova E.V., Polozkova A.P., Baryshnikova M.A., Oborotova N.A.

// Российский биотерапевтический журнал. 2015. Т. 14. № 2. С. 79–84.

4. Гулякин И.Д., Николаева Л.Л., Санарова Е.В., Ланцова А.В., Оборотова Н.А. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2015. № 11 (11). С. 96–112.

5. Шанская А.И., Иванова Р.П., Булушева Е.В., Яковлева Т.Е., Милицина Т.В. Способ получения лиофилизированных липосом: пат. 2144352 Рос. Федерация. заявл. 16.07.1997; опубл. 20.01.2000.

6. Пушкарь В.Г., Новицкая И.В., Кулаков М.Я., Павлова К.А., Степурина А.М. Способ лиофильной сушки эритроцитарного диагностикума: пат. 2476791 Рос. Федерация. № 2011127595/06; заявл. 05.07.2011; опубл. 27.02.2013. Бюл. № 6.

7. Пушкарь В.Г., Новицкая И.В., Кулаков М.Я., Павлова К.А., Степурина А.М. // Вестник Волгоград. гос. мед. университета. 2011. № 4 (40). С. 65–68.

8. Бердоносков С.С., Горелик А.Г. // Химическая промышленность. 1993. № 8. С. 391–398.

9. Klein R.A. // Biochim. Biophys. Acta. 1970. № 210. P. 486–489.

10. Шалаев Е.Ю., Франкс Ф., Вараксин Н.А., Руквишников М.Ю. Способ лиофильной сушки биопрепарата: пат. 2111426 Рос. Федерация. заявл. 03.11.1995; опубл. 20.05.1998.

11. Пиотровский Л.Б., Кац Е.А. // Экология и жизнь. 2010. № 9. С. 12–21. <http://www.ecolife.ru>.

12. Szoka F., Papahadjopoulos D. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1978. № 9 (75). P. 4194–4198.

13. Семенов Г.В. Вакуумная сублимационная сушка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 264 с.

14. Аршинова О.Ю., Оборотова Н.А., Санарова Е.В. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2013. № 1(2). С. 20–24.

// Rossiyskiy bioterapevticheskiy zhurnal [The Russian Biotherapeutic Journal]. 2015. V. 14. № 2. P. 79–84.

4. Gulyakin I.D., Nikolaeva L.L., Sanarova E.V., Lantsova A.V., Oborotova N.A. // Razrabotka i registratsiya lekarstvennyh sredstv (Development and Registration of Medicines). 2015. № 11 (11). P. 96–112.

5. Shanskaya A.I., Ivanova R.P., Bulusheva E.V., Yakovleva T.E., Militsina T.V. Sposob polucheniya liofilizirovannyh liposom (The method of obtaining freeze-dried liposomes): pat. 2144352 Russian Federation. appl. 16.07.1997; publ. 20.01.2000.

6. Pushkar V.G., Novitskaya I.V., Kulakov M.Ya., Pavlova K.A., Stepurina M.A. Sposob liofil'noy sushki eritrotsitarnogo diagnostikuma (The method of freeze drying erythrocytic antigen): pat. 2476791 Russian Federation. № 2011127595/06; appl. 05.07.2011; publ. 27.02.2013. Bull. № 6.

7. Pushkar V.G., Novitskaya I.V., Kulakov M.Ya., Pavlova K.A., Stepurina M.A. // Vestnik Volgogradskogo gos. med. universiteta [Journal of VSMU]. 2011. № 4 (40). P. 65–68.

8. Berdonosov S.S. Gorelik A.G. // Khimicheskaya promyshlennost' [Chemical Industry]. 1993. № 8. P. 391–398.

9. Klein R.A. // Biochim. Biophys. Acta. 1970. № 210. P. 486–489.

10. Shalaev E.Yu., Franks F., Varaksin N.A., Rukavishnikov M.Yu. Sposob liofil'noy sushki biopreparata (The method of freeze-drying biologicals): pat. 2111426 Russian Federation. appl. 03.11.1995; publ. 20.05.1998.

11. Piotrovsky L.B., Katz E.A. // Ecology and Life. 2010. № 9. P. 12–21. <http://www.ecolife.ru>.

12. Szoka F., Papahadjopoulos D. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1978. № 9 (75). P. 4194–4198.

13. Semenov G.V. Vakuumnaya sublimatsionnaya sushka (Vacuum freeze-drying). M. DeLi plus, 2013. 264 p.

14. Arshinova O.Yu., Oborotova N.A. Sanarova E.V. // Razrabotka i registratsiya lekarstvennyh sredstv (Development and Registration of Medicines). 2013. № 1(2). P. 20–24.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА**

**А.Б. Баранов<sup>1,@</sup>, аспирант, О.Е. Пексимов<sup>2</sup>, начальник лаборатории,  
Т.Н. Прудскова<sup>2</sup>, директор, Т.И. Андреева<sup>2</sup>, первый зам. генерального  
директора, И.Д. Симонов-Емельянов<sup>1</sup>, заведующий кафедрой,  
Н.Л. Шембель<sup>1</sup>, старший научный сотрудник**

<sup>1</sup>Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571, Россия

<sup>2</sup>АО «Институт пластмасс», Москва, 111024 Россия

@Автор для переписки, e-mail: qsefdesx@gmail.com

*Исследованы реологические характеристики расплава полисульфонов отечественной марки ПСФ-190 и зарубежной Udel P-1700 в температурном интервале от 290 до 360°C. Представлены значения энергии активации вязкого течения для расплавов полисульфонов при различных температурах. Определен показатель текучести расплава для ПСФ марки ПСФ-190 и Udel P1700. Впервые получены полные кривые термостабильности в широком диапазоне температур и представлены формулы для их описания. Предложены температурные режимы переработки исследованных полисульфонов для отечественной и зарубежной марки. Дилатометрическим методом получены зависимости удельного объема и плотности в интервале температур от 23 до 320°C, по полученным данным были рассчитаны константы удельного объема и внутреннего давления уравнения состояния и температура стеклования.*

**Ключевые слова:** термопласты, полисульфоны, реологические характеристики.

**STUDY ON TECHNOLOGY CHARACTERISTICS MATERIALS  
BASED ON POLYSULFONE**

**A.B. Baranov<sup>1,@</sup>, O.E. Peksimov<sup>2</sup>, T.N. Prudskova<sup>2</sup>, T.A. Andreeva<sup>2</sup>,  
I.D. Simonov-Emelyanov<sup>1</sup>, N.L. Shembel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>JSC «Research Institute of Plastics», Moscow, 111024 Russia

@Corresponding author e-mail: qsefdesx@gmail.com

*The research covers rheological characteristics of melts of polysulfones of domestic brand PSF-190 and foreign brand Udel P-1700 at temperatures ranging from 290 to 360°C. The values of activation energy of viscous flow of polysulfone melts at different temperatures are presented. The flow behavior indexes of melts of polysulfones PSF-190 and Udel P-1700 were determined. For the first time thermal stability curves over a wide temperature range were obtained, and formulas for describing them were presented. Temperature modes for processing the studied polysulfones were suggested. The dependency of density and volume in the temperature range from 23 to 320°C were obtained by the dilatometric method. Besides, constants and coefficients of the state equation of linear thermal expansion were calculated.*

**Keywords:** thermoplastics, polysulfone, rheological properties.

Полисульфоны (ПСФ) – теплостойкие термопластичные аморфные полимеры конструкционного назначения с температурой стеклования 190–230°C [1]. В АО «Институт пластмасс» был разработан отечественный полисульфон литьевой марки ПСФ-190, практически не уступающий по комплексу физико-механических, тепло-, и электрофизических характеристик зарубежным аналогам [2].

В настоящей статье приводятся данные по реологическим свойствам, дилатометрическим характеристикам и термостабильности полисульфонов разных марок отечественного и зарубежного производства в широком интервале температур переработки и производства изделий различного назначения.

логическим свойствам, дилатометрическим характеристикам и термостабильности полисульфонов разных марок отечественного и зарубежного производства в широком интервале температур переработки и производства изделий различного назначения.

**Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования были выбраны отечественный ПСФ марки ПСФ-190 (АО «Ин-

ститут пластмасс») и бельгийский ПСФ марки Udel P-1700 (фирма Solvay Advanced Polymers, Бельгия).

Отечественный ПСФ и его зарубежный аналог имеют практически одинаковое строение главной полимерной цепи. В табл. 1 приведены основные характеристики литьевых материалов на основе ПСФ.

Из данных табл. 1 следует, что Mw ПСФ марки Udel P-1700 больше приблизительно на 6000, чем у ПСФ-190. Вследствие более высокой молекулярной массы показатель текучести расплава (ПТР) для зарубежной марки в 1.5 раза ниже (6.8 г/10 мин), чем у российского аналога (10.2 г/10 мин). Физико-механические, тепло-, и электро-

Таблица 1. Основные характеристики материалов на основе ПСФ

Характеристики	Полисульфон марки	
	Udel P-1700	ПСФ-190
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1.2301	1.2327
Средняя молекулярная масса (Mw)	67500	61500
Температура стеклования (T <sub>с</sub> ), °C	190	190
Показатель текучести расплава (ПТР) при температуре 340°C и нагрузке 2.16 кг, г/10 мин	6.8	10.2
Модуль упругости при растяжении, МПа (23°C / 130°C)	2570 / 2210	2720 / 2230
Предел текучести при растяжении, МПа	73	76.6
Относительная деформация при разрушении, %	115	55
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1.8 МПа, °C	164	160
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	2.9×10 <sup>16</sup>	1.9×10 <sup>16</sup>
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 МГц	0.0057	0.0062
Электрическая прочность, кВ/мм	24.4	24.2

физические характеристики ПСФ Udel P-1700 и отечественного ПСФ-190 практически не различаются [3].

Реологические свойства ПСФ-190 и Udel P-1700 изучали на капиллярном вискозиметре «ИИРТ-АМ» при постоянном напряжении сдвига в изотермических условиях в широком интервале температур. Материалы предварительно сушили при температуре около 145°C в течение 4 ч под вакуумом до остаточной влажности 0.05%.

ПТР определяли при температуре 340°C и нагрузке 2.16 кг (21.2 Н).

Дилатометрические кривые для ПСФ-190 и Udel P-1700 получали на модернизированном приборе «ИИРТ-АМ» в режиме охлаждения при начальной температуре 320°C и нагрузке 20 кг (196.1 Н) [4].

Полную кривую термостабильности для расплавов ПСФ в области температур переработки от 290 до 360°C получали на капиллярном модифицированном вискозиметре «ИИРТ-АМ» по методике [5]. За время термостабильности (τ<sub>тс</sub>) полимера при заданной температуре принимали время, при котором изменение массы (вязкости) экструдата не превышало ~10%.

### Результаты и их обсуждение

Одними из основных характеристик, влияющих на переработку полимеров, являются их вязкость расплава и энергия активации вязкого течения.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости расплава от температуры для ПСФ марок Udel P-1700 и ПСФ-190 в широком температурном диапазоне.

Вязкость расплава для ПСФ марки ПСФ-190 в ди-

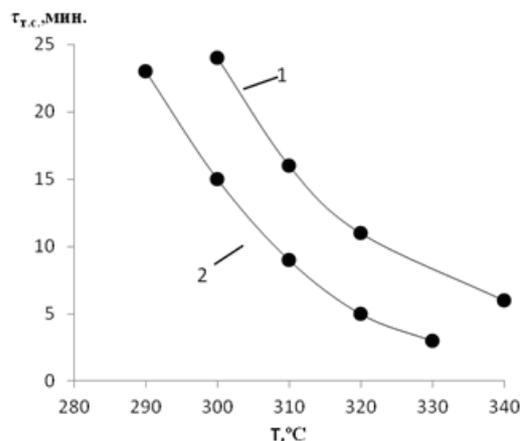


Рис. 2. Кривые термостабильности расплавов Udel P-1700 (1) и ПСФ-190 (2).

апазоне температур от 300 до 330°C примерно в 2 раза ниже, чем для Udel P-1700. Более низкая вязкость полимера позволяет получать тонкостенные литьевые изделия сложной конфигурации [6, 7]. Энергия активации вязкого течения в интервале температур от 290 до 300°C для отечественного ПСФ-190 составляет 22 кДж/моль, а для зарубежного аналога 29 кДж/моль.

Как следует из реологических данных по вязкости, полисульфон марки ПСФ-190 должен достаточно хорошо перерабатываться в области температур 305–330°C, а полисульфон марки Udel P-1700 – в диапазоне температур 320–340°C.

Время термостабильности расплава (τ<sub>тс</sub>) является одной из основных технологических характеристик полимеров, которая позволяет обоснованно

выбрать температурный интервал их переработки в изделия без термодеструкции. Метод для определения термостабильности по изменению вязкости расплава наиболее адекватно отражает условия технологического процесса литья под давлением и экструзии. На рис. 2 представлены кривые термостабильности для отечественного и зарубежного ПСФ в широком интервале температур расплавов.

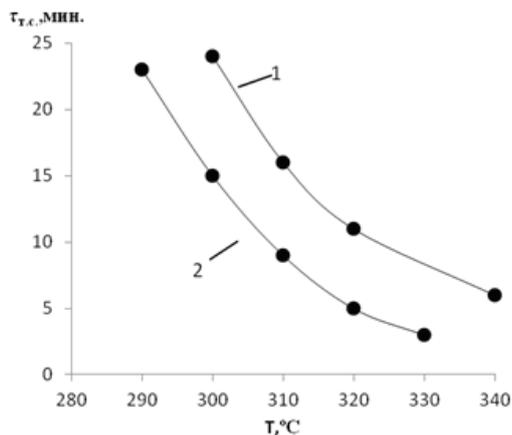


Рис. 2. Кривые термостабильности расплавов Udel P-1700 (1) и ПСФ-190 (2).

Термостабильность расплава полисульфона марки Udel P-1700 в интервале температур от 300 до 330°C примерно в 2 раза выше, чем у ПСФ-190. Это позволяет перерабатывать ПСФ марки Udel P-1700 в изделия при более высоких температурах, чем отечественный аналог.

Зависимость времени термостабильности расплава ПСФ-190 в интервале температур от 290 до 330°C и Udel P-1700 от 300 до 340°C можно описать как:

для ПСФ-190

$$\tau_{тс} = (2 \cdot 10^6) \cdot \exp(-0.04 \cdot T)$$

для Udel P-1700

$$\tau_{тс} = (2 \cdot 10^6) \cdot \exp(-0.035 \cdot T)$$

Таким образом, для ПСФ марки Udel P-1700 температурный интервал переработки с учетом оптимальных вязкости и термостабильности составляет от 310 до 320°C, а для ПСФ марки ПСФ-190 – от 295 до 305°C. Более низкие температуры переработки отечественного ПСФ позволяют сократить энергозатраты при производстве из него изделий.

Для исследования зависимости изменения объема ПСФ от температуры был выбран dilatометрический метод. На рис. 3 приведены зависимости изменения удельного объема ПСФ от температуры.



Рис. 3. Зависимость удельного объема (а) и плотности расплава (б) для ПСФ-190 (1) и Udel P-1700 (2) от температуры.

Анализ dilatометрических зависимостей позволил определить температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) ПСФ. Установлено, что температура стеклования ПСФ марки Udel P-1700 совпадает с  $T_{ст}$  отечественного

аналога и составляет 190°C. Дополнительно были рассчитаны значения констант уравнения состояния расплава ПСФ марки ПСФ-190 и Udel P-1700. Рассчитанные характеристики представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики ПСФ разных марок

Характеристики	ПСФ-190	Udel P-1700
$T_{ст}$ , °C	190	190
Константы: внутреннего давления ( $\pi$ ), МПа	370	390
удельного объема ( $\omega$ ), см³/г	0.68	0.75

### Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что в интервале температур от

290 до 330°C вязкость ПСФ марки ПСФ-190 ниже (1200–350 Па·с), чем у Udel P-1700 (2200–600 Па·с), что способствует лучшей его переработке в изделия методом литья под давлением.

2. Получены полные кривые термостабильно-

сти в широком интервале температур для ПСФ марки Udel P-1700 и ПСФ-190, которые можно использовать для оптимизации температуры переработки ПСФ исследованных марок.

3. На основании дилатометрических исследований в интервале температур от 23 до 320°C для ПСФ марок Udel P-1700 и ПСФ-190 определены

значения  $T_{cr}$  и рассчитаны константы уравнения состояния расплавов (удельного объема и внутреннего давления).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № 2014/144 Минобрнауки Российской Федерации, код проекта № 1984.*

#### Список литературы:

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 240–277.
2. Пексимов О.Е., Балабанов В.А., Динзбург И.Л., Сазиков С.И. // Пластические массы. 2013. № 11. С. 20–21.
3. Radel PPSU. Veradel PESU & Acudel modified PPSU Design Guide. Solvay Corporation. 2012.
4. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-метод. пособие. Н. Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 63 с.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // В сб. Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов. М.: МИТХТ, 2014. С. 75.
6. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.

#### References:

1. Mikhajlin Yu.A. Termoustojchivye polimery i polimernye materialy (Heat resistant polymers and polymeric materials). SPb.: Professiya, 2006. P. 240–277.
2. Peksimov O.E., Balabanov V.A., Dinzburg I.L., Sazikov S.I. // Plasticheskie massy. 2013. № 11. P. 20–21.
3. Radel PPSU. Veradel PESU & Acudel modified PPSU Design Guide. Solvay Corporation. 2012.
4. Zamyshlyeva O.G. Metody issledovaniya sovremennykh polimernykh materialov (Methods of modern polymeric materials): textbook. N. Novgorod: Nizhegorodskij gosuniversitet, 2012. 63 p.
5. Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel' N.L., Prokopov N.I., Ushakova O.B., Gerval'd A.Yu., Surikov P.V., Markov A.V., Pashkin I.I. // In the book: Metody opredeleniya tekhnologicheskikh svojstv napolnitelej i polimernykh materialov (Methods for determination of technological properties of fillers and polymer materials). M.: MITHT, 2014. P. 75.
6. Malkin A.Ya., Isaev A.I. Reologiya: koncepcii, metody, prilozheniya (Rheology: concepts, methods, and applications): trans. by Eng. SPb.: Professiya, 2007. 560 p.
7. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Reologiya polimerov (Rheology of polymers). M.: Khimiya, 1977. 440 p.

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЭФФЕКТ СКОЛЬЖЕНИЯ

**А.А. Юркин, аспирант, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,  
П.В. Суриков<sup>@</sup>, доцент, Н.Л. Шембель, старший научный сотрудник**

*Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия*

*<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: plastmassy@mitht.ru*

*Исследованы реологические свойства марок полиэтилена с различными молекулярно-массовыми характеристиками. Установлено наличие эффекта скольжения при течи полиэтлена с более высокой молекулярной массой по сравнению с полиэтиленом с более низкой молекулярной массой при различных температурах. Исследовано изменение эффекта скольжения при смешении полиэтиленов с сильно различающимися молекулярно-массовыми характеристиками.*

**Ключевые слова:** молекулярная масса, эффект скольжения, полиэтилен, полиэтилен высокого давления, ПЭВД.

## EFFECT OF POLYETHYLENE MOLECULAR MASS CHARACTERISTICS ON SLIP EFFECT

**A.A. Yurkin, I.D. Simonov-Emelyanov, P.V. Surikov<sup>@</sup>, N.L. Shembel**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia*

*<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: plastmassy@mitht.ru*

*The rheological properties of polyethylene with different molecular weight characteristics were studied. Difference of molecular weight characteristics was found on the basis of melt flow index, and slip effect in the molten polyethylene flow was studied. The presence of slip effect is found in case of flowing polyethylene with a higher molecular weight in contrast to polyethylene with lower molecular weight at different temperatures. Changes of the slip effect parameters upon mixing polyethylenes with very much different molecular weight characteristics were studied.*

**Keywords:** molecular weight, the effect of slip, polyethylene, high density polyethylene, HDPE.

Для оптимизации процессов переработки, связанных с течением расплавов полимеров, в состав полимерных композиций вводят различные процессинговые и реологические добавки: внутренние и внешние смазки, лубриканты, пластификаторы, стабилизаторы и др. Многие реологические добавки представляют собой низкомолекулярные полимеры или полимерные воска, которые добавляются в количестве нескольких процентов. Благодаря присутствию подобных добавок при течении расплава полимера реализуется эффект скольжения, за счет чего облегчается его переработка.

Для переработки методом литья под давлением, особенно в случае получения тонкостенных изделий, за-

частую применяют полимеры с высоким показателями текучести расплава (ПТР около 40–60 г/10 мин). Такие полимеры обладают прекрасной текучестью и без дополнительных реологических добавок.

Целью данной работы является оценка наличия возможного эффекта скольжения у полимера с низкой вязкостью, а также эффективности его применения в качестве реологической добавки к полимеру с большей молекулярной массой.

### Экспериментальная часть

В данном исследовании применяли полиэтилен высокого давления (ПЭВД) промышленной

марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77) с показателем текучести расплава ПТР=(2.0±0.2) г/10 мин и полиэтилен высокой плотности марки SABIC F04660 с ПТР=(50.0±0.5) г/10 мин. Значения ПТР указывают на существенное различие в молекулярной массе исследованных полиэтиленов.

Комплексные реологические исследования проводили на капиллярном вискозиметре фирмы Dynisco-LCR 7001 (США), с набором капилляров, различающихся по диаметрам и длинам. Для исследования использовали капилляры с диаметрами 1 и 2 мм и длинами 10 и 20 мм. Кривые течения (рис. 1) ПЭВД 10803-020 и SABIC F04660 определяли в широком интервале скоростей и напряжениях сдвига при различных температурах по стандартной методике [1]. По кривым течения, полученным при использовании капилляров с разными диаметрами, определяли значения скоростей сдвига для каждого выбранного значения напряжения сдвига ( $\tau$ ).

### Результаты и их обсуждение

Для оценки эффекта скольжения при течении ПЭ-композиций при разных температурах, скоростях и напряжениях сдвига определяли следующие характеристики: скорость скольжения и критическое напряжение сдвига при начале скольжения.

Из рис. 1 видно, что расплав полиэтилена SABIC F04660, так же как и расплав ПЭВД, при течении проявляет псевдопластические свойства. Однако эффект скольжения согласно результатам, представленным на рис. 2, не регистрируется. Отсутствие эффекта скольжения для полимера с низкой вязкостью подтверждается исследованием реологических свойств материала SABIC F04660 при различных температурах (170, 190 и 210°C).

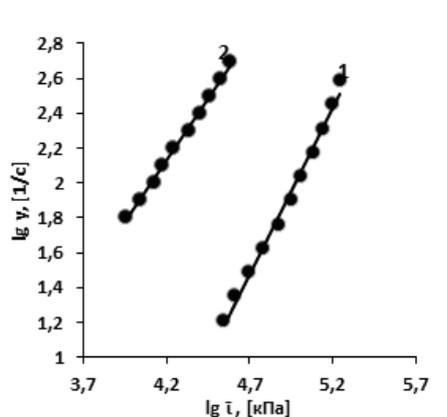


Рис. 1. Кривые течения ПЭВД 10803-020 (1), SABIC F04660 (2) при 190°C.

На рис. 2 приведены зависимости скорости скольжения от напряжения сдвига при 190°C. Из приведенных зависимостей следует, что при течении расплава ПЭВД 10803-020 проявляется эффект скольжения, в отличие от SABIC F04660.

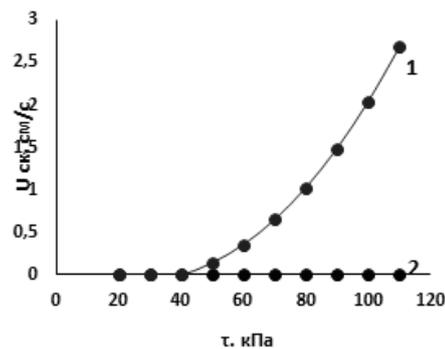


Рис. 2. Зависимости скорости скольжения ПЭВД 10803-020 (1), SABIC F04660 (2) при 190°C от напряжения сдвига.

Большинство реологических добавок, работающих за счет проявления эффекта скольжения, имеют низкую вязкость. За счет низкой вязкости такие добавки создают промежуточный слой между расплавом материала и поверхностью капилляра, благодаря которому и осуществляется эффект скольжения. При течении только одного низковязкого полимера, в отсутствие более высоковязкой составляющей композиции на оси канала (основного полимера, в который вводятся добавки), эффект скольжения не реализуется.

Для иллюстрации этого явления были приготовлены и исследованы композиции, полученные смешением ПЭВД 10803-020 с SABIC F04660 в пропорциях 75/25 (75%), 50/50 (50%) и 25/75 (75%) по массе соответственно (рис. 3).

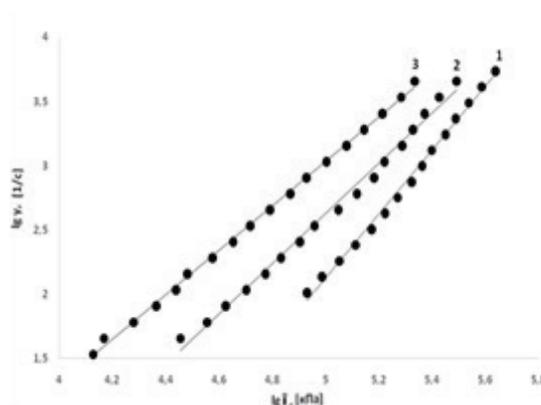


Рис. 3. Кривые течения при 190°C смесевых композиций на основе ПЭВД 10803-020 с содержанием SABIC F04660: 2 % (1), 50% (2), 75% (3).

Для исследованных смесей ПЭВД 10803-020 и SABIC F04660 были рассчитаны скорости скольжения и построены графики зависимостей скорости скольжения от напряжения сдвига (рис. 4).

Зависимости на рис. 4 показывают, что при введении в ПЭВД 10803-020 более низковязкого компонента SABIC F04660 эффект скольжения усиливается, скорость скольжения смеси становится больше скорости скольжения исходного ПЭВД 10803-020.

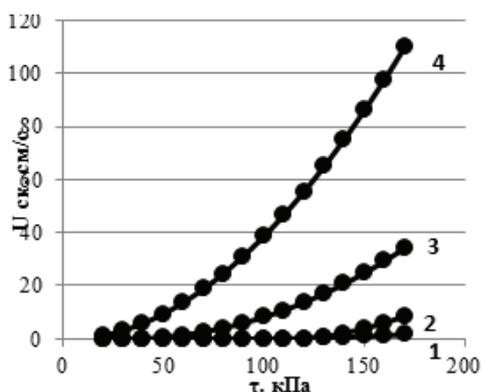


Рис. 4. Зависимости скорости скольжения композиций на основе ПЭВД 10803-020 (1) с содержанием SABIC F04660: 25% (2), 50% (3), 75% (4), при 190°C от напряжения сдвига.

При добавлении 25% SABIC пороговое напряжение сдвига, необходимое для проявления эффекта скольжения, возрастает до 120 кПа по сравнению с 80 кПа для исходного ПЭВД 10803-020. Дальнейшее увеличение доли низковязкого полимера SABIC F04660 в ПЭВД 10803-020 значительно повышает скорость скольжения и уменьшает значение порогового напряжения сдвига до 40 кПа и 20 кПа для смесей 50% и 75% соответственно.

#### Список литературы:

1. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. // В сб. «Методы определения технологических свойств наполнителей и полимерных материалов». М.: МИТХТ, 2014. 130 с.
2. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Яновский Ю.Г., Борьсенкова Е.К., Ярлыков Б.В., Бережная Г.В., Шаталов В.П., Шалганов В.Г., Юдин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2425–2442.
3. Юркин А.А., Суриков П.В., Симонов-Емельянов И.Д. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 86–91.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Володин В.П., Суриков П.В., Ильин А.И., Олиференко М.С., Юркин А.А., Аншин В.С. // Пластические массы. 2011. № 12. С. 59–64.
5. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник / пер. англ. 6-го изд. под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григоровой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 1144 с.

#### Заключение

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что возникновение эффекта скольжения обуславливается, в первую очередь, наличием низковязких компонентов в расплаве полимера. При этом течение расплава самого низковязкого полимера может не сопровождаться скольжением.

В смесях полимеров эффект скольжения связан с наличием более вязкого компонента, который скользит по слою, образованному менее вязким компонентом на стенке канала. Смешение полимеров с сильно различающимися вязкостями расплавов приводит к формированию в каналах перерабатывающего оборудования послойного течения, что приводит к появлению эффекта скольжения. Это справедливо как в случае добавления высоковязкого полимера в низковязкий, так и наоборот. Это позволяет предположить, что возникновение эффекта скольжения может быть связано не столько с изменением молекулярной массы полимера, сколько с молекулярно-массовым распределением.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания № 2014/114 Минобрнауки Российской Федерации (проект № 1984).*

#### References:

1. Simonov-Emel'yanov I.D., Shembel' N.L., Prokopov N.I., Ushakova O.B., Gervald A.Yu., Surikov P.V., Markov A.V., Pashkin I.I. // In the book. «Metody opredeleniya tekhnologicheskikh svojstv napolnitelej i polimernykh materialov» (Methods for determination of technological properties of fillers and polymer materials) :M.: MITHT, 2014. 130 p.
2. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Yanovskij YU.G., Bor'senkova E.K., Yarlykov B.V., Berezhnaya G.V., Shatalov V.P., Shalganov V.G., Yudin V.P. // Polymer Science, Series A: Chemistry, Physics. 1972. V. 14. № 11. P. 2425–2442.
3. Yurkin A.A., Surikov P.V., Simonov-Emel'yanov I.D. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2014. V. 9. № 3. P. 86–91.
4. Simonov-Emel'yanov I.D., Prokopov N.I., Volodin V.P., Surikov P.V., Il'in A.I., Oliferenko M.S., Yurkin A.A., Anshin V.S. // Plasticheskie massy. 2011. № 12. p. 59–64.
5. Cvajfel' Kh., Maer R.D., Shiller M. Dobavki k polimeram: spravochnik / trans. by Eng. 6th Ed. Red. by V.B. Uzdenskogo, A.O. Grigorova. SPb.: COP «Professiya», 2010. 1144 p.

## О ЮБИЛЕЙНЫХ НАУЧНЫХ ЧТЕНИЯХ, ПОСВЯЩЕННЫХ 120-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА Н.А. ПРЕОБРАЖЕНСКОГО

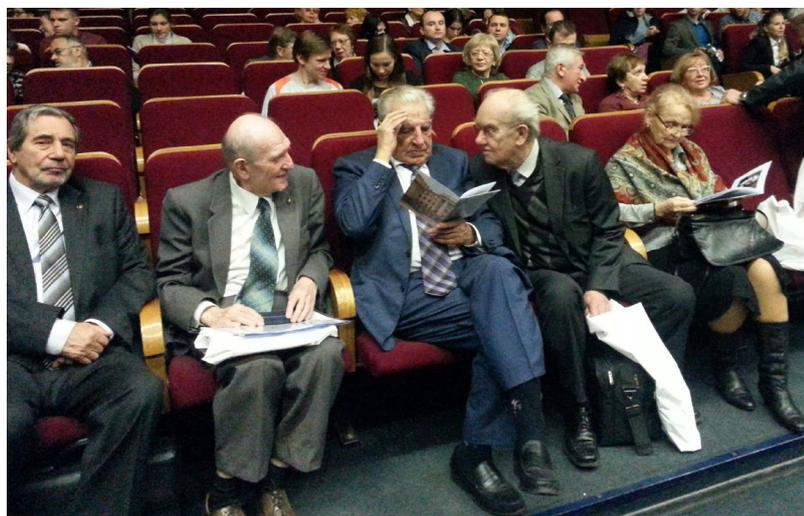
20 октября 2016 года состоялись 4-ые Юбилейные научные чтения, посвященные 120-летию со дня рождения профессора Н.А. Преображенского. Выдающийся химик-органик, ученый с мировым именем, Николай Алексеевич внес огромный вклад в развитие отечественной витаминной промышленности, химии алкалоидов, становление и развитие биоорганической химии. Вся жизнь профессора Н.А. Преображенского является ярким примером беззаветного служения науке и воспитания талантливой научной молодежи. Одним из несомненных достижений научной школы Н.А. Преображенского явилась реализация его идеи о тесном объединении учебного и научного процессов как необходимого условия качественной подготовки высококвалифицированных специалистов. В течение 30 лет профессор Н.А. Преображенский возглавлял кафедру химии и технологии тонких органических соединений МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Среди его учеников и последователей большое число кандидатов и докторов химических наук, 9 человек стали академиками и членами-корреспондентами Академии наук СССР и России.



Мировую известность профессору Н.А. Преображенскому принесли исследования в области алкалоида пилокарпина, завершившиеся полным синтезом этого ценного лекарственного препарата, используемого при лечении глаукомы. Эти работы были отмечены в 1952 году Государственной (Сталинской) премией 1-ой степени, а в 1967 году профессору Н.А. Преображенскому было присвоено звание Героя Социалистического Труда.

В актовом зале МИТХТ собрались преподаватели, научные сотрудники и аспиранты кафедр химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского (ХТБАС) и биотехнологии и промышленной фармации (БТ и ПФ), других подразделений института, выпускники прошлых лет и студенты 3–6 курсов. Общее количество участников Юбилейных научных чтений составило порядка 300 человек.

С приветственным словом к собравшимся обратился президент Московского технологического университета академик А.С. Сигов, который отметил выдающуюся роль профессора Н.А. Преображенского в развитии биоорганической химии в нашей стране и подготовке специалистов для этого востребованного направления.



*Почетные гости и докладчики (слева направо):  
академики Е.С. Северин, В.И. Швеи, А.И. Мирошников, Ю.Н. Бубнов.*

Выступивший затем профессор А.Ф. Миронов рассказал о развитии научных направлений, заложенных Николаем Алексеевичем, на кафедре химии и технологии биологически активных соединений им. Н.А. Преображенского.

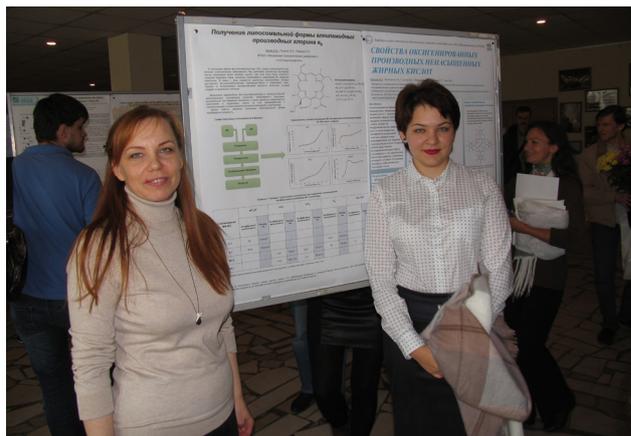
В настоящее время ведутся успешные исследования в области хромопротеидов, синтетических и природных порфиринов, хлоринов и бактериохлоринов. Заметное место занимают работы в области липидов, включая синтез и изучение свойств катионных бесфосфорных глицеролипидов алкильного типа с противоположной активностью, создание транспортных средств направленной доставки нуклеиновых кислот в раковые клетки. Предложены новые липидоподобные соединения на основе аминокислот и коротких пептидов – липопептиды. Важным направлением развития научных идей Николая Алексеевича Преображенского являются исследования в области высших ненасыщенных жирных кислот, их синтетических аналогов и биологически активных метаболитов, включая эйкозаноиды и оксипирины.

Выступившие затем академик Н.С. Зефирова (МГУ), академик Ю.Н. Бубнов (ИНЭОС РАН), член-корреспондент РАН О.И. Койфман (Ивановский химико-технологический университет) и выпускники кафедры ХТГОС МИТХТ (ныне кафедра ХТБАС им. Н.А. Преображенского) академик А.И. Мирошников (ИБХ РАН), академик В.И. Швеи (Московский технологический университет) и член-корреспондент РАН В.И. Цетлин (ИБХ РАН)

## О Юбилейных научных чтениях, посвященных 120-летию со дня рождения профессора Н.А. Преображенского

высоко оценили вклад профессора Н.А. Преображенского в развитие химии природных и биологически активных соединений в нашей стране и его выдающуюся роль в подготовке кадров и рассказали о последних научных достижениях своих коллективов.

В заключение выступил заведующий кафедрой ХТБАС профессор М.А. Грин, который отметил, что профессорско-преподавательский и научный коллектив кафедры успешно развивает творческое наследие своего учителя профессора Н.А. Преображенского, о чем свидетельствует получение в 2016 году Гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ России.



---

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

---

Подписано в печать 25.10.2016  
Уч.-изд. листов 12,0

Формат 60×90/8  
Тираж 100 экз.

Печать цифровая  
Заказ

---

Московский технологический университет  
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 700 руб.