Спецвыпуск

август

2019

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

http://chemsafety.ru

ISSN

2541-9811

ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 3 Спецвыпуск август 2019

Рецензируемый журнал основан в декабре 2016 года
Выходит 2 раза в год
ISSN 2541-9811

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Рощин Александр Викторович – профессор, доктор технических наук, почетный химик РФ, первый заместитель директора, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Кумпаненко Илья Владимирович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель совета

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, Советник РАН, Президиум РАН, Москва, Россия

Члены редакционного совета

Алонсо-Ванте Николас (Nicolas Alonso-Vante) – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция

Банеманн Детлеф В. (Detlef W. Bahnemann) – доктор химических наук, профессор факультета естествознания Ганноверского университета им. Лейбница. Ганновер, Германия

Даниелян Карине Сумбатовна – кандидат биологических наук, доктор географических наук, профессор, секретарь Национального совета по устойчивому развитию при Правительстве Республики Армения, председатель Ассоциации по устойчивому человеческому развитию, Ереван, Республика Армения

Колесников Владимир Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Кондратьев Владимир Борисович – доктор технических наук, генеральный директор, ГосНИИОХТ, Москва, Россия

Кнез Желько (Željko Knez) – доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Мустафина Вера Владиленовна – директор Центра «Содействие устойчивому развитию Республики Казахстан», Алматы, Республика Казахстан

Петросян Валерий Самсонович – доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия

Печенюк Олег Викторович – доктор делового администрирования (DBA), директор НПО "Независимая экологическая экспертиза", Бишкек, Кыргызстан

Сперанская Ольга Александровна – кандидат физико-математических наук, Руководитель Центра «Эко-Согласие» некоммерческая общественная организация, Москва, Россия

Стороженко Павел Аркадьевич – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия

Сычик Сергей Иванович – кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия "Научно-практический центр гигиены", Минск, Республика Беларусь

Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste) – действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия

Тервурт Елена (Elena Tervoort) – PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария

Тихомирова Елена Ивановна – доктор биологических наук, заведующая кафедрой "Экология", Саратовский технический университет, Саратов, Россия

Усин Валерий Викторович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Чая Кристина (Krystyna Czaja) – профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой "Химическая технология и химия полимеров, Опольский университет, Ополе, Польша

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического факультета МГУ, Москва, Россия

Лобанов Антон Валерьевич – профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук,профессор кафедры "Химия", ПГУ, Пенза, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Савицкая Татьяна Вадимовна – доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Трегер Юрий Анисимович – доктор химических наук, советник, НИИЦ «Синтез», Москва, Россия
Штамм Елена Валентиновна – доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна – заведующая редакцией, выпускающий редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Раевская Елена Геннадьевна – ответственный редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Тихонов Игорь Петрович – координатор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич – администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Эпинатьев Игорь Даниилович – редактор, кандидат технических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Дюбанов Михаил Викторович – секретарь редакции, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:
119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-71-18;
E-mail: info@chemsafety.ru, сайт: http://chemsafety.ru

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Том 3, Спецвыпуск, август 2019

Вступительная статья

VII НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ, ФИЗИКА, БИОЛОГИЯ: ПУТИ ИНТЕГРАЦИИ»
А. А. Берлин 5

Наноразмерные объекты и наноматериалы

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КАПИЛЛЯРАМИ
Е. Н. Муратова, А. А. Шемухин 7

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТЫХ И ЗОЛОТО-МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ВОДОРОДОМ
Н. В. Дохликова, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий, С. А. Озерин, Е. И. Руденко, М. В. Гришин, Б. Р. Шуб 16

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ И ПЛАТИНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ
В. А. Харитонов, С. А. Уласевич, С. Ю. Сарвадий, Н. М. Ивашкевич, М. В. Гришин 30

Технологии ликвидации источников химической опасности

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО НИТРАТА ГРАФИТА, СОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ЭТИЛФОРМИАТОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ
А. А. Давыдова, А. А. Войташ, Ю. В. Берестнева, Е. В. Ракша, А. В. Муратов, А. Б. Ересько, В. В. Бурховецкий, Г. К. Волкова, М. В. Савоськин 37

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЛОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ВАРЬИРУЕМОЙ ПОРОЗНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
К. А. Железнова, В. И. Кайль, Е. А. Новикова 47

Утилизация и биодеградация отходов

БЕЗОТХОДНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕДИЦИНСКОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
В. А. Фомичев, А. В. Лобанов 54

Моделирование химических и экологических процессов

АГЕНТ-ОРИЕНТИРОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ МУТАЦИЙ ЧЕЛОВЕКА В СЛУЧАЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ
М. А. Бурилина 62

Индикация и идентификация опасных веществ

ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ПИРИДИНА
Е. С. Васильев, Н. Д. Волков, Г. В. Карпов, И. И. Морозов, А. Г. Сыромятников 76

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENT

Volume 3, Special Issue, August, 2019

Introduction to Issue

SCIENTIFIC YOUTH WORKSHOP "CHEMISTRY, PHYSICS, BIOLOGY: WAYS OF INTEGRATION
A. A. Berlin 5

Nanoscale objects and nanomaterials

LOCALIZATION OF IONIZING RADIATION BY NANOSCALE CAPILLARY CERAMIC MATRIX
E. N. Muratova, and A. A. Shemukhin 7

MODELING OF INTERACTION OF GOLD AND GOLD-COPPER NANOPARTICLES WITH HYDROGEN
N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Yu. Sarvadiy, S. A. Ozerin, E. I. Rudenko, M. V. Grishin, and B. R. Shub 16

INTERACTION OF AMMONIA WITH BINARY COATINGS BASED ON ORGANOBORON AND PLATINUM NANOPARTICLES
Kharitonov V.A., Sarvadiy S.Yu., Ulasevich S.A., Ivashkevich N.M., and Grishin M.V. 30

Technologies for elimination of chemical hazards

SORPTION PROPERTIES OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITE NITRATE CO-INTERCALATED WITH ETHYL FORMATE AND ACETIC ACID
A. A. Davydova, A. A. Voitash, Yu. V. Berestneva, E. V. Raksha, A. V. Muratov, A. B. Eresko, V. V. Burhovetskiy, G. K. Volkova, and M. V. Savoskin 37

SORPTION STUDY OF ALUMINUM OXIDE BASED BLOCK MATERIAL WITH VARIABLE POROSITY
V. I. Kail, K. A. Zheleznova, and E. A. Novikova 47

Utilization and biodegradation of wastes

NON-WASTE PROCEDURE FOR PRODUCING HYDROXYAPATITE FOR MEDICAL AND BIOLOGICAL USE
V. A. Fomichev, and A. V. Lobanov 54

Simulation of chemical and ecological processes

AGENT-ORIENTED MODELING AS A TOOL FOR PREDICTING HUMAN MUTATIONS IN RESPONSE TO EXTERNAL ENVIRONMENT CHANGES
M. A. Burilina 62

Indication and identification of hazardous substances

SPECIFIC ASPECTS OF MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS OF TOXIC CHLOROACETIC ACIDS AND PYRIDINE
E. S. Vasiliev, N. D. Volkov, G. V. Karpov, I. I. Morozov, and A. G. Syromyatnikov 76

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science

Вступительное слово

DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.0

VII НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ, ФИЗИКА, БИОЛОГИЯ: ПУТИ ИНТЕГРАЦИИ»

Журнал «Химическая безопасность» представляет читателям специальный выпуск, посвященный материалам VII научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции». Конференция состоялась 17–19 апреля 2019 г. в г. Москве в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Конференция является продолжением шести предыдущих конференций под одноименным названием, проходивших в 2013–2018 гг. Организатором конференции является Совет молодых ученых ФИЦ ХФ РАН при поддержке дирекции центра.

Неслучайно название школы-конференции – «Химия, физика, биология: пути интеграции». Идея о необходимости тесного взаимодействия трех наук – физики, химии и биологии (естественно дополненного союзом с математикой) как важнейшего фундамента для развития науки была сформулирована в трудах Н.Н. Семенова, лауреата Нобелевской премии, основателя Института химической физики, имя которого носит организатор конференции ФИЦ ХФ РАН.

В продолжение реализации идей Н.Н. Семенова основной целью школы-конференции было развитие взаимодействия между научными коллективами центра и научно-исследовательскими организациями России и СНГ. Основной задачей конференции является поиск междисциплинарных проблем и возможностей их решения путем проведения совместных исследований.

В рамках конференции обсуждались наиболее актуальные фундаментальные проблемы, находящиеся на стыке трех наук: химии, физики и биологии. Среди них были новейшие методы/технологии получения наноматериалов и материалов с новыми функциональными свойствами, в том числе для микроэлектроники, сенсорики, сверхпрочных конструкционных материалов, износостойких покрытий и тонкопленочных изделий. Также были затронуты вопросы, касающиеся компьютерного моделированиях и разработки новых аспектов теории наносистем. Рассмотрены новейшие исследовательские тенденции в области химической кинетики и каталитических процессов. Обсуждены наиболее актуальные вопросы и проблемы различных областей биохимии, биофизики и биотехнологии, экологии и химической безопасности.

В работе конференции приняли участие 86 ученых, представляющих 46 организаций из различных регионов России (Москва, Санкт-Петербург, Самара,

Воронеж, Ставрополь, Челябинск, Тула и др.), из них 79 молодых ученых в возрасте до 35 лет. На конференции было представлено 7 пленарных докладов, подготовленных молодыми руководителями научных подразделений в возрасте до 40 лет, в том числе, молодыми докторами наук, а также 79 устных докладов, которые представляли начинающие ученые - студенты, аспиранты и молодые сотрудники лабораторий различных научных организаций (МГУ им Ломоносова, Сколковский институт науки и технологий, МФТИ, РХТУ им. Менделеева, МИФИ, РГТУ им. Баумана, различных институтов РАН и др.).

Идея междисциплинарности, несомненно, способствует плодотворному решению научных проблем. Важнейшей деталью также является сам формат мероприятия – «школа-конференция» – в рамках которого успешные молодые ученые, в т.ч. доктора наук, руководящие исследованиями и научными группами, провели для своих начинающих путь в науке коллег пленарные лекции по традиционным направлениям школы-конференции, а также поделились своим опытом ведения междисциплинарных исследований.

В специальном выпуске опубликованы статьи молодых ученых, представленные на конференции в виде докладов и соответствующие тематике журнала «Химическая безопасность». По общему мнению, эти статьи заслуживают внимания со стороны профильных научных организаций с точки зрения возможности проведения совместных научно-исследовательских работ по приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

Пожелаем дальнейших успехов начинающим ученым и все более тесной интеграции трех основополагающих наук – химии, физики и биологии.

Академик РАН, научный руководитель ФИЦ ХФ РАН, председатель программного комитета школы-конференции,
член редакционной коллегии журнала «Химическая безопасность»,
А.А. Берлин

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 538.97 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.5

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ КАПИЛЛЯРАМИ

Е. Н. Муратова[1]*, А. А. Шемухин[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия, *e-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru
[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

Аннотация – Локализация ионизирующего излучения имеет важное значение при его воздействии на живые системы, а также при его применении в различных отраслях промышленности и в научных исследованиях и разработках. Исследовано прохождение и рассеяние ускоренных ионов гелия при облучении диэлектрических керамических матриц на основе нанопористого оксида алюминия. В качестве источника пучка He^+ использовался ускорительный комплекс МГУ HVEE AN-2500 с энергией 1,2–2 МэВ. Взаимодействие ионов с матрицей и его влияние на изменение структуры пор изучали методом резерфордовского обратного рассеяния. Продемонстрирована возможность эффективной и управляемой локализации ионизирующего излучения с помощью указанных матриц, содержащих наноразмерные капиллярные поры, что открывает широкую перспективу использования полученных результатов в различных областях.

Ключевые слова: керамические матрицы, нанопористый оксид алюминия, мембраны, ионизирующее излучение, резерфордовское обратное рассеяние.

LOCALIZATION OF IONIZING RADIATION BY NANOSCALE CAPILLARY CERAMIC MATRIX

E. N. Muratova[1]*, and A. A. Shemukhin[2]

[1]Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia,
*e-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru
[2]Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, Russia

Received June 24, 2019

Abstract – Localization of ionizing radiation is of vital importance in the context of its influence on living systems, as well as its use in a variety of industrial fields and in research and development activities. The transmission and scattering of accelerated helium ions irradiated through dielectric ceramic matrices based on nanoporous aluminum oxide were studied. An accelerator complex HVEE AN-2500 with an energy of 1.2–2 MeV developed in the Moscow State University was used as a He^+ beam source. The interaction of helium ions with the matrix and its effect on changes in matrix pore structure was examined by the Rutherford backscattering method. A possibility of effective and controlled localization of ionizing radiation using the indicated matrices with nanosized capillary pores was demonstrated, which could open up a broad prospect for applying the obtained results in various fields.

Keywords: ceramic matrices, nanoporous alumina, membranes, ionizing radiation, Rutherford backscattering.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что степень опасности воздействия радиации на живые системы, в том числе на организм человека, зависит от типа излучения и его интенсивности. Облучение большими дозами оказывает на организм вредное воздействие, в результате которого повреждаются ДНК клеток, клетки мутируют, становятся неполноценными в функциональном отношении или гибнут. В то же время малые дозы радиации активизируют систему защиты организма и могут использоваться в полезных целях, например, в медицине. На сегодняшний день важной проблемой остается определение безопасной дозы облучения для различных видов живых систем. Многие научные группы мира разрабатывают методологические и технологические основы для снижения риска применения тотального облучения при опухолях гематогенного и негематогенного происхождения [1–3]. До сих пор остается актуальным вопрос определения предельной безопасной дозы облучения для различных видов живых систем.

В связи с этим актуальными являются исследования влияния ионизирующего излучения на живые системы на микроуровне с помощью локализованного воздействия высокоэнергетических заряженных пучков ионов. Важной задачей при использовании пучков ионов является их корректная транспортировка к объекту исследования без потерь энергии.

Исследования прохождения положительных ионов через канал диэлектрической природы стали интенсивно развиваться в 1990-х годах с момента открытия guiding-эффекта (эффект самоорганизации заряженного канала на внутренних стенках капилляра и, как следствие, самоформирование направленного транспорта падающих ионов вдоль его оси) [4, 5]. Одним из основных ожидаемых применений микропучков ионов было облучение живых клеток, что стимулировало увеличение количества исследований по выведению луча в атмосферу с целью снижения опасности воздействия. В последние годы в качестве устройств, фокусирующих ионизирующее излучение, стали чаще всего использоваться капилляры из полиэтилентерефталата (ПЭТ-капилляры) и пористые мембраны [6]. Для обоих типов фокусирующих систем исследуются их пропускающие свойства, изучаются зависимости коэффициента пропускания ионов от угла падения пучка. В том и в другом случае пучок фокусируется в диэлектрическом канале, образованном механическим или химическим способами.

В некоторых работах [6–10] ученые описывают процесс прохождения пучков ионов через диэлектрические каналы с сохранением первоначальной энергии и заряда. Они объясняют это появлением на стенках канала заряда, формирующегося вследствие ударения о материал стенок положительных ионов и выбивания электронов. Другим словами, в диэлектрическом канале образуется фокусирующая среда для потока ионов. Все известные работы в этой области основаны на применении каналов с микроразмерным разрешением, например, стеклянные микроканальные пластины с цилиндрическими капиллярами, конусные боросиликатные капилляры.

Одним из широко применяемых методов анализа структуры и состава твердотельных образцов с высоким разрешением является резерфордовское обратное рассеяние (РОР) [6, 11–13]. При этом все большее внимание уделяется применению диэлектрических матриц из нанокапилляров. Использование нанокапилляров с различной геометрией пор позволяет расширить прикладные возможности методики РОР. Идеальной матрицей для нанокапилляров является один из видов керамики – пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [7, 10, 14] благодаря особенностям своей структуры [15, 16]. ПАОА получают методом электрохимического анодирования. ПАОА представляет собой массив упорядоченных наноразмерных однородных по диаметру и высоте пор, параметры которых можно четко регулировать, меняя технологию получения материала. За счет реализации эффекта малого углового рассеяния, возникающего на внутренних стенках диэлектрического капилляра, ПАОА может обеспечить заданную транспортировку пучков ионов, способствуя локализации высокоэнергетического ионного воздействия и выведению потока ионов в воздушную атмосферу [7, 17, 18].

Целью работы являлось определение явлений, возникающих при взаимодействии заряженных ионов гелия с диэлектрической пористой мембраной на основе оксида алюминия и установление возможности управления ионным пучком с помощью такой мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические мембраны на основе ПАОА формировались методом электрохимического анодного окисления [16]. Исходным материалом являлась фольга из алюминия (с чистотой по основному компоненту 99,999%) толщиной 10 мкм (ГОСТ 618-2014). В процессе получения мембран варьировались такие технологические параметры, как состав электролита, напряжение, время и т.д. Это позволило формировать мембраны с контролируемой геометрией.

Для изучения прохождения ионного излучения вдоль диэлектрических каналов в НИИЯФ МГУ был создан специальный комплекс на основе ускорителя АН-2500 [19, 20]. Ускоритель на базе системы Ван дер Граафа способен ускорять заряженные частицы (протоны и α-излучение) до энергии 2,5 МэВ. Разработанный комплекс представлял собой экспериментальную камеру, содержащую коллимирующие диафрагмы, систему контроля пучка, систему обнаружения обратно рассеянных ионов и гониометрическую систему. Принцип работы комплекса заключается в том, что коллимированный ионный пучок He^+ с энергией 1,2–2 МэВ поступает в мембрану, где одна его часть проходит сквозь диэлектрические каналы и регистрируется с использованием чашки Фарадея, а вторая – рассеивается и регистрируется с помощью полупроводникового детектора. Во время экспериментов обнаруженный угол рассеяния равнялся 165° и 105°, диаметр пучка на поверхности мембраны – 1 мм, остаточное давление в камере не превышало $5 \cdot 10^{-4}$ Па, плотность тока на мишени поддерживалась на уровне 4 нА.

Исследование керамических пористых структур проводилось следующим образом: мембрану в камере размещали так, чтобы пучок ионов попадал на ее

лицевую сторону, далее образец вытаскивался из камеры, переворачивался, чтобы пучок попал на обратную сторону мембраны. Такая методика позволяет оценить структуру мембраны с двух сторон. Во время ряда измерений менялся угол падения пучка относительно нормали поверхности мембраны.

В ходе работы проводилось исследование механических свойств нанопористых мембран методом инструментального индентирования (наноидентирования) с помощью микро/нанотвердомера с функцией скретч-тестирования [21]. Данный метод основан на измерении и анализе зависимости нагрузки от глубины внедрения алмазного индентора (твердого наконечника известной формы) при вдавливании последнего в поверхность материала.

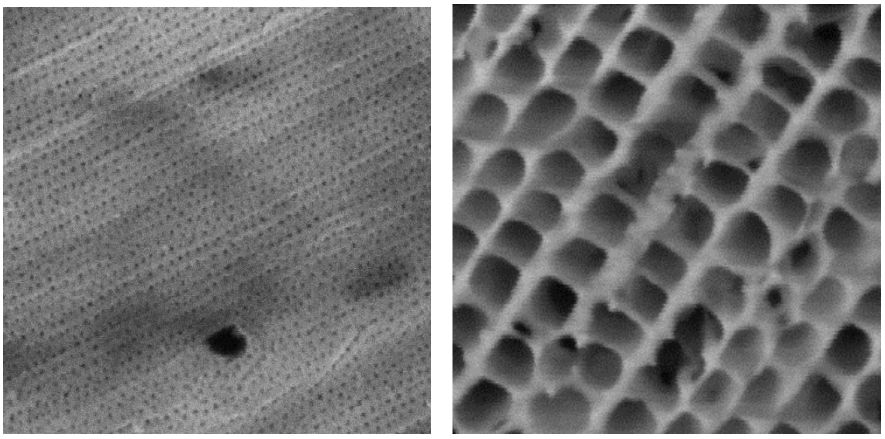
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы, в зависимости от условий анодирования, были получены нанопористые мембраны толщиной 5–15 мкм и диаметром пор в диапазоне от 20 до 250 нм. Для изучения взаимодействия ионных пучков высоких энергий с диэлектрическими матрицами были выбраны две серии мембран, значительно различающиеся по диаметру пор (табл. 1).

Таблица 1. Параметры мембран ПАОА, использованных для изучения взаимодействия с ионным облучением

Основа электролита	Средний диаметр пор, нм	Толщина мембраны, мкм	Концентрация пор, шт/мкм^2
H_2SO_4	20	10	350
H_3PO_4	200	15	50

Структуру полученных мембран исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рисунке 1 в одинаковом масштабе (2х2 мкм) показаны примеры двух поверхностей мембран. Видно, что полосы от прокатки фольги задают линейное направление формирования пор, ограничивая естественное гексагональное распределение. Существенно отличаются диаметры пор представленных мембран: 25 нм (рис. 1а) и 250 нм (рис. 1б).



а б

Рис. 1. СЭМ-изображения 2 х 2 мкм поверхности мембран, полученных в электролитах на основе H_2SO_4 (а) и H_3PO_4 (б).

Были определены механические свойства мембран толщин 10 мкм методом инструментального индентирования. Полученные средние значения твердости (H = 3,9 ГПа) и модуля упругости (E = 47,6 ГПа), свидетельствуют о том, что исследуемые образцы являются достаточно прочными, несмотря на свою пористость, что объясняется геометрией пор (малым диаметром пор и большим расстоянием между ними).

В основе метода РОР лежат физические законы взаимодействия налетающей частицы и атома мишени: передача энергии и закон сохранения импульса при процессах упругих взаимодействий двух тел [11]. Энергия рассеянных частиц зависит от массы ядра, с которым произошло столкновение, благодаря чему метод позволяет проводить анализ элементного состава вещества и распределения элементов по глубине исследуемых образцов. На спектрах РОР различие в энергии ионов гелия, испытавших обратное рассеяние на атомах поверхности образца/мишени, увеличивается с ростом их массы. Таким образом, чувствительность метода РОР зависит от массы, порядкового номера и глубины залегания атомов определяемого элемента.

При транспортировке пучка заряженных частиц через мембраны важно, чтобы большая часть частиц не взаимодействовала с поверхностью пор. В случае взаимодействия пучок частиц потеряет часть своей энергии и будут большие потери в интенсивности пучка после мембраны. При этом если регистрировать число прошедших ионов с помощью токового прибора, то сложно учесть вклад вторичной эмиссии электронов при взаимодействии со стенкой. При этом их вклад может вносить ошибку в изучение угловых распределений и подсчет числа прошедших ионов.

Ввиду сказанного, оценку коэффициента прохождения пучков ионов сквозь нанопористую мембрану, а кроме того возможного изменения их энергии проводили путем снятия спектров ионов He^+, обратно рассеянных от поверхности мембраны и от поверхности мишени, находящейся за мембраной. Отношение количества данных обратно рассеянных ионов позволяет получить коэффициент прохождения частиц. По величине сдвига спектра обратно рассеянных ионов от поверхности мембраны и от поверхности мишени, находящейся за мембраной, можно судить об изменении энергии ионов, прошедших сквозь мембрану.

На рисунках 2 и 3 изображены результаты РОР, полученные при прохождении ионного пучка, падающего на лицевую (верх) и на заднюю (низ) сторону мембран ПАОА. Мембраны сформированны с применением двух различных электролитов – серной и фосфорной кислоты, и, согласно данным в таблице 1, обладают разной геометрией.

Из рисунков видно, что спектры имеют три ярко выраженных скачка, которые соответствуют кислороду, алюминию и фосфору/сере. На рисунке 2 для двух способов снятия спектров уровень сигнала после каждого скачка практически постоянен, что говорит о равномерном распределении каждого элемента по глубине образца. На рисунке 3 только первая и третья ступеньки в точности повторяют друг друга. Следовательно, кислород и сера распределены равномерно по всей толщине.

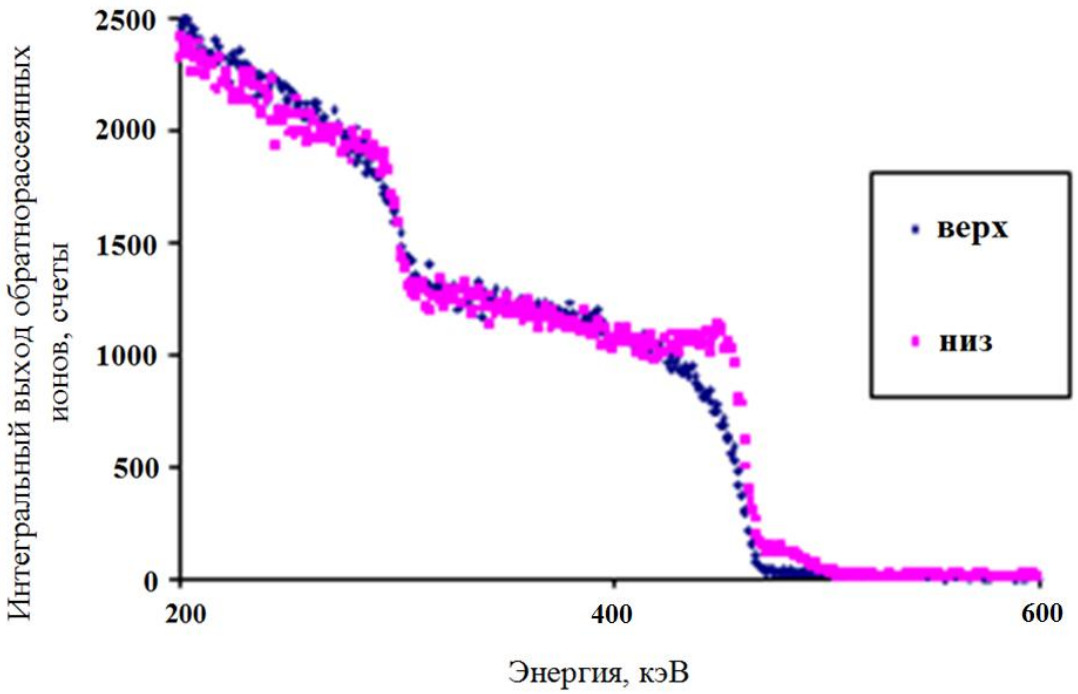


Рис. 2. Энергетический спектр обратно рассеянных ионов He^+ с энергией 1,2 МэВ для мембраны ПАОА, полученной в электролите на основе H_3PO_4.

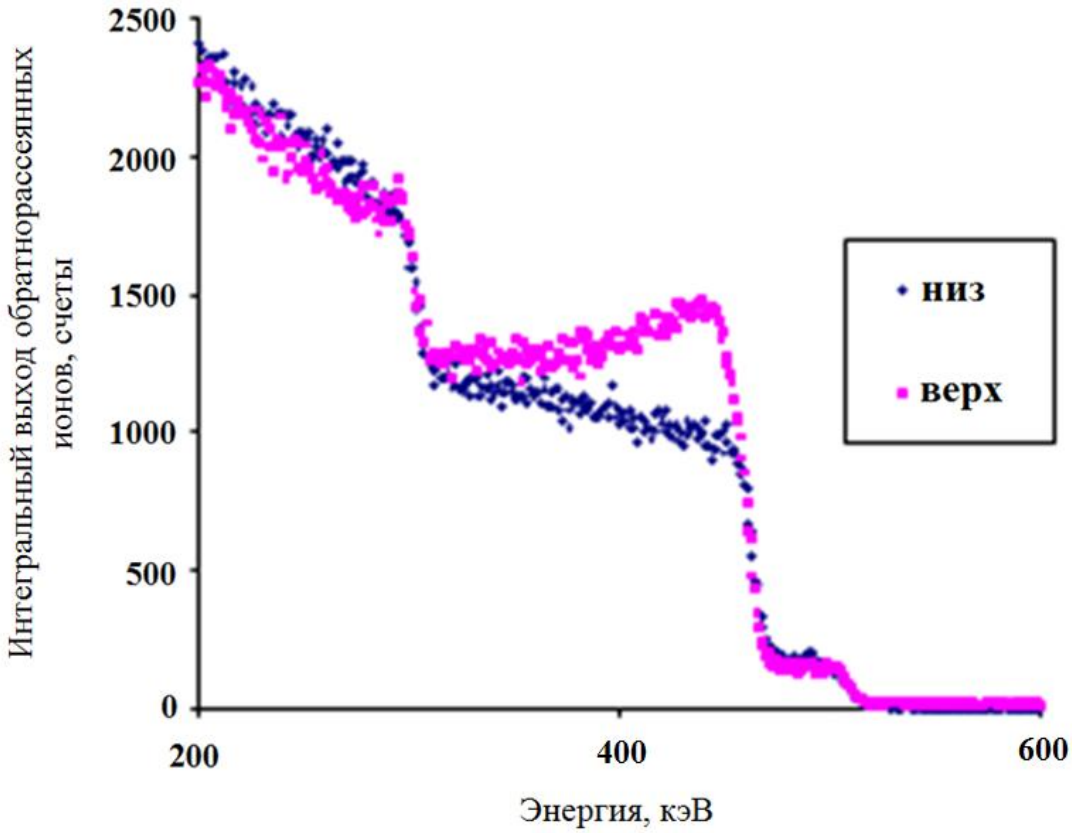


Рис. 3. Энергетический спектр обратно рассеянных ионов He^+ с энергией 1,2 МэВ для мембраны ПАОА, полученной в электролите на основе H_2SO_4.

В диапазоне энергий, соответствующих алюминию, имеются расхождения при снятии спектров с двух сторон мембраны. Для спектра,

соответствующего лицевой стороне, наблюдается резкий рост выхода обратно рассеянных ионов при повышении энергии падающего пучка. При этом обратная ситуация наблюдается для спектра задней стороны мембраны. Это говорит о том, что для атомов алюминия наблюдается градиент концентрации по глубине: на лицевой стороне мембраны содержание алюминия заметно ниже, чем на оборотной. Причиной такого распределения может являться неполное истощение алюминия в подложке в процессе анодирования. Иногда требуется введение дополнительного этапа удаления остаточного алюминия с задней стороны химическим травлением в концентрированной серной кислоте.

Кислород, фосфор, сера и другие возможные элементы являются продуктами электрохимический реакции, т.е. элементами, которые встроились в матрицу оксида алюминия в процессе анодирования. Они в некоторой степени являются дефектами пористой структуры и снижают ее сопротивление. Таким образом, чем больше таких анионов, тем хуже мембраны позволяют реализовать эффект фокусировки пучка, т.к. присутствие анионов способствует утечке заряда, а не формированию фокусирующего канала за счет зарядки внутренних стенок поры. Полученные результаты показывают, что присутствие серы (рис. 3) делает мембрану непригодной для транспортировки ионных пучков низкой энергии.

Однако, такие мембраны вполне пригодны для транспортировки пучков заряженных частиц с энергией более 1,5 МэВ. В этом случае процесс транспортировки может обеспечиваться отраженными ионами, испускаемыми под углами скольжения, то есть за счет малоуглового рассеяния. Результаты исследований прохождения высокоэнергетического ионного облучения сквозь мембрану ПАОА при разных положениях образца представлены на рисунке 4.

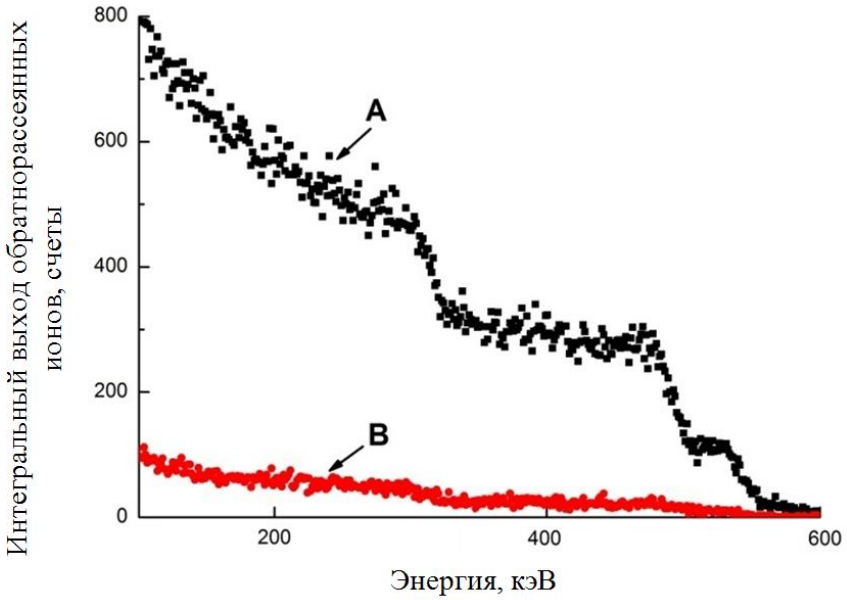


Рис. 4. Энергетический спектр обратно рассеянных ионов He^+ с энергией 1,5 МэВ для мембраны ПАОА, полученной в электролите на основе H_2SO_4: пучок движется по нормали к поверхности (кривая А) и при отклонении пучка на 3 градуса (кривая В).

Снятие спектра РОР проводили для двух направлений пучка: перпендикулярно поверхности мембраны (кривая А) и под углом в 3° (кривая В). Детектируемый угол составлял 165°. Исследование преимущественной направленности пор показало, что при ориентации мембраны оксида алюминия по нормали к падению анализирующего пучка, регистрируется максимальный выход ионов в результате прохождения их сквозь образец. Напротив, когда мембрана ПАОА отклонена на несколько градусов от направления падения ионного пучка (кривая В), выход обратно рассеянных ионов регистрирующей среды резко падает: в 14 раз по сравнению с параллельным направлением (кривая А). Это свидетельствует о том, что при прохождении пучка по нормали к поверхности пор мембраны, последние выполняют функцию каналирования: большая часть ионов пролетает пористую структуру без потерь энергии.

В данной работе под эффектом каналирования понимается движение иона вдоль канала, ограниченного совокупностью параллельных друг другу плотноупакованных цепочек атомов кристалла. При вхождении в такой канал под малым углом к его оси ион в течение длительного времени будет двигаться вдоль оси канала, испытывая попеременное отражение от противоположных стенок из-за электростатического взаимодействия с атомами [12], при этом потери энергии снижаются, а длина пробега заметно возрастает. Следовательно, методику РОР в сочетании с каналированием можно использовать для анализа коэффициента пропускания оксидных матриц.

В работе [10] показано, что коэффициент пропускания ионов гелия сквозь наноразмерную матрицу ПАОА составляет 60–70%. Это согласуется с моделью создания потенциала на диэлектрических стенках пор при прохождении частиц сквозь мембрану. Таким образом, часть ионов сразу попадает в канал, а часть отклоняется от начального направления и попадает в потенциальную диэлектрическую матрицу канала. Это способствует образованию сфокусированного потока заряженных частиц, который может быть использован для реализации эффекта каналирования потока ионов гелия с энергией 1,5–2 МэВ и дальнейшей возможностью выведения ионного облучения в воздушную атмосферу.

Важно отметить, что воздействие ускоренных ионов на мембрану является хоть и незначительным, но необратимым для структуры пористого слоя. Под действием ионных пучков происходят процессы дефектообразования и аморфизации Особенно это заметно при отклонении угла падения пучка от нормали к поверхности мембраны. Полученные результаты говорят о том, что методика РОР может быть использована для исследования нанопористой мембраны ПАОА и контролирования *in situ* изменений структуры под действием ионного облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения взаимодействия ионизирующего излучения с материалом диэлектрических керамических мембран на основе ПАОА получены образцы мембран с упорядоченным массивом каналов с диаметром пор 20 и 200 нм.

Результаты РОР показали, что применение H_2SO_4 в качестве электролита приводит к включению анионов серы в структуру мембраны по всей ее толщине во время процесса анодирования. Присутствие серы делает мембрану непригодной для транспортировки ионных пучков низкой энергии. Напротив, использование H_3PO_4 в качестве электролита способствует меньшему включению примесных анионов в глубину мембраны. Следовательно, такие структуры привлекательны для обеспечения транспорта и реализации эффекта каналирования потока ионов гелия с энергией 1,5–2 МэВ.

Предложен метод наблюдения за изменением структуры мембраны в режиме *in situ* под действием ионного облучения с использованием методики РОР в сочетании с каналированием (пропусканием пучка ионов в направлении, параллельном оси пор мембраны). Было выявлено, что повышение выхода обратно рассеянных ионов в направлении каналирования ведет к деградации структуры пор.

В целом, показана возможность эффективной и управляемой локализации ионизирующего излучения с помощью керамических нанопористых матриц на основе ПАОА, содержащих наноразмерные капиллярные поры, что открывает широкую перспективу использования полученных результатов в различных областях, например, в фундаментальных исследованиях (изучение свойств материалов, создание материалов с заданными свойствами, например, аморфизация, дефектообразование), в микро- и оптоэлектронике (нанолитография, ионная имплантация и др.), в биомедицине (лечение онкологических заболеваний), в сенсорике и других.

Список литературы:

1. *De Felice F. et al.* // The Breast Journal. 2017. V. 23. No. 5. P. 563. DOI: 10.1111/tbj.12792.
2. *Bergonie J., Tribondeau L.* // The Yale Journal of Biology and Medicine. 2003. V. 76. No. 4-6. P. 181.
3. *Cella L. et al.* // Radiation Oncology. 2013. V. 8. No. 1. P. 22. DOI: 10.1186/1748-717X-8-22.
4. *Jordan P.C., Bacquet R.J., McCammon J.A., Tran P.* // Biophys. J. 1989. V. 55. P. 1041. DOI: 10.1016/S0006-3495(89)82903-0.
5. *Chung S.H., Allen T.W., Hoyles M. et al.* // Biophys. J. 1999. V. 77. P. 2517. DOI: 10.1016/S0006-3495(99)77087-6.
6. *Stolterfoht N., Bremer J.H., Hoffmann V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 133201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.133201.
7. *Комаров Ф.Ф., Камышин А.С., Гришин П.А.* // Журнал нано- и электронной физики. 2013. Т. 5. № 1. С.01015.
8. *Вохмянина К.А., Жукова П.Н., Иррибарра Э.Ф. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 3. С. 83. DOI: 10.7868/S0207352813030244.
9. *Шемухин А.А., Балакшин Ю.В., Черных П.Н., Черныш В.С.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 4. С. 25. DOI: 10.7868/S0207352813040215.
10. *Шемухин А.А., Муратова Е.Н.* // Письма в журнал технической физики. 2014. Т. 40. № 5. С. 67.
11. *Ташлыкова-Бушкевич И.И.* Метод резерфордовского обратного рассеяния при анализе состава твердых тел. Учеб.-метод. пособие. Минск: БГУИР, 2003. 52 с.

12. *Горшков О.Н.* Применение методов резерфордовского обратного рассеяния ионов и ионно-индуцированного рентгеновского излучения для анализа элементного состава и структурного совершенства твердых тел. Учеб.-метод. матер. Н. Новгород: ННГУ. 2007. 59 с.
13. *Гамарц А.Е., Лебедев В.М., Мошников В.А., Чеснокова Д.Б.* // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. Вып. 10. С. 1195.
14. *Шемухин А.А., Муратова Е.Н., Мошников В.А. и др.* // Вакуумная техника и технология. 2014. Т. 24. № 1. С. 43.
15. *Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C. et al.* // Surface Science. 2011. V. 605. No. 3-4. P. 441. DOI: 10.1016/j.susc.2010.11.015.
16. Муратова Е.Н. Дис. … канд. техн. наук. СПб: СПбГЭТУ, 2014.
17. *Muratova E.N., Shemukhin A.A.* // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V. 917. P. 092016. DOI: 10.1088/1742-6596/917/9/092016.
18. *Luchinin V.V., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Samigullin R.S.* // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 586. No. 1. P. 012008. DOI: 10.1088/1742-6596/586/1/012008.
19. *Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Balakshin Yu.V., Chernush V.S.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. V. 354. P.274. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.11.090.
20. *Балакшин Ю.В., Шемухин А.А., Назаров А.В. и др.* // Журнал технической физики. 2018. Вып. 12. С. 1900. DOI: 10.21883/JTF.2018.12.46796.41-18.
21. https://constanta.nt-rt.ru/images/manuals/mikro2.pdf (дата обращения 24.06.2019).

References:

1. *De Felice F. et al.* // The Breast Journal. 2017. V. 23. No. 5. P. 563. DOI: 10.1111/tbj.12792.
2. *Bergonie J., Tribondeau L.* // The Yale Journal of Biology and Medicine. 2003. V. 76. No. 4-6. P. 181.
3. *Cella L. et al.* // Radiation Oncology. 2013. V. 8. No. 1. P. 22. DOI: 10.1186/1748-717X-8-22.
4. *Jordan P.C., Bacquet R.J., McCammon J.A., Tran P.* // Biophys. J. 1989. V. 55. P. 1041. DOI: 10.1016/S0006-3495(89)82903-0.
5. *Chung S.H., Allen T.W., Hoyles M. et al.* // Biophys. J. 1999. V. 77. P. 2517. DOI: 10.1016/S0006-3495(99)77087-6.
6. *Stolterfoht N., Bremer J.H., Hoffmann V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 133201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.133201.
7. *Komarov F.F., Kamyshin A.S., Grishin P.A.* // Zhurnal nano- i elektronnoi fiziki [Journal of nano- and electronic physics]. 2013.V. 5. No. 1. P.01015 [in Belarusian].
8. *Vokhmyanina K.A., Zhukova P.N., Irribarra E.F. et al.* // J. Synch. Investig. 2013. V.7. No. 2. P. 271 DOI: 10.1134/S1027451013020249.
9. *Shemukhin A.A., Balakshin Yu.V., Chernykh P.N., Chernysh V.S.* // J. Synch. Investig. 2013. V. 7. P. 318. DOI: 10.1134/S1027451013020456.
10. *Shemukhin A.A., Muratova E.N.* // Russian J. Technical Physics Letters. 2014. V. 40. No. 3. P. 219. DOI: 10.1134/S1063785014030110.
11. *Tashlykova-Bushkevich I.I.* Rutherford backscattering method in the analysis of the composition of solids. Study guide. Minsk: BGUIR, 2003. 52 p. [in Russian].
12. *Gorshkov O.N.* Application of methods of Rutherford backscattering of ions and ion-induced x-ray radiation for analysis of elemental composition and structural perfection of solids. Study guide. N. Novgorod: NNGU, 2007. 59 p. [in Russian].
13. *Gamarts A.E., Lebedev V.M., Moshnikov V.A., Chesnokova D.B.* // Russian J. Semiconductors. 2004. V. 38. No. 10. P. 1160. DOI.org/10.1134/1.1808820.
14. *Shemukhin A.A., Muratova E.N., Moshnikov V.A. et al.* // Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya [Vacuum equipment and technology]. 2014.V. 24. No. 1. P. 43. [in Russian].
15. *Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C. et al.* // Surface Science. 2011. V. 605. No. 3-4. P. 441. DOI: 10.1016/j.susc.2010.11.015.

16. *Muratova E.N.* Ph.D. Thesis (Engineering). Saint Petersburg: SPbGETU, 2014 [in Russian].
17. *Muratova E.N., Shemukhin A.A.* // Journal of Physics: Conf. Series. 2017. V. 917. P. 092016. DOI: 10.1088/1742-6596/917/9/092016.
18. *Luchinin V.V., Moshnikov V.A., Muratova E.N., Samigullin R.S.* // Journal of Physics: Conf. Series. 2015. V. 586. No. 1. P. 012008. DOI: 10.1088/1742-6596/586/1/012008.
19. *Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Balakshin Yu.V., Chernush V.S.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2015. V. 354. P.274. DOI: 10.1016/j.nimb.2014.11.090.
20. *Balakshin Yu.V., Shemukhin A.A., Nazarov A.V., Kozhemiako A.V., Chernysh V.S.* // Russian J. Technical Physics. 2018. V. 63. No. 12. P. 1861. DOI: 10.1134/S106378421812023X.
21. https://constanta.nt-rt.ru/images/manuals/mikro2.pdf (accessed 24.06.2019).

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 544.47 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗОЛОТЫХ И ЗОЛОТО-МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ВОДОРОДОМ

Н. В. Дохликова, А. К. Гатин, С. Ю. Сарвадий, С. А. Озерин, Е. И. Руденко, М. В. Гришин, Б. Р. Шуб

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: dohlikovanv@gmail.com

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

Аннотация – Гидрирование наночастиц может являться ключевой стадией обезвреживания опасных химических веществ, в том числе монооксида углерода. В работе представлены результаты квантово-химического моделирования процесса гидрирования золотых и биметаллических золото-медных наночастиц на примере их взаимодействия с атомарным водородом при варьировании элементного состава кластера и мест адсорбции атома водорода. Предсказаны эффекты взаимодействия кластеров Au и Cu с атомарным водородом, которые были подтверждены результатами исследования адсорбционных свойств указанных наночастиц с помощью методик сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Показано, что водород устойчиво хемосорбируется на наночастицах. По данным DFT-моделирования адсорбции водорода установлено, что изменения электронной структуры биметаллической наносистемы могут способствовать повышению химической активности, например, в реакциях нанокатализа.

Ключевые слова: наночастицы, золото, медь, биметаллы, водород, адсорбция, взаимодействие, теория функционала плотности, моделирование, сканирующая туннельная микроскопия, Оже-спектроскопия.

MODELING OF INTERACTION OF GOLD AND GOLD-COPPER NANOPARTICLES WITH HYDROGEN

N. V. Dokhlikova, A. K. Gatin, S. Yu. Sarvadii, S. A. Ozerin, E. I. Rudenko, M. V. Grishin, and B. R. Shub

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: dohlikovanv@gmail.com

Received June 18, 2019

Abstract – Hydrogenation of nanoparticles is known to be a key step in deactivation of hazardous chemicals, including carbon monoxide. The results of quantum-chemical modeling the process of hydrogenation of gold and bimetallic gold-copper nanoparticles are presented using an example of their interaction with atomic hydrogen under varying parameters of elemental composition of clusters and adsorption sites of hydrogen atom. The effects of the interaction of Au and Cu clusters with atomic hydrogen have been predicted and further confirmed by the results of studying the adsorption properties of the nanoparticles using scanning tunneling microscopy and Auger electron spectroscopy techniques. It has been shown that hydrogen is stably chemisorbed on nanoparticles. According to the DFT simulation

analysis of hydrogen adsorption, the changes in electronic structure of the bimetallic nanosystem are found to contribute in increase of the system's chemical activity which can be useful, for example, in nanocatalyzed reactions.

Keywords: nanoparticles, gold, copper, bimetals, hydrogen, adsorption, interaction, density functional theory, modeling, scanning tunneling microscopy, Auger electron spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Современные исследования функциональных наноматериалов на основе биметаллических систем показали, что последние обладают перспективными для катализаторов химических реакций свойствами, такими как селективность [1], реакционная способность [2] и высокая стабильность [3]. Основным фактором, приводящим к нелинейному изменению параметров биметаллической системы, является синергетический эффект. Возникновение этого эффекта, в частности, связано со взаимодействием между атомами различной природы, а также с деформацией геометрической структуры за счет изменения различных параметров решетки кристаллов исходных веществ [4]. Согласно результатам исследований, допирование золотых наночастиц атомами переходных или благородных металлов, может привести к сильному изменению адсорбционных и каталитических свойств полученной биметаллической наносистемы [5]. Например, в работе [6] проводилось исследование окисления CO на кластерах MAu_6 (M = Ni, Pt, Pd). Расчеты показали, что при допировании золотого кластера никелем кислород адсорбируется атомарно. Допирование медью, электронная структура которой схожа с электронной структурой золота, также приводит к существенному изменению каталитических свойств кластеров биметаллов [7], например, к снижению реакционного барьера в реакции окисления CO. При этом, однако, может ухудшаться селективность за счет сильного связывания катализатора с CO. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что наночастицы биметаллов представляют собой системы со сложноорганизованной внутренней структурой, зависящей от атомной и электронной конфигурации входящих в нее атомов. Поиск и исследование ключевых факторов, определяющих каталитические свойства наночастиц биметаллов является одной из главных целей, как настоящей работы, так и нанокатализа в целом.

В реальных биметаллических наночастицах синергизм может иметь очень запутанный характер, связанный со взаимным влиянием компонентов друг на друга и на протекающие процессы, что усложняет описание и исследование таких наносистем [8]. Однако в численных экспериментах можно осуществить точный контроль изменений атомной и электронной структуры моделей наночастиц и достичь, таким образом, лучшего понимания каталитических реакций с их участием. Ранее нами было проведено исследование трансформации атомной и электронной структуры кластеров Au и Au-Ni при взаимодействии с атомарным водородом [9, 10]. Согласно полученным данным, адсорбция водорода на кластере золота вызывает локальное снижение плотности состояний вблизи уровня Ферми, что в рамках резонансной модели хемосорбции означает уменьшение химической активности кластера при том, что кристаллическое золото является химически инертным материалом. При

адсорбции водорода на кластере никеля подобного снижения плотности состояний не происходит. Допирование никелем золотого кластера приводит к перераспределению электронной плотности и трансформации атомной структуры кластера, что может улучшить каталитические свойства золотой подсистемы кластера биметалла Au-Ni.

В данной работе изложены результаты численного моделирования взаимодействия атома водорода с золотыми и золото-медными наночастицами. Как известно, гидрирование является стадией большого количества различных каталитических реакций, в том числе может использоваться для обезвреживания опасных химических веществ [11]. В нашей работе это было показано на примере окисления CO на золотых наночастицах [12]. В настоящем исследовании некоторые результаты предыдущих работ [9, 10, 12] сопоставляются с новыми данными о физико-химических свойствах золотых и золото-медных кластеров. В данной работе было проведено DFT-моделирование, цель которого состояла в определении качественных тенденций изменения адсорбционных свойств кластеров золота и системы золото-медь на примере взаимодействия с атомарным водородом при варьировании элементного состава кластера и мест адсорбции атома водорода. Полученные расчетные данные будут сопоставлены с результатами проведенного эксперимента по адсорбции водорода на наноструктурированном золото-медном покрытии с использованием методики сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

МЕТОДИКА DFT-МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численный эксперимент, моделирующий взаимодействие водорода с наночастицами золота и системы золото-медь, проведен в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении и с функционалом PBE. Для расчетов использовались программные пакеты QuantumEspresso 5.1.1 (QE) [13] и OpenMX 3.8 (OMX) [14]. В QE релятивистские поправки движения электронов учтены при генерации ультрамягкого псевдопотенциала. Энергия отсечки базисного набора 24 Ry. Объем ячейки 20×20×20 Å3. Спиновая поляризация не учитывалась.

Методика численного эксперимента также включает в себя расчет и сопоставление энергий связи с адсорбатом и локальных энергетических спектров атомов кластера. Поскольку известно, что кластеры металлов имеют большое количество близких по энергиям изомеров, их атомная структура фиксировалась в ходе расчетов оптимального положения атома водорода на их поверхности. Для краткости далее в статье положение и место адсорбции атома водорода на кластере будет называться сайтом.

Контрольный расчет энергии связи 13-ти атомных икосаэдрических изомеров кластеров Au_{13} и Cu_{13} с атомом H на одноцентровом сайте адсорбции в псевдопотенциалах PZ и PBE, сгенерированных в приближениях LDA и GGE, соответственно, показал, что при одинаковом наборе исходных параметров численного эксперимента относительные тенденции изменения рассчитываемых величин сохраняются (табл. 1):

$$Ebond(Cu_{13}_PBE) > Ebond(Au_{13}_PBE)$$
$$Ebond(Cu_{13}_PZ) > Ebond(Au_{13}_PZ).$$

Таблица 1. Энергия связи атома водорода с кластерами Au_{13} и Cu_{13} в псевдопотенциалах PZ(LDA) и PBE(GGE)

	E_{bond} (PZ), эВ	E_{bond} (PBE), эВ
Au_{13}	-2,90	-2,64
Cu_{13}	-3,08	-2,71

В ОМХ описания плотностей состояния кластеров производилось с помощью проверенного расширенного базисного набора примитивов: Au-s4p3d2f2, Cu-s3p3d3, H-s3p2 [15]. Выбор радиуса обрезания радиальной части волновых функций основан на тестовых расчетах центров d-зон кластеров Au_{13} и Cu_{13} (табл. 2). Как видно, для Au достаточным является радиус 9 Å. Для Cu – 8 Å, при радиусе 10 Å значение центра d-зоны завышено, для H – 7 Å. Итоговый базисный набор удовлетворял необходимой для ограниченной системы точности, без избыточности, которая могла привести к появлению артефактов расчетов и увеличить время вычисления.

Таблица 2. Центр d-зоны кластеров Au_{13} и Cu_{13} при различных радиусах обрезания радиальной части волновых функций базиса атомов Au, Cu

	Au_{13}			Cu_{13}		
Радиус, А	7	9	11	6	8	10
Центр d-зоны, эВ	-2.20	-2.66	-2.76	-0.85	-0.66	-0.08

Таким образом, в рамках интерпретации качественных явлений, наблюдаемых в экспериментах, модель малого кластера удовлетворительно воспроизводит электронную структуру ограниченной системы атомов, которой является наночастица, и изменения, происходящие с ней при взаимодействии с другими атомами, в данном случае с водородом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА ГИДРИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ

Были исследованы физико-химические свойства наночастиц золота и меди (по отдельности и в комбинации), нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (англ. highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов $P \leq 2 \cdot 10^{-10}$ торр). На поверхность подложки наносили водные растворы $HAuCl_4$ и/или $Cu(NO_3)_2$ с концентрацией металла $2.4 \cdot 10^{-5}$ г/мл и прокаливали в вакууме при T = 750–850 К. Было подготовлено три образца – Au/HOPG, Cu/HOPG и AuCu/HOPG с золотым, медным и золото-медным наноструктурированными

покрытиями, соответственно. Качественно элементный состав поверхности образцов определяли с помощью метода Оже-спектроскопии (CMA-100, Omicron NanoTechnology, Германия).

Особенности морфологии и электронного строения единичных наночастиц изучали с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) (UHV VT STM, Omicron NanoTechnology, Германия). Для исследования процессов гидрирования образцы экспонировались в водороде при T = 300 K, $P = 1 \cdot 10^{-6}$ торр в течение 30 мин. Контроль химического состава газовой среды в сверхвысоковакуумной камере во время синтеза наноструктурированных покрытий, а также при напуске H_2 осуществлялся с помощью квадрупольного масс-спектрометрометра (HAL 301 PIC, Великобритания). При этом о химическом взаимодействии молекул газовой фазы с наночастицами судили по изменению формы вольтамперных характеристик (ВАХ) наноконтактов СТМ, содержащих нанесенные наночастицы, по сравнению с ВАХ для чистого HOPG, не содержащего наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

DFT-моделирование

В качестве исходных моделей биметаллических наночастиц использованы кластеры типа Au_nCu_m ($n + m = 13$). Атомная структура биметаллических кластеров создавалась путем замены атомов на поверхности икосаэдрических изомеров кластеров Au_{13} и Cu_{13} и последующей оптимизации с помощью квазиньютоновских методов [16]. Полученные биметаллические кластеры соответствовали локальным минимумам энергии. Для дальнейшего исследования биметаллических кластеров были выбраны следующие:

1. имитирующие единичные дефекты на поверхности наночастицы, $Au_{12}Cu_1$, $Cu_{12}Au_1$ с примесным атомом на поверхности кластера;
2. моделирующие наночастицу с примерно одинаковым числом равномерно распределенных атомов, Au_7Cu_6. Ниже эти наночастицы будут называться «аморфными»;
3. Янус-кластеры, у которых атомы разного типа сегрегированны и имеют границу раздела, $janAu_7Cu_6$, $janCu_7Au_6$.

Исследование особенностей взаимодействия атома H с указанными выше кластерами производилось путем расчета параметров связи (табл. 3) и спроектированных плотностей состояний на различных сайтах атома H. Но перед этим сделаем некоторые предположения об особенностях взаимодействия атома H с кластерами Au_{13}, Cu_{13} (см. рис. 1).

На рис. 1а, в приведены кривые спроектированных плотностей состояний атомов Au и Cu: исходная (PDOS1) и после адсорбции H (PDOS2), а также на врезках показаны структуры кластеров Au_{13} и Cu_{13}. Рис. 1б, г иллюстрирует конфигурационную схему адсорбционных комплексов кластеров Au_{13} и Cu_{13} и атома водорода. В рамках модели резонансной хемосорбции ключевым фактором при адсорбции атома H на этих кластерах, определяющим здесь основные различия взаимодействия, является дефект резонанса $|\varepsilon_d - \varepsilon_a|$ [17]. Поскольку центр d-зоны атомов Au и Cu лежит ниже уровня Ферми, это

приводит к появлению заполненных связывающего σ и антисвязывающего σ* состояний d-зоны Au_{13} и Cu_{13} и s-орбиталей атомов H (рис. 1б, г). При этом сдвиг центра d-зоны Cu_{13} немного больше, чем у Au_{13}, что коррелирует с большей энергией связи (табл. 3). Антисвязывающее состояние σ* Au_{13} лежит ближе к уровню Ферми, что объясняется большим значением матричного элемента связывания $|V_{ad}|$ по сравнению тем же параметром для Cu_{13}, то есть большим вкладом Паулиевского отталкивания у Au [18]. Следствием этого обстоятельства также может быть то, что наиболее энергетически стабильным для кластера Au_{13} является двуцентровый сайт адсорбции атома H, то есть положение атома H над двумя атомами Au, а не трехцентровый, то есть атом H над тремя атомами Cu, как у кластеров Cu_{13}.

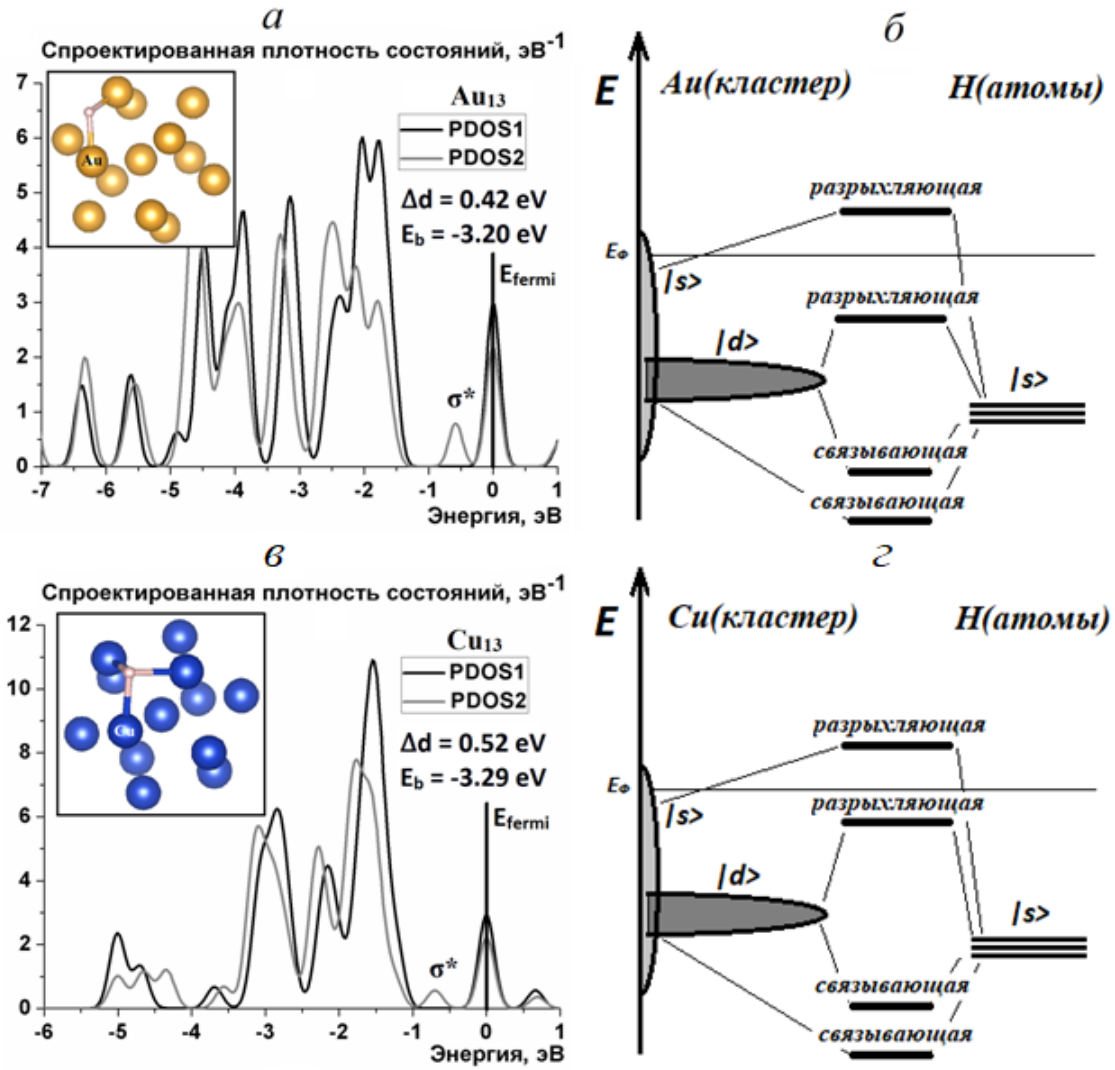


Рис. 1. а, в – изменения спроектированных плотностей состояний атомов кластеров Au_{13} и Cu_{13} при взаимодействии с атомом H. На всех графиках PDOS1 – исходная спроектированная плотность состояний, PDOS2 – плотность состояний после адсорбции H; б, г – конфигурационная схема адсорбционных комплексов Au и Cu с атомами H.

Можно заключить, что адсорбционные свойства кластеров Au и Cu имеют схожую электронную структуру. Для того чтобы исследовать

адсорбционные свойства кластеров биметаллов, указанных выше, производился расчет изменений спроектированных плотностей состояний атомов кластера биметалла при адсорбции атома H для ближайшего к адсорбату атома и для соседнего атома (табл. 3).

Для кластера $Au_{12}Cu_1$ были выбраны два начальных положения атома H (сайта): над атомом Cu^1 и над ближайшим атомом Au^2. Поскольку конечные значения энергии и длины связи, а также изменения энергетических спектров для обоих сайтов имели очень близкие величины, их объединили в один. По аналогии были заданы сайты атома H для кластера $Cu_{12}Au_1$: над атомом Au^1 и над ближайшим атомом Cu^2. Два сайта атома H для кластера Au_7Cu_6 представляют собой атом Au, окруженный атомами Cu^1, и атом Au, окруженный атомами Cu^2. Для Янус-кластеров исследование изменений электронной структуры было более подробным и включало в себя сайты вблизи интерфейса (i1(Au) и i2(Cu) и на максимальном удалении от него каждой из подсистем (v1(Au) и v2(Cu), соответственно. На рисунке 2 показаны четыре примера рассчитанных спроектированных плотностей состояний для сайтов i1(Au) и i2(Cu) кластера $janAu_7Cu_6$ (табл 3, строки 10, 12) и для сайта i1(Au) и i2(Cu) кластера $janCu_7Au_6$ (табл. 3, строки 14, 16). Как видно, трансформация энергетических спектров атомов Au и Cu сохраняет свою тенденцию. Результаты, а именно энергии и длины связей, конечные сайты, центры d-зон и их изменения, представлены в табл. 3.

Суммируя данные из расчета электронной структуры и таблицы, можно сделать следующие выводы. Электроотрицательность атома Cu, $\chi_{Cu} = 1.90$, что меньше электроотрицательности атома Au, поэтому в биметаллических кластерах атом Cu приобретает положительный заряд, а атом Au – отрицательный, что подтверждается расчетами заселенности по Малликену. Адсорбция H энергетически нестабильна в окрестности примесного атома Cu и стабильна в окрестностях примесного атома Au. В кластере Au_7Cu_6 и Янус-кластерах благодаря равномерному распределению атомов разного типа, перетекание электронной плотности меньше, поэтому адсорбция атома H стабильна и в окрестности атомов Cu, с заметным сдвигом центра d-зоны.

Равновесное расстояние в кластере Cu_{13} меньше равновесного расстояния в кластере Au_{13}, что в кластерах биметалла приводит к усилению перекрытия орбиталей атомов Au и уменьшению перекрытия орбиталей атомов Cu. Следовательно, PDOS атомов Au расширяются, а PDOS атомов Cu сужаются, что приводит к увеличению энергии связи атома H в окрестности атомов Cu и уменьшению энергии связи атома H в окрестности атомов Au. Однако центры d-зон атомов Cu при этом сдвигаются вниз. В данном случае отклонение от резонансной модели хемосорбции для атомов Cu может быть обусловлено вкладом поверхностных состояний вблизи уровня Ферми и переносом заряда в системе, причем оба фактора могут быть взаимосвязаны. Действительно, избыток положительного заряда на атоме Cu опускает уровень Ферми, что приведет к «жесткой» асимптотике s-орбиталей, отвечающих за притяжение. Следовательно, равновесное расстояние уменьшится, а перекрытие полностью заполненных d-орбиталей увеличится, что усилит отталкивание.

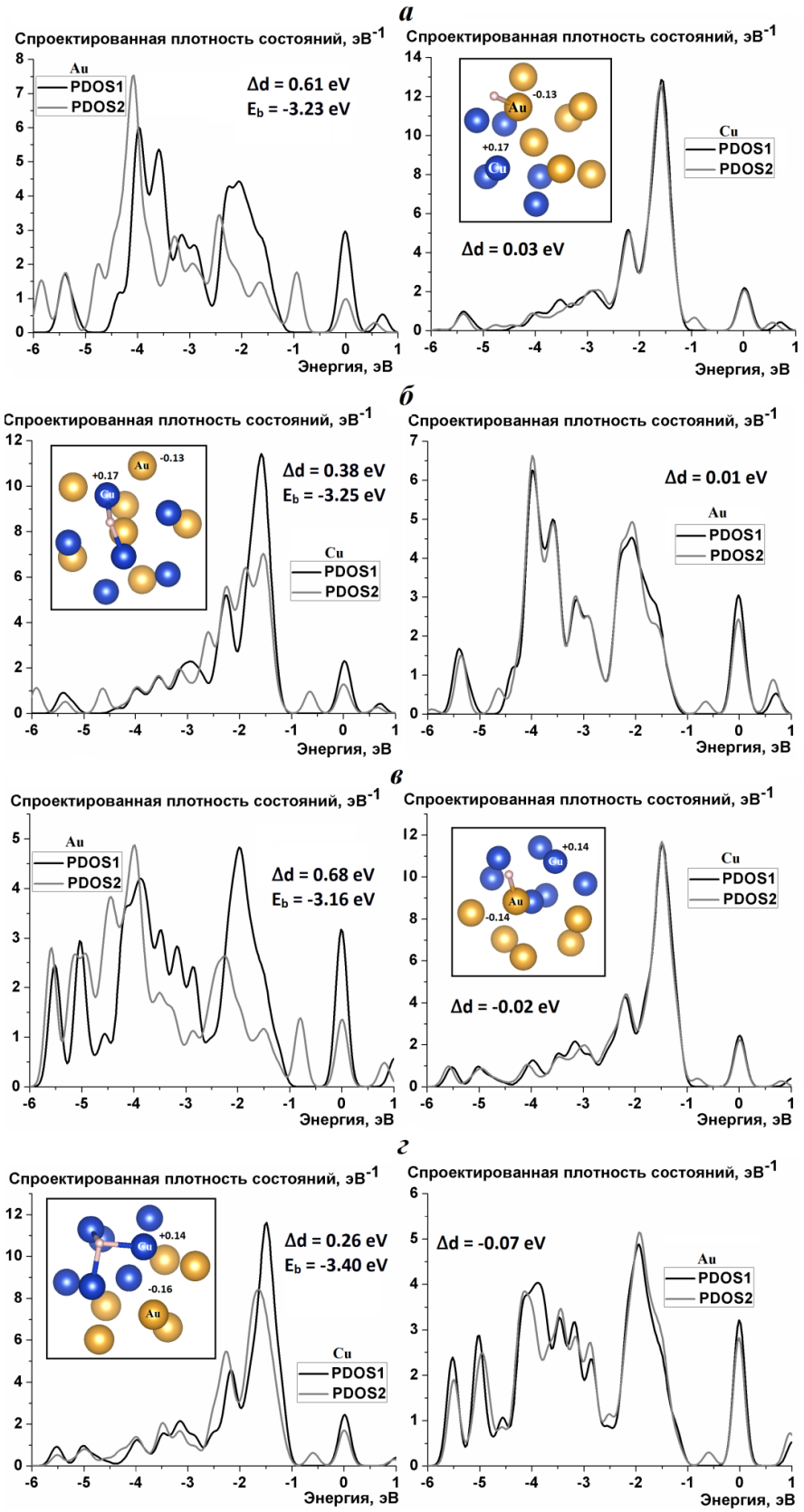


Рис. 2. Изменения PDOS кластеров janAu$_7$Cu$_6$ (а, б) и janCu$_7$Cu$_6$ (в, г), (n + m = 13) при адсорбции атома H на интерфейсе медной и золотой подсистем, а – на атоме Au кластера janAu$_7$Cu$_6$, б – на атоме Cu кластера janAu$_7$Cu$_6$, в – на атоме Au кластера janCu$_7$Cu$_6$, г – на атоме Cu кластера janCu$_7$Cu$_6$. Атомы, для которых проводился расчет PDOS, отмечены на рисунке.

Это расширит d-зону атома Cu, и его центр сдвинется вниз. При этом изменение PDOS атомов Au определяется деформацией атомной структуры, центр d-зоны сдвигается вниз, за исключением атомов в окрестностях локальной неоднородности с большим накоплением заряда.

Можно заключить, что энергия связи с H в окрестности атомов Au уменьшается, а в окрестностях атомов Cu увеличивается, по сравнению с энергией связи с H в кластерах Au_{13} и Cu_{13}, соответственно. Полученный результат коррелирует с данными эксперимента по адсорбции H на наночастицах биметалла Au-Cu, в котором наблюдалось заметное изменение электронной структуры наночастиц меди [19–21]. Уменьшение энергии связи с H в окрестности атомов Au может способствовать увеличению подвижности промежуточных продуктов реакции и уменьшению отравления побочными веществами.

Таблица 3. Параметры кластеров Au_nCu_m (n + m = 13) и их взаимодействия с H, вычисленные методом DFT-моделирования

Кластер	**R_l, Å**	**R_c, Å**	**R_b, Å**	**E_b, эВ**	**S**	**d_c, эВ**	**Δd**	**q_{Mul}, e**
Au_{13}	2.85	2.73	1.75	-3.20	2	-2.85	0.42	0.0
Cu_{13}	2.50	2.35	1.75	-3.29	3	-0.45	0.52	0.0
$Au_{12}Cu_1$	2.87(Au) 2.68(Cu)	2.72(Au) 2.49(Cu)	$1.57^{1,2}$	-3.16	1	-2.83	0.59	-0.03(Au) +0.34(Cu)
Au_7Cu_6	2.52(Au-Cu)	2.92(Au)	$1.59(Au)^1$	-3.09	1	-3.20	0.47	-0.26(Au) +0.31(Cu)
			1.66(Cu) $1.73(Au)^2$	-2.90	2	-0.86 -3.27	0.13 -0.01	
$Cu_{12}Au_1$	2.68(Au) 2.45(Cu)	2.59(Au) 2.35(Cu)	1.60^1	-3.00	1	-3.16	0.56	-0.44(Au) +0.04(Cu)
			1.74^2	-3.33	3	-0.83	0.25	
$janAu_7Cu_6$	2.98(Au) 2.58(Cu) 2.62(Au-Cu)	2.68(Au) 2.49(Cu)	1.57^{v1}	-3.18	1	-2.74	0.39	-0.13(Au) +0.15(Cu)
			1.57^{i1}	-3.23	1	-2.83	0.61	
			1.74^{v2}	-3.37	3	-0.50	0.34	
			1.67^{i2}	-3.25	2	-0.52	0.38	
$janCu_7Au_7$	2.89(Au) 2.48(Cu) 2.58(Au-Cu)	2.62(Au) 2.43(Cu)	1.57^{v1}	-3.00	1	-2.83	0.37	-0.13(Au) +0.11(Cu)
			1.58^{i1}	-3.16	1	-2.93	0.68	
			1.73^{v2}	-3.40	3	-0.66	0.25	
			1.73^{i2}	-3.40	3	-0.66	0.26	

Примечания: R_l – среднее расстояние между поверхностными атомами, R_c – среднее расстояние до центрального атома, R_b, E_b – энергия и длина связи с атомом H, S – одно-, двух- или трехцентровый сайт атома H, d_c, – центр d-зоны кластеров, Δd – сдвиг d-зоны, + - вниз, - - вверх, q_{Mul} – заряд атома по Малликену. Верхние индексы для значений R_b обозначает сайт адсорбата, 1 – на примесном атоме иного сорта, 2 – на соседнем с примесным атомом атоме, i1(2) – на интерфейсе Янус-кластеров, v1(2) – на максимальном удалении от интерфейсов янус-кластеров.

Изменения структуры наночастиц

Результаты сканирующей туннельной микроскопии показали, что наночастицы золота и меди имеют округлую форму с максимальным диаметром 4–6 нм. В монометаллических системах они покрывают 10–15% поверхности подложки, в биметаллической – 20–30%, как правило, образуя однослойные скопления наночастиц. Последние концентрируются преимущественно вблизи границ графеновых листов, составляющих HOPG, и других дефектов (рис. 3).

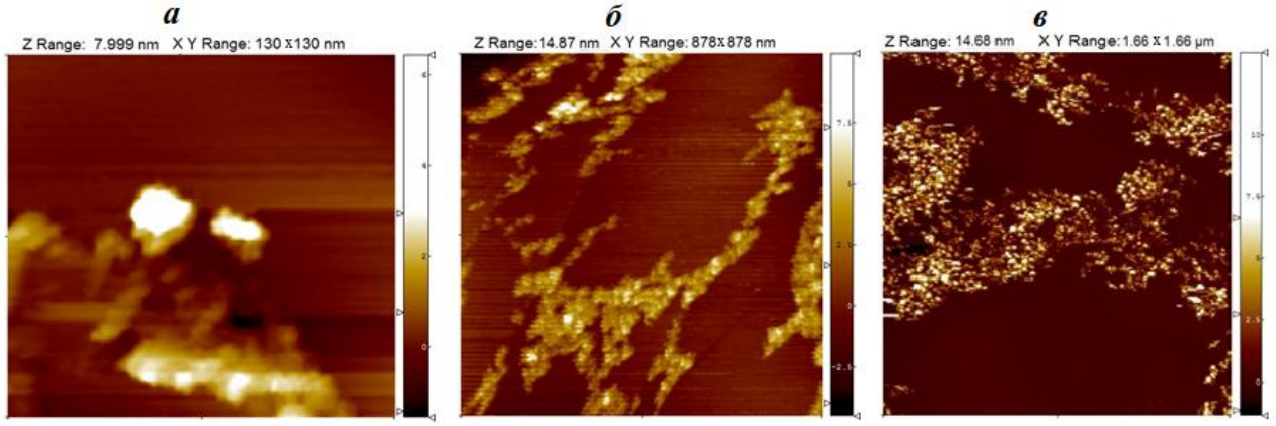


Рис. 3. Топографическое изображение поверхностей приготовленных образцов: а – Au/HOPG, б – Cu/HOPG, в – AuCu/HOPG.

Данные СТМ показали, что золотые наночастицы не содержат примесей, а подавляющее большинство медных наночастиц покрыто слоем полупроводника, природа которого определена в дальнейших исследованиях. Этот вывод следует из того обстоятельства, что ВАХ золотых наночастиц (кривая 2 на рис. 4а) соответствует туннельному контакту, образованному двумя металлами, а также результатами измерений Оже-спектров образца Au/HOPG. В то же время на ВАХ наночастиц меди присутствует участок нулевого тока – запрещенная зона (см. кривые 2 и 3 на рис. 4б), по-видимому, связанная с оксидом меди, который является типичным полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2,1–2,2 эВ для Cu_2O и 1,0–1,4 эВ для CuO [22, 23]. Оксид меди на поверхности наночастиц может возникать при термическом разложении прекурсора - $Cu(NO_3)_2$. Эти выводы подтверждаются и результатами исследований образца Cu/HOPG методом Оже-спектроскопии: на Оже-спектрах образца Au/HOPG имеются только пики углерода и золота, а на образцах Cu/HOPG и AuCu/HOPG помимо пиков меди также обнаруживаются пики кислорода. В биметаллическом Au-Cu покрытии в отличие от медного возрастает количество беспримесных наночастиц меди.

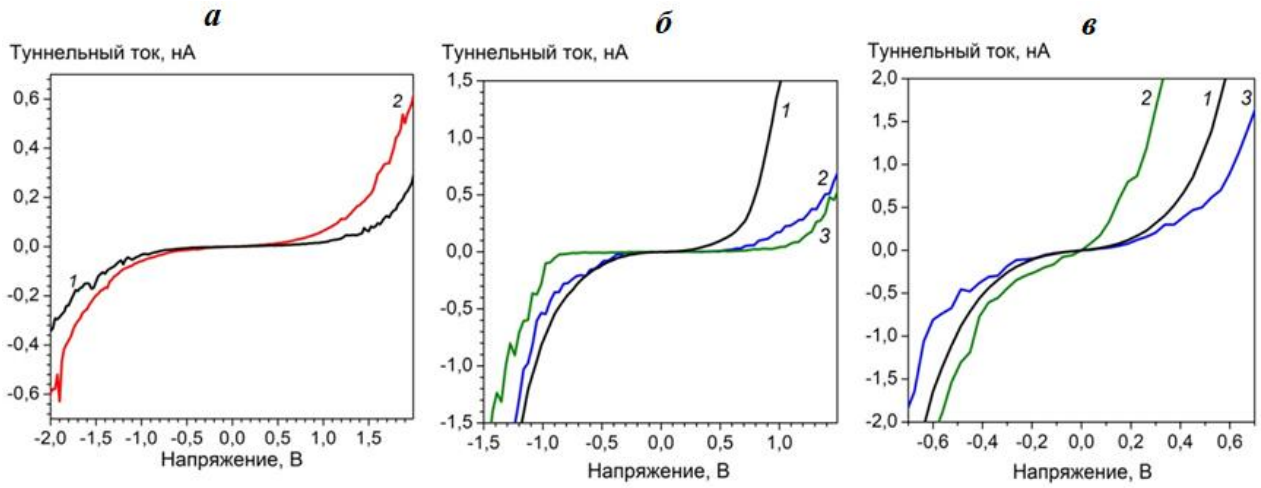


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики, измеренные для наночастиц: а – золота, б – меди до экспозиции в CO, в – меди после экспозиции в CO. На всех графиках кривые 1 соответствуют графиту, а кривые 2 и 3 – наночастицам.

Для восстановления окисленной меди образцы Cu/HOPG и AuCu/HOPG экспонировались в CO при $P = 1.0 \cdot 10^{-6}$ торр в течение 20 мин. При этом какого-либо взаимодействия между золотом и CO средствами СТМ не было зафиксировано: форма ВАХ наночастиц золота, входящих в состав золото-медного наноструктурированного покрытия, не изменилась. Однако в подавляющем большинстве случаев после экспозиции в CO поверхностный оксид меди на наночастицах восстанавливался. На измеренных после такой обработки ВАХ меди запрещенная зона, как правило, не наблюдалась (кривые 2 и 3 на рис. 4в).

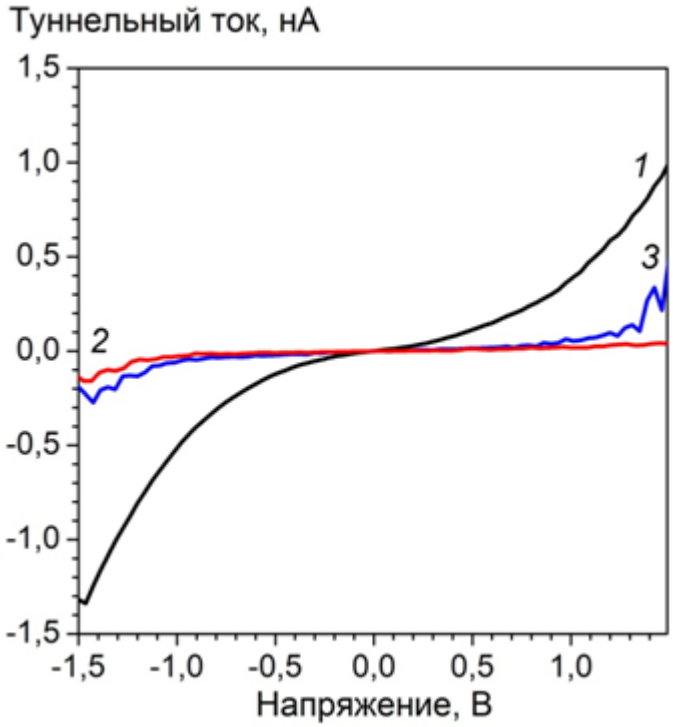


Рис. 5. ВАХ графита (кривая 1), золотой (кривая 2) и медной (кривая 3) наночастиц после экспозиции в H_2.

Взаимодействие H_2 с наночастицами золота и меди, входящими в состав моно- и биметаллических покрытий, приводит к трансформации электронного строения наночастиц золота и беспримесных наночастиц меди от металлического типа к полупроводниковому. На рис. 5 представлены ВАХ наночастиц золота (кривая 2) и меди (кривая 3) с достаточно широкой запрещенной зоной. Ее величина для золота составляет приблизительно 2 эВ, для меди – несколько больше 1 эВ, что также качественно соответствует изменениям энергетических спектров атомов Au и Cu в окрестности уровня Ферми при адсорбции водорода (рис. 1). Таким образом, экспериментальные данные соответствуют выводам расчетной части настоящей работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате квантово-химического моделирования предсказаны эффекты взаимодействия кластеров Au и Cu с атомарным водородом, которые были подтверждены результатами эксперимента по адсорбции водорода на биметаллическом наноструктурированном покрытии золото-медь. За счет меньшей длины связи Cu-Cu, взаимодействие атомов Au с атомами Cu приводит к расширению PDOS атомов Au и сужению PDOS атомов Cu в кластерах биметаллов Au-Cu. Перераспределение электронной плотности в кластерах Au–Cu также имеет похожую тенденцию: Au приобретает отрицательный заряд, а Cu – положительный. Однако, поскольку d-орбитали атома Cu заполнены, избыток положительного заряда на атомах Cu вызывает сдвиг центра d-зоны вниз. Для атомов Au влияние переноса заряда является преобладающим только в окрестности локальной неоднородности системы.

Энергия связи атомов водорода уменьшается в окрестности атомов Au и увеличивается в окрестностях атомов Cu, что может привести к накоплению водорода на подсистеме Cu и улучшить реакционную способность подсистемы Au, поскольку промежуточным реагентам или побочным продуктам будет проще вступить в реакцию или десорбироваться с поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0082-2014-0011 «Нанохимия» (номер государственной регистрации темы АААА-А17-117111600093-8), а также частичного финансирования РФФИ (гранты № 17-03-00275, № 18-03-00060).

Все расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН (МСЦ РАН).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was performed as part of the state assignment number 0082-2014-0011 ”Nanochemistry” (state registration number AAAA-A17-117111600093-8), as well as with partial funding of the RFBR (grants No. 17-03-00275, No. 18-03-00060).

All calculations were performed using the computing resources of the Interdepartmental Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences (MSC RAS).

Список литературы:

1. *Tsai C.-H., Xu M., Kunal P. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 306. P. 81. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.046.
2. *Wang Q., Wang W., Yan B. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 326. P. 182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.110.
3. *Gao W., Li F., Huo H. et al.* // Mol. Catal. 2018. V. 448, P. 63. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.028.
4. *Groß A.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P. 29. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0005-x.
5. *Zhao J., Jin R.* // Nano Today. 2018. V. 18. P. 86. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.12.009.
6. *Nigam S., Sahoo S.K., Sarkar P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 584. P. 108. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.009.
7. *Ma L., Laasonen K., Akola J.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. Is. 20. P. 10876. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12054.
8. *Shi J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. No. 3. P. 2139. DOI: https://doi.org/10.1021/cr3002752.
9. *Дохликова Н.В., Колченко Н.Н., Гришин М.В. и др.* // Рос. Нано. 2016. Т. 11. № 1–2. С. 6.
10. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3. DOI: https://doi: 10.1134/S0207401X18120063.
11. *Rathna R., Varjani S., Nakkeeran E.* // J. Environ. Manage. 2018. V. 223. P. 797. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.095.
12. *Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Росс. Нано. 2017. Т. 12. No. 11–12. С. 15.
13. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502.
14. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Is. 19. P. 195113. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113.
15. http://www.openmx-square.org/ (дата обращения 18.06.2019).
16. *Гилл Ф., Мюррей У., Райт М.* Практическая оптимизация. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. С. 509.
17. *Hammer B.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P 3. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0004-y.
18. *Hammer B., Norskov J. K.* // Nature. 1995. V. 376. Is. 6537. P. 238. DOI: https://doi.org/10.1038/37623.
19. *Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 79. DOI: https://doi: 10.7868/S0207401X17060085.
20. *Гатин А.А., Гришин М.В., Дохликова Н.В. и др.* // Росс. Нано. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 3.
21. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 48. DOI: https://doi: 10.7868/S0207401X18030081.
22. *Tahir D., Tougaard S.* // J. Phys.: Condensed Mater. 2012. V. 24. P. 175002. DOI: https://doi:10.1088/0953-8984/24/17/175002.
23. *Koffyberg F.P., Benko F.A.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. Is. 2. P. 1173. DOI: https://doi.org/10.1063/1.330567.

References:

1. *Tsai C.-H., Xu M., Kunal P. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 306. P. 81. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.046.
2. *Wang Q., Wang W., Yan B. et al.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 326. P. 182. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.110.
3. *Gao W., Li F., Huo H. et al.* // Mol. Catal. 2018. V. 448, P. 63. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.028.

4. *Groß A.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P. 29. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0005-x.
5. *Zhao J., Jin R.* // Nano Today. 2018. V. 18. P. 86. DOI: https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.12.009.
6. *Nigam S., Sahoo S.K., Sarkar P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 584. P. 108. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.009.
7. *Ma L., Laasonen K., Akola J.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. Is. 20. P. 10876. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12054.
8. *Shi J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. No. 3. P. 2139. DOI: https://doi.org/10.1021/cr3002752.
9. *Dokhlikova N.V., Kolchenko N.N., Grishin M.V. et al.* // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2016. V. 11. No. 1-2. P. 7 [in Russian].
10. *Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. No. 1. P. 9. DOI: 10.1134/S1990793118060167.
11. *Rathna R., Varjani S., Nakkeeran E.* // J. Environ. Manage. 2018. V. 223. P. 797. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.095.
12. *Grishin M.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Yu.,Shub B.R.* // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2017. V. 12. No. 11-12. P. 15 [in Russian].
13. *Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502.
14. *Ozaki T., Kino H.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Is. 19. P. 195113. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113.
15. http://www.openmx-square.org/ (accessed 18.06.2019).
16. *Gill P.E., Murray W., Wright M.H.* Practical Optimization. Academic Press, 1981.
17. *Hammer B.* // Top. Catal. 2006. V. 37. No. 1. P 3. DOI: https://doi.org/10.1007/s11244-006-0004-y.
18. *Hammer B., Norskov J. K.* // Nature. 1995. V. 376. Is. 6537. P. 238. DOI: https://doi.org/10.1038/37623.
19. *Kirsankin A.A., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 3. P. 521. DOI: https://doi: 10.1134/S1990793117030186.
20. *Gatin A.K., Grishin M.V., Dokhlikova N.V. et al.* // Rossiiskie nanotekhnologii [Nanotechnologies in Russia]. 2018. V. 13. No. 9-10. P. 3 [in Russian].
21. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Yu. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. No. 2. P. 317. DOI: https://doi: 10.1134/S1990793118020069.
22. *Tahir D., Tougaard S.* // J. Phys.: Condensed Mater. 2012. V. 24. P. 175002. DOI: https://doi:10.1088/0953-8984/24/17/175002.
23. *Koffyberg F.P., Benko F.A.* // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. Is. 2. P. 1173. DOI: https://doi.org/10.1063/1.330567.

Наноразмерные объекты и наноматериалы

УДК 541.124+544.02 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.8

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ДВУХКОМПОНЕНТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ И ПЛАТИНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

В. А. Харитонов[1]*, С. А. Уласевич[2,3], С. Ю. Сарвадий[1], Н. М. Ивашкевич[2], М. В. Гришин[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: vch.ost@mail.ru
[2]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, республика Беларусь
[3]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

Аннотация – Наноструктурированные бикомпонентные покрытия находят широкое применение в гетерогенном катализе как каталитические системы с регулируемой активностью и селективностью по отношению к различным реагентам. Исследовано взаимодействие аммиака с двухкомпонетными покрытиями на основе бороорганических наночастиц (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ и наночастиц платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. Установлено, что присутствие образца с данным покрытием в камере реактора приводит к ускорению разложения аммиака. Измерены спектроскопические характеристики наночастиц, образующих покрытие, до и после их взаимодействия с аммиаком. Практическое полное совпадение этих спектров свидетельствует о сохранении электронного строения наночастиц покрытия. Полученные результаты, относящиеся к разложению аммиака на изученных двухкомпонентных покрытиях, представляют также интерес с точки зрения разработки химически безопасных технологий обеспечения водородных элементов топливом.

Ключевые слова: двухкомпонентные покрытия, бороорганические наночастицы, платина, аммиак, взаимодействие.

INTERACTION OF AMMONIA WITH BINARY COATINGS BASED ON ORGANOBORON AND PLATINUM NANOPARTICLES

V. A. Kharitonov[1]*, S. A. Ulasevich[2,3], S. Yu. Sarvadii[1], N. M. Ivashkevich[2], and M. V. Grishin[1]

[1]N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: vch.ost@mail.ru
[2]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[3]Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg, Russia

Received July 26, 2019

Abstract – Nanostructured binary coatings are widely used in heterogeneous catalysis as catalytic systems with regulated activity and selectivity for multiple reagents. The interaction of ammonia with binary coatings based on organoboron nanoparticles with composition of $(C_2B_{10}H_4)_n$ and platinum nanoparticles deposited on the surface of highly oriented pyrolytic graphite has been studied. The presence of the examined coating sample in the reactor chamber is found to accelerate the reaction of decomposition of ammonia. The spectroscopic characteristics for nanoparticles forming the coating have been measured before and after their interaction with ammonia. A near-complete coincidence of these spectra indicates the retention of the electronic structure of the coating nanoparticles after ammonia exposure. The results obtained related to the decomposition of ammonia on the surface of the studied binary coatings can be also of interest in terms of developing chemically safe technologies for providing hydrogen elements with fuel.

Keywords: binary coatings, organoboron nanoparticles, platinum, ammonia, interaction.

ВВЕДЕНИЕ

Двухкомпонентные наноструктурированные покрытия являются перспективными материалами с новыми функциональными свойствами и находят все более широкое применение в гетерогенном катализе. Это связано с тем, что электронные и химические свойства таких наноструктурированных покрытий существенно отличаются от свойств составляющих их отдельных компонентов, что позволяет модифицировать и регулировать активность и селективность катализаторов по отношению к различным реагентам химических реакций [1]. Известно, что аммиак может служить для химически безопасного и экономичного хранения водорода для применения в водородной энергетике [2]. Действительно, аммиак при высоком содержании водорода (17,7% по массе) сравнительно легко сжижается, к тому же он промышленно доступен в процессе Габера-Боша [3]. Термодинамические расчеты показывают, что при атмосферном давлении и сравнительно небольших температурах из аммиака можно получить водород высокой чистоты [4]. Это делает возможным безопасное применение водорода из аммиака для использования в протонно-обменных мембранах топливных элементов.

Ранее в ряде работ исследовалось разложение аммиака на поверхности покрытий, полученных, как из бороргани́ческих (БОН), так и платиновых наночастиц, сопоставление которых приведено в [5]. В наших предыдущих работах нами были впервые выявлены каталитические свойства БОН в реакции разложения аммиака [6], а также исследовано влияние типа подложки на эти свойства [7].

Поскольку однокомпонентные покрытия из платиновых наночастиц отравляются продуктами разложения аммиака [8, 9], в ряде работ предлагается использовать в данной реакции каталитические покрытия, полученные послойным нанесением нескольких компонентов, один из которых содержит платину [10, 11]. Мы предположили, что в качестве второго компонента такого покрытия могут выступать БОН. В связи с этим целью нашей работы являлось определение физико-химических свойств двухкомпонентного покрытия, созданного из бороргани́ческих наночастиц и наночастиц платины, и исследование их взаимодействия с молекулами аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы с двухкомпонентным покрытием создавались путем последовательного нанесения компонентов покрытия на подложку из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) согласно методике, описанной в работе [12]. Согласно полученным ранее результатам, более стабильное двухкомпонентное покрытие возникает при нанесении на ВОПГ сначала платинового компонента, а поверх него – борорганического. Первый компонент создается в результате нанесения прекурсора $H_2[PtCl_6]$, прогреваемого при 700 К в течение 24 ч в сверхвысоковакуумной установке при давлении остаточных газов $2\cdot10^{-10}$ мм рт.ст. Латеральный размер капли прекурсора – 2 мм, концентрация металла в растворе – $2\cdot10^{-8}$ г/мл. После этого проводились промежуточные топографические измерения поверхности образца с нанесенным первым компонентом с помощью метода атомно-силовой микроскопии. Далее на образец наносился борорганический компонент из коллоидной суспензии, содержащей 5 мг БОН в 100 мл CCl_4. Для нанесения использовались БОН, синтезированные согласно методике, описанной в работе [13]. Для создания более равномерного покрытия, каплю суспензии объемом 1–2 мл наносили на поверхность образца, удаляли излишки жидкости, оставляя тонкий смачивающий поверхность слой суспензии до полного высыхания капли.

Приготовленные образцы устанавливали в прогреваемые кюветы и помещали в камеру сверхвысоковакуумной установки. Для контрольных измерений туда же помещали кювету с исходным образцом ВОПГ, не содержащим какого-либо покрытия.

На следующем этапе с помощью атомно-силового микроскопа Solver HV (НТ-МДТ, Россия) изучалась структура полученных двухкомпонетных покрытий в стандартном полуконтактном режиме на воздухе. При этом в ходе сканирования использовали кантилеверы марки HA_NC ETALON (НТ-МДТ, Россия), имеющие радиус закругления острия 10 нм.

Далее изучали электронные свойства покрытий до и после их взаимодействия с дейтерированным аммиаком, которое осуществляли в сверхвысоковакуумной установке, снабженной сканирующим туннельным микроскопом, Оже-спектрометром, масс-спектрометром и оборудованием для подготовки образцов и зондов сканирующего туннельного микроскопа к работе, при базовом давлении в установке $2\cdot10^{-10}$ мм рт.ст.

Сканирующий туннельный микроскоп Omicron (Германия) работал в стандартном топографическом и спектроскопическом режимах, применялись острия из поликристаллической вольфрамовой проволоки, полученные методом электрохимического травления в 0,1 М растворе КОН.

Эксперименты по взаимодействию аммиака с наночастицами выполняли в камере в проточном режиме, куда подавали газообразный ND_3, давление газа в камере поддерживалось на уровне $P = 1\cdot10^{-6}$ мм рт.ст. Продукты взаимодействия определяли с помощью данных масс-спектрометра HAL301 (Великобритания) после выхода реакции на стационарный режим (через 30 мин). Все эксперименты были выполнены при температуре 700 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис 1. приведено топографическое изображение образца покрытия, полученного в результате последовательного нанесения на подложку из ВОПГ сначала платинового, а затем бороргани́ческого компонентов. Согласно нашим предыдущим исследованиям [12], нижний слой покрытия представляет собой платиновый дендрит, образованный скоплениями наночастиц с латеральными размерами 5–20 нм и высотой 1,5–4,0 нм, которые собирались в кластеры с размерами 50–150 нм и высотой 5–7 нм. Сверху платиновый дендрит покрыт монослоем бороргани́ческих наночастиц толщиной 1–2 нм.

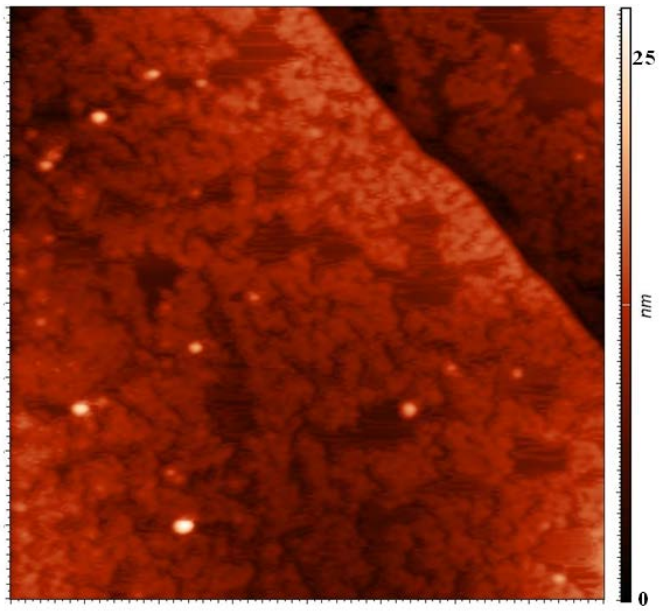


Рис. 1. Морфология поверхности образца двухкомпонентного покрытия БОН\Pt на подложке ВОПГ, полученная методом атомно-силовой микроскопии. Размер кадра 4 мкм.

Электронное строение наночастиц изучали в условиях сверхвысокого вакуума путем измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) туннельных наноконтактов между острием сканирующего туннельного микроскопа и поверхностью двухкомпонентного покрытия. Полученная S-образная форма кривой ВАХ для двухкомпонентного покрытия свидетельствует о наличии проводимости металлического типа (рис. 2, слева). Примечательно, что проводимость покрытия близка к проводимости однокомпонентных покрытий из БОН [6]. Об этом свидетельствует появление запрещенной зоны в некоторых точках кривой ВАХ, что, по-видимому, связано с присутствием в кластерах небольшого количества примеси, состоящей из карбида бора, который может образоваться в ходе синтеза БОН [6], эта примесь обладает проводимостью полупроводникового типа.

Следует отметить, что ВАХ, измеренные на поверхности двухкомпонентного покрытия после взаимодействия с аммиаком в течении 30 мин при T = 700 K (рис. 2, справа), не претерпели существенных изменений по сравнению с начальными зависимостями. Это говорит о сохранении электронного строения наночастиц, составляющих поверхность покрытия.

Данные топографических измерений, полученные методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, не выявили заметных изменений в морфологии кластеров наночастиц после экспозиции покрытий в аммиаке в указанных условиях.

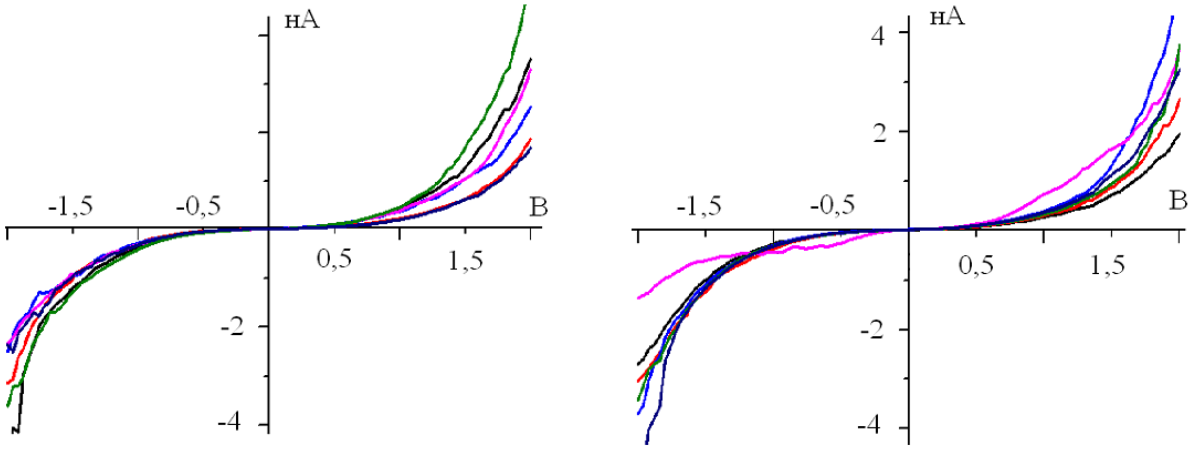


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики туннельного контакта на двухкомпонентном покрытии: слева – до экспозиции в ND_3; справа – после экспозиции в ND_3 в течение 2 ч при $T = 700$ К и $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

На рис. 3 представлен масс-спектр предполагаемых продуктов реакции взаимодействия покрытий с ND_3 в условиях нагрева до 700 К образца двухкомпонентного покрытия на подложке из ВОПГ (справа). Для сравнения на рисунке приведен также масс-спектр образца чистого ВОПГ (слева). На рисунке можно видеть 3 группы линий, которые можно отнести к наличию в продуктах реакции изотопов водорода (M/e = 1–4), дейтерированного аммиака (M/e = 14–20), воды (M/e = 16–18) и молекулярного азота (M/e = 26–30 с пиком в области M/e = 28). Дейтерированный аммиак использовали, чтобы исключить вклад остаточных паров воды. Вычисленное из спектра отношение сигнала M/e = 28 (положительный молекулярный ион азота) к сигналу M/e = 20 (положительный молекулярный ион дейтерированного аммиака) составляет 97 : 100. Полученные данные явно свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента в камере установки в нагреваемом образце чистого ВОПГ, не содержащем наночастиц, наблюдается разложение молекул аммиака.

На рис. 3 (справа) приведен масс-спектр продуктов реакции с аммиаком для изучаемого двухкомпонентного покрытия на подложке из ВОПГ. В нем наблюдаются те же три группы линий, как и для чистого ВОПГ, не содержащего наночастиц (слева). Однако интенсивность линии M/e = 28 по отношению к линии на M/e = 20 выросла. Это означает, что в присутствии двухкомпонентного покрытия скорость распада аммиака увеличилась.

Расчеты показали увеличение разложения аммиака на 6,5% при нанесении двухкомпонентного покрытия БОН-ВОПГ на образец. Итак, впервые показана способность двухкомпонентных покрытий на основе платиновых и

бороргани́ческих наночастиц, нанесенных на поверхность графита, ускорять разложение аммиака.

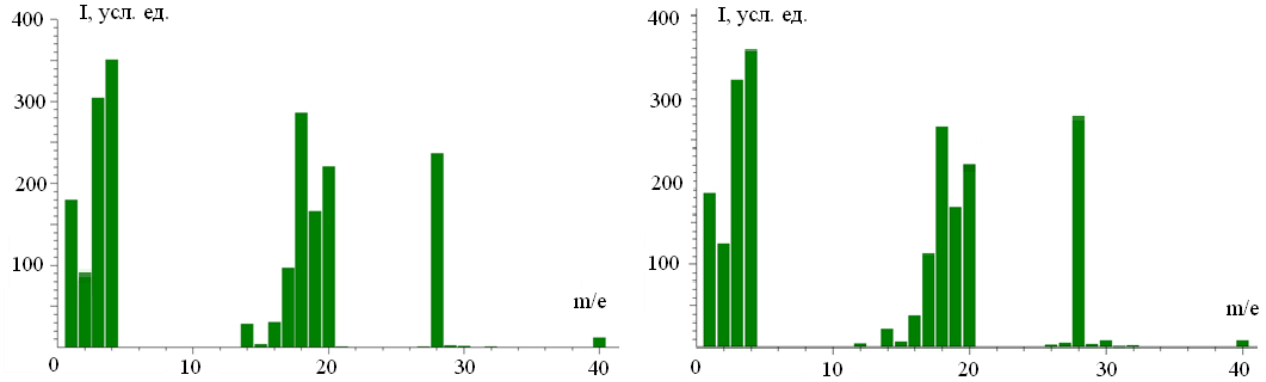


Рис. 3. Масс-спектры продуктов взаимодействия ND_3 с нагретыми до 700 К образцами: слева – образец ВОПГ без покрытия; справа – образец с двухкомпонентным покрытием БОН/Pt на ВОПГ.

Важно отметить, что полученной в этой работе результат сопоставим с результатами работы [7], в которой нанесение БОН на поверхность ВОПГ приводило к ускорению разложения аммиака на 2,8%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие ND_3 при температуре 700 К и давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. с двухкомпонентными покрытиями на основе бороргани́ческих и металлических наночастиц, осажденных на ВОПГ. Двухслойное покрытие представляет собой дендрит из наночастиц платины, покрытый монослоем БОН.

Обнаружено, что при нанесении двухкомпонетного покрытия на поверхность подложки из ВОПГ происходит увеличение степени разложения аммиака по сравнению с его разложением при нагревании образца ВОПГ без покрытия. Отметим также, что при использовании двухкомпонентного покрытия эффект ускорения разложения аммиака больше, чем достигнутый в предыдущих исследованиях при использовании однокомпонентного покрытия БОН на ВОПГ.

В целом, сохранение электронного строения и морфологии двухкомпонентного покрытия до и после его взаимодействия с ND_3 свидетельствует о каталитическом характере процесса, а также об отсутствии пассивации покрытия после экспозиции его аммиаком.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-53-04014 и БРФФИ-РФФИ № Х17РМ-004.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the grant of Russian Fund for Basic Research (Project No. 17-53-04014).

Список литературы:

1. *Chen J.G., Menning C.A., Zellner M.B.* // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. No. 5. P. 201.
2. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 197.
3. *Hua X.-C., Wang W.-W., Jin Z. et al.* // Journal of Energy Chemistry. 2019 V. 38 P. 41. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.12.024.
4. *Yin S., Zhang Q., Xu B. et al.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 384.
5. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 74. DOI: 10.1134/S0207401X18090066.
6. *Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2014. № 8. С. 1815.
7. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 3. DOI: 10.7868/S0207401X15070067.
8. *Sun Y.-M., Sloan D., Ihm H., White J.M.* // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1996. V. 14 P. 1516. DOI: 10.1116/1.580288.
9. *Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 224. DOI:10.7868/S0453881118020107.
10. *Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G.* // Nat. Chem. 2011. V. 2 P. 484. DOI:10.1038/NCHEM.626.
11. *Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701. DOI: 10.1063/1.3589260.
12. *Харитонов В.А., Сарвадий С.Ю., Гришин М.В.* // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 45. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.1414100.
13. *Слуцкий В.Г., Гришин М.В., Харитонов В.А.и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 85. DOI: 10.7868/S0207401X13060125.

References:

1. *Chen J.G., Menning C.A., Zellner M. B.* // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. No. 5. P. 201.
2. *Choudhary T.V., Sivadinarayana C., Goodman D.W.* // Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 197.
3. *Hua X.-C., Wang W.-W., Jin Z. et al.* // Journal of Energy Chemistry. 2019 V. 38 P. 41.
4. *Yin S., Zhang Q., Xu B. et al.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 384.
5. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutsky V.G. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. No. 5. P. 937. DOI: 10.1134/S1990793118050068.
6. *Gatin A.K., Grishin M.V., Kolchenko N.N. et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2014. V. 63. No. 8. P. 1815.
7. *Grishin M.V., Gatin A.K., Slutskii V.G., Kharitonov V.A., Shub B.R.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. No 4. P. 596.
8. *Sun Y.-M., Sloan D., Ihm H., White J.M.* // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1996. V. 14 P. 1516. DOI: 10.1116/1.580288.
9. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Y. et al.* // Kinetics and Catalysis, 2018. V. 59. No. 2. P. 196. DOI:10.1134/S0023158418020088.
10. *Hansgen D.A., Vlachos D.G., Chen J.G.* // Nat. Chem. 2011. V. 2 P. 484. DOI:10.1038/NCHEM.626.
11. *Hansgen D.A., Thomanek L.M., Chen J.G., Vlachos D.G.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184701. DOI: 10.1063/1.3589260.
12. *Kharitonov V.A., Sarvadiy S.Yu., Grishin M.V.* // Him. bezop. [Chemical Safety Science]. 2018. V. 2. No. 2. P. 45 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.1414100.
13. *Slutskii V.G., Grishin M.V., Kharitonov V.A. et al.* // Russian J. Phys. Chem. B. 2013. V. 7. No. 3. P. 343. DOI:10.1134/S1990793113030123.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 544.723; 661.183 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.2

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО НИТРАТА ГРАФИТА, СОИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ЭТИЛФОРМИАТОМ И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. Давыдова[1]*, А. А. Войташ[1], Ю. В. Берестнева[2], Е. В. Ракша[1], А. В. Муратов[1], А. Б. Ересько[1], В. В. Бурховецкий[3], Г. К. Волкова[3], М. В. Савоськин[1]

[1]Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, *e-mail: ww-52007@yandex.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр агроэкологии, комплексных мелиораций и защитного лесоразведения Российской академии наук», г. Волгоград, Россия
[3]Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк

Поступила в редакцию 27.06.2019 г.

Аннотация – Терморасширенный графит (ТРГ) с улучшенными сорбционными свойствами получен путем термической обработки продукта соинтеркалирования нитрата графита с этилформиатом и уксусной кислотой. Морфология поверхности продукта соинтеркалирования и ТРГ исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что полученный ТРГ является перспективным сорбентом для удаления экотоксикантов из сточных вод и природных водоемов. Исследована сорбционная способность ТРГ при сорбции нефти и нефтепродуктов из водной среды. Показана возможность применения ТРГ в качестве сорбента палладиевых катализаторов из стоков гомогенных продуктов реакции Сузуки.

Ключевые слова: соединение соинтеркалирования нитрата графита, терморасширенный графит, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, сорбция, очистка воды.

SORPTION PROPERTIES OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITE NITRATE CO-INTERCALATED WITH ETHYL FORMATE AND ACETIC ACID

A. A. Davydova[1]*, A. A. Voitash[1], Yu. V. Berestneva[2], E. V. Raksha[1], A. V. Muratov[1], A. B. Eresko[1], V. V. Burkhovetskiy[3], G. K. Volkova[3], and M. V. Savoskin[1]

[1]L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Donetsk, *e-mail: ww-52007@yandex.ru
[2]Federal State Budget Scientific Institution “Federal Scientific Centre of Agroecology, Complex Melioration and Protective Afforestation of the Russian Academy of Sciences”, Volgograd, Russia
[3]Donetsk institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin, Donetsk

Received June 27, 2019

Abstract – Thermally expanded graphite (TEG) with improved sorption properties was obtained by heat treatment of the product of co-intercalation of graphite nitrate with ethyl formate and acetic acid. The surface morphology of the co-intercalation product and TEG was studied by scanning electron microscopy. The obtained TEG was found to be an effective sorbent for removing environmentally toxic compounds from wastewater and natural water bodies. The TEG sorption capacity relating to sorption of oil and oil products from aqueous media was investigated. The TEG applicability as a sorbent for recovery of Pd-catalysts from effluents of homogeneous Suzuki cross-coupling reaction was demonstrated.

Keywords: graphite nitrate co-intercalation compound, thermally expanded graphite, XRD, scanning electron microscopy, adsorption, water purification.

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные технологии широко применяются для очистки водных объектов от различных экотоксикантов и являются весьма эффективными. К одним из наиболее опасных загрязнителей водоемов относятся нефтепродукты, биодеградация которых в водных средах протекает достаточно медленно. Предельно допустимая концентрация нефтепродуктов в воде варьирует в диапазоне 0,05-0,3 мг·дм$^{-3}$ [1]. Для сорбционной очистки применяют различные адсорбенты, которых в настоящее время в мире производится около 200 наименований [2]. Терморасширенный графит обладает рядом свойств (химическая инертность, термостойкость, высокая пористость и большая удельная поверхность), обеспечивающих перспективность разработки сорбционных материалов на его основе [3, 4]. В связи с этим особый интерес представляет синтез и исследование новых соединений интеркалирования графита, что позволит получать углеродные сорбенты с заданными свойствами.

В работе показана возможность получения терморасширенного графита из соединений соинтеркалирования нитрата графита с органическими веществами в режиме термоудара, а также изучена сорбционная способность ТРГ по отношению к нефтяным углеводородам и палладию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали природный чешуйчатый графит Завальевского месторождения (Украина) марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75, с исходной зольностью 4,56%. Предварительно графит обеззоливали обработкой концентрированными соляной и плавиковой кислотами в 3 этапа: 1 – кипячение в HCl; 2 – обработка HF; 3 – повторное кипячение в HCl. Зольность графита после полного цикла очистки составила 0,01%.

Синтез соединения соинтеркалирования нитрата графита и получение терморасширенного графита на его основе

Синтез соединения соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с этилформиатом и уксусной кислотой проводили в термостатируемом реакторе при 20°С. К навеске графита ГТ-1 добавляли 98%-ную азотную кислоту и перемешивали смесь в течение 10 мин. Полученный в результате свежий нитрат графита последовательно обрабатывали равными по объему количествами этилформиата и уксусной кислоты (соинтеркалянты). Продукт отфильтровывали и сушили до постоянной массы при 20°С. Расходы дымящей

азотной кислоты и соинтеркалянтов составляли 0,6 $см^3$ и 6 $см^3$ на 1 г исходного графита, соответственно.

Термическое расширение ССНГ проводили в предварительно разогретой до 900°С муфельной печи (Fisher Scientific Isotemp ® Model 650 Programmable Muffle Furnace, Nabertherm, Германия). Навеску ССНГ массой 0,2 г в кювете из нержавеющей стали вносили и выдерживали в течение 120 с. Затем кювету со вспученным графитом извлекали из печи, содержимое переносили в мерный цилиндр и измеряли объем полученной графитовой пены. Коэффициент термического расширения для всех образцов определяли как среднее арифметическое трех параллельных измерений из соотношения:

$$K_V = \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где K_V – коэффициент термического расширения, $см^3 \cdot г^{-1}$;

V – объем графитовой пены, $см^3$;

m – масса исходного анализируемого образца, г.

Особенности структуры графита и конечных продуктов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра «ДРОН-3» (ЛНПО «Буревестник», СССР) с использованием CuK_α излучения, длина волны $\lambda_{\acute{a}}$ = 1,54181 Å (U = 30 кВ, I = 20 мА).

На основе угловых положений пиков на дифрактограммах ССНГ рассчитывали периоды идентичности (I_C, Å) в соответствии с уравнением:

$$I_C = l \cdot \frac{\lambda}{2\sin\theta_i}, \quad (2)$$

где λ – длина волны излучения, Å;

θ_i – угол скольжения, °.

l – порядок отражения под углом θ_i.

Порядок отражения l максимальной интенсивности связан с номером стадии интеркалирования ССНГ n соотношением l = n + 1.

Высоту заполненного межслоевого пространства (d_i, Å) для нитрата графита и ССНГ определяли из соотношения:

$$d_i = I_c - (n - 1) \cdot 3{,}360, \quad (3)$$

где I_c – период идентичности, Å;

n – номер стадии интеркалирования (число графитовых плоскостей между соседними слоями интеркаланта);

3,360 Å – межплоскостное расстояние в исходном графите.

Морфологию поверхности исходного графита, нитрата графита, ССНГ и терморасширенного графита (ТРГ) на его основе исследовали с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM – 6490LV (Jeol, Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Великобритания). Режим работы микроскопа: ускоряющее напряжение – 10, 20 кВ, сила тока – $0{,}3\ldots3{,}0 \cdot 10^{-10}$ А, увеличение – х40 … х20000, контраст во вторичных (SEI) и отраженных (обратно рассеянных) (BEI)

электронах. Образцы наносились на специальную подложку из двустороннего углеродного скотча. Остатки порошка, не приклеившегося к подложке, удаляли при помощи струи воздуха. Затем образцы помещали в колонну микроскопа для проведения исследований.

Синтез 2-хлор-3-фенилпиридина и сорбция Pd-катализатора из постреакционной среды терморасширенным графитом

В колбу, снабженную мешалкой, помещали 3-бром-2-хлорпиридин (1,5 г, 7,8 моль), Na_2CO_3 (3,3 г, 31,2 ммоль), фенилбороновую кислоту (0,95 г, 7,8 ммоль), $PdCl_2$ (21 мг, 1,5 мол.%), лиганд трифенилфосфинмоносульфонат калия (TPPMS) (178 мг, 6 мол.%). Колбу герметизировали и продували аргоном. Затем через шприц добавляли воду (10 мл) и диоксан (2 мл). Реакционную смесь перемешивали при нагревании (105°C, в бане) в течение 24 ч. Затем реакционную смесь разбавляли водой (20 мл) и экстрагировали хлороформом (10 мл × 3). Объединенные органические экстракты промывали водой (10 мл × 2), сушили с помощью $CaCl_2$, фильтровали и концентрировали в вакууме. Оставшийся маслянистый остаток растворяли в концентрированной соляной кислоте (6 мл) при нагревании на водяной бане, добавляли активированный уголь и нагревали 10 мин. Затем смесь отфильтровывали, разбавляли водой (25 мл) и охлаждали. Осадок отфильтровывали и промывали водой (3 мл × 2) с получением 2-хлор-3-фенилпиридина в виде белого твердого вещества.

Выход продукта составил 77%, температура плавления полученного соединения – 33–35°C. ^{1}H ЯМР (400 МГц, CDCl3): δ 7,28 (т, J = 8,0 Гц, 1H, H-5), 7,42 (с, 4H, Ph), 7,64 (д, J = 8,0 Гц, 1H, H-4), 8,37 (уширенный синглет, 1H, H-6).

После выделения 2-хлор-3-фенилпиридина, водную фазу использовали для исследования сорбции Pd. Фильтрат обрабатывали терморасширенным графитом (100 мг) в течение 20 мин. Терморасширенный графит отделяли фильтрованием, промывали водой (5 мл × 2) и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Морфологию поверхности ТРГ после сорбции исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Определение сорбционной емкости

Для определения сорбционной емкости ТРГ по отношению к нефти и нефтепродуктам в стакан с 200 см^3 дистиллированной воды вводили определенное количество исследуемого вещества – нефтяного углеводорода. Затем при умеренном перемешивании содержимого стакана порциями по 0,01 г добавляли ТРГ до момента полного поглощения углеводорода и образования плотных агрегатов, укрупняющихся при перемешивании. После этого насыщенный углеводородом ТРГ отфильтровывали и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Сорбционную емкость ТРГ (А, г/г) определяли по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_0}{m_0}, \qquad (4)$$

где m_1 – масса ТРГ с поглощенным углеводородом, г;
m_0 – исходная масса ТРГ, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные особенности нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой

Известно, что графиты являются инертными материалами со слабой адсорбционной способностью, однако они взаимодействуют с различными химическими веществами с образованием соединений интеркалирования, которые в свою очередь обладают способностью при термической обработке многократно расширяться в объеме с образованием терморасширенного графита (ТРГ) [5]. Модификация графита азотной кислотой и органическими соединениями ведет к дополнительной стабилизации нитрата графита и способствует значительному увеличению способности к термическому расширению [6, 7].

Синтез ССНГ проводили путем обработки графита концентрированной азотной кислотой с последующим добавлением соинтеркалянтов (этилформиата и уксусной кислоты).

Методом рентгенофазового анализа (РФА) были изучены структурные изменения графита при его взаимодействии с азотной кислотой и последующей обработке этилформиатом и уксусной кислотой, а также стабильность во времени полученного ССНГ. Дифрактограммы исходного графита и нитрата графита представлены на рисунке 1*а*. Рисунок 1*б* демонстрирует дифрактограммы, записанные через разные промежутки времени (1 ч, 20, 90 и 200 сут) после синтеза ССНГ. Анализ дифрактограммы нитрата графита показывает, что в образце присутствуют соединения II и IV стадий интеркалирования (рис. 1*а*), что согласуется с данными предыдущих исследований для графита марки ГСМ-1 [2, 7]. Номер стадии интеркалирования соответствует числу углеродных слоев между двумя соседними слоями внедренных частиц. Для нитрата графита характерно наличие α и β фазы, которые отличаются пространственным расположением нитрат-ионов относительно углеродных слоев.

Дифрактограмма свежеприготовленного образца ССНГ (рисунок 1*б*) по своему виду мало отличается от дифрактограммы нитрата графита, но основные рефлексы смещаются в сторону меньших углов отражения, что свидетельствует об ослаблении связи между графитовыми слоями. При хранении ССНГ при комнатной температуре через 20 сут после синтеза наблюдается структурная реорганизация ССНГ, которая сопровождается переходом менее стабильной α-формы ССНГ в более стабильное соединение β-формы.

На основе дифрактограмм для ССНГ определены значения периода идентичности (I_c, Å) и высоты заполненного межслоевого пространства (d_i, Å) (таблица 1). При хранении образцов ССНГ наблюдается уменьшение d_i для IV стадии интеркалирования, что связано, по-видимому, с переходом менее стабильной α-формы в более стабильную β-форму, которая характеризуется

более компактным расположением внедренных частиц и, соответственно, меньшими межплоскостными расстояниями.

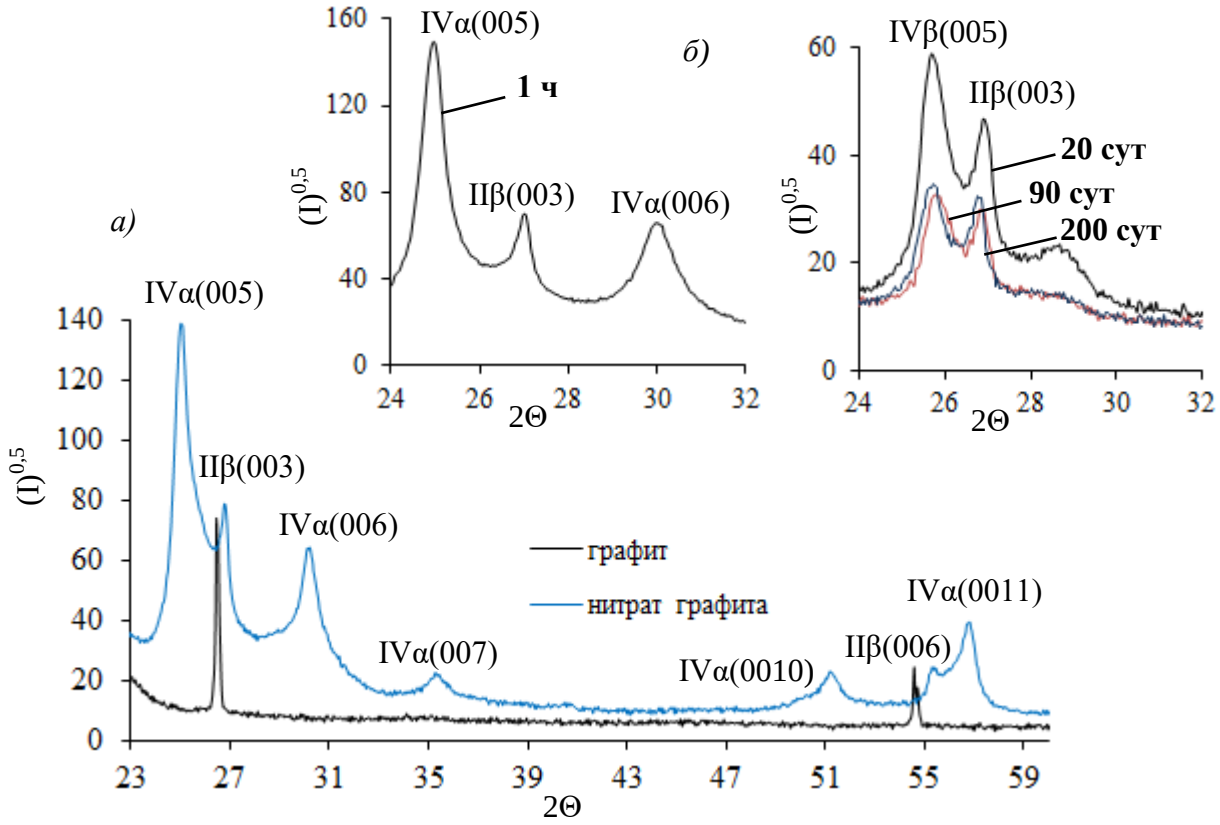


Рис. 1. Дифрактограммы исходного и обработанного азотной кислотой графита (*а*); фрагменты дифрактограмм нитрата графита, соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой (*б*).

Межплоскостное расстояние, соответствующее рефлексу 003 для II стадии интеркалирования, увеличивается, вероятно, вследствие поглощения образцом ССНГ дополнительной влаги из воздуха и структурной реорганизации слоя интеркалянта. Внешний вид дифрактограмм, записанных через 90 и 200 сут после синтеза ССНГ, практически совпадает с дифрактограммой, записанной через 20 сут после синтеза, в течение которых, по-видимому, и происходят основные структурные изменения ССНГ. Это указывает на стабильность полученного ССНГ во времени.

Таблица 1. Структурные параметры ССНГ на основе этилформиата и уксусной кислоты по данным рентгенофазового анализа

Время после синтеза	IV стадия		II стадия	
	I_c, Å	d_i, Å	I_c, Å	d_i, Å
1 ч	17,837	7,757	9,907	6,547
20 сут	17,345	7,265	9,936	6,576
90 сут	17,292	7,212	9,950	6,590
200 сут	17,318	7,238	9,994	6,634

Получение терморасширенного графита и изучение его сорбционной емкости

Полученный трехкомпонентный продукт ССНГ на основе этилформиата и уксусной кислоты демонстрирует хорошую способность к термическому расширению: коэффициент термического расширения для него составляет 380 $см^3 \cdot г^{-1}$, тогда как для нитрата графита – 250 $см^3 \cdot г^{-1}$. Морфология поверхности частиц исходного графита, нитрата графита, а также полученных ССНГ и ТРГ исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Все образцы обладают слоистой структурой. Частицы исходного графита (рис. 2*а*) так же, как частицы нитрата графита (рис. 2*б*) – гладкие и компактные. Частицы ССНГ, высушенные на воздухе при комнатной температуре, демонстрируют подвспученную структуру даже без дополнительной термообработки (рис. 2*в*). По-видимому, в процессе синтеза такого ССНГ и его высушивания при 20°С происходит так называемое химическое или реагентное вспучивание. Терморасширенный графит представляет собой гранулы вермикулярной формы, обладающие пористой структурой (рис. 2*г*). Ширина видимых пор варьируется от 0,5 до 50 мкм.

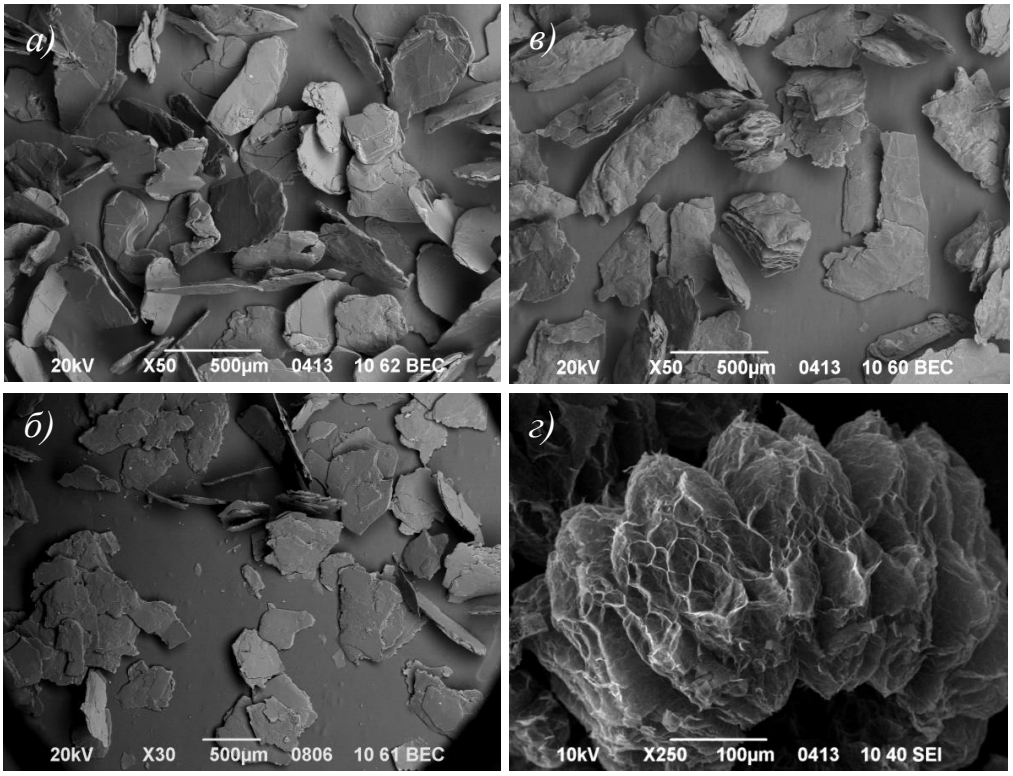


Рис. 2. Типичные СЭМ-микрофотографии исходного графита *(а)*, нитрата графита *(б)*, ССНГ *(в)* и терморасширенного графита на его основе *(г)*.

Сорбционную емкость полученного ТРГ по отношению к не растворимым в воде нефтяным углеводородам определяли гравиметрическим методом при комнатной температуре. Для исследования были использованы: нефть месторождения Субботина ГУП РК «Черноморнефтегаз», масло машинное М-8В, бензол (х.ч.), бензин марки АИ-095, топливо дизельное, керосин очищенный, масло вакуумное марки ВМ-5.

Значение сорбционной емкости рассчитывали по формуле (4) как среднее арифметическое трех параллельных опытов. Величины сорбционной емкости для исследуемого ТРГ соответствуют, а в ряде случаев и несколько превышают соответствующие значения для ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [8] (таблица 2).

Таблица 2. Сорбционная емкость термически расширенного графита относительно нефтепродуктов

Наименование вещества	Сорбционная емкость, г/г сорбента	
	ТРГ на основе бисульфата графита, модифицированного пероксидом водорода [8]	ТРГ на основе нитрата графита, модифицированного этилформиатом и уксусной кислотой
Нефть	55,0	62,4
Бензол	35,0	71,3*
Масло машинное	50,0	43,4
Бензин	43,3	52,5*
Керосин	39,0	44,1*
Топливо дизельное	43,0	49,6
Масло вакуумное	-	88,1

* – данные могут быть занижены за счет летучести сорбата.

ТРГ может быть перспективным материалом для сорбции тяжелых металлов, в частности, для очистки содержащих металлы промышленных стоков [9]. Для полученного ТРГ изучена сорбция Pd-катализатора, использованного в реакции кросс-сочетания (реакция Сузуки) после экстракции целевого продукта. В качестве модельной реакции кросс-сочетания в работе использовали синтез 2-хлор-3-фенилпиридина (рис. 3), который используется в крупном масштабе в фармацевтической промышленности [10]:

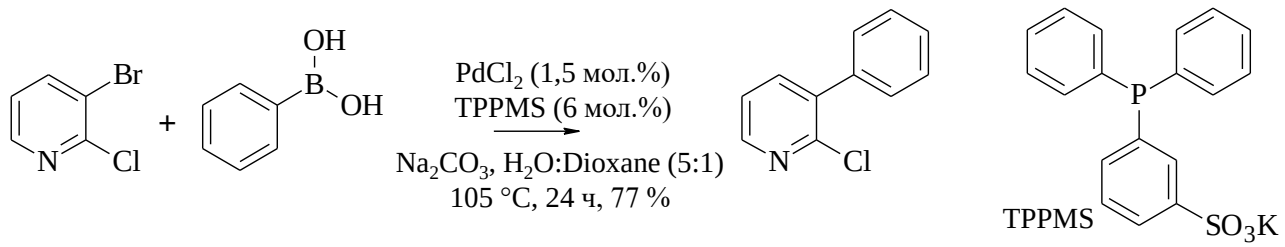


Рис. 3. Схема модельной реакции синтеза 2-хлор-3-фенилпиридина (реакция Сузуки).

На рисунке 4 представлены СЭМ-микрофотографии ТРГ после сорбции палладия из раствора. Предварительный анализ, проведенный методом СЭМ с рентгеноспектральным микроанализатором, показал, что данный образец терморасширенного графита содержит около 12% Pd по массе.

Равномерный контраст поверхности исходного ТРГ и образца после сорбции Pd, регистрируемый в режиме обратно рассеянных электронов, свидетельствует об однородности их поверхности (рис. 5*а, г*).

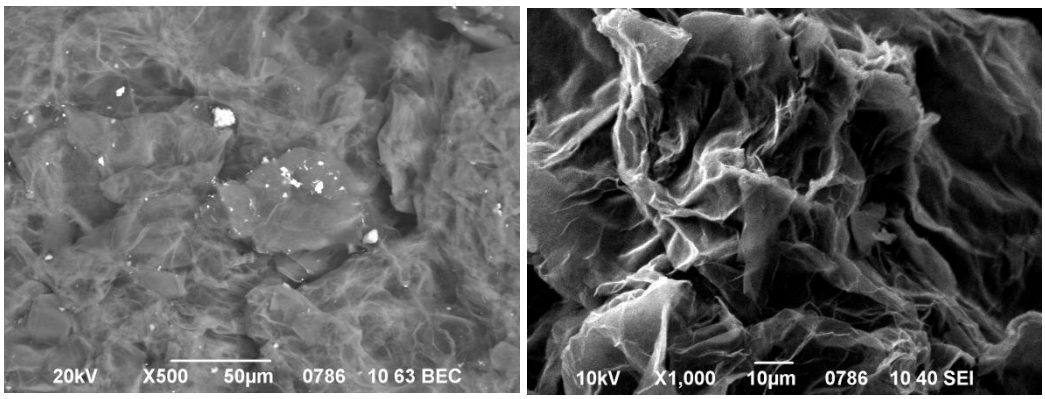


Рис. 4. Типичные СЭМ-микрофотографии терморасширенного графита после сорбции Pd.

Подтверждением этого является равномерное распределение элементов по поверхности, а также отсутствие сегрегаций и ликваций на микрофотографиях, сделанных в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 5*б, в, д, е*). Палладий после сорбции распределяется в образце ТРГ равномерно, что подтверждается микрофотографиями поверхности в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 5*ж*).

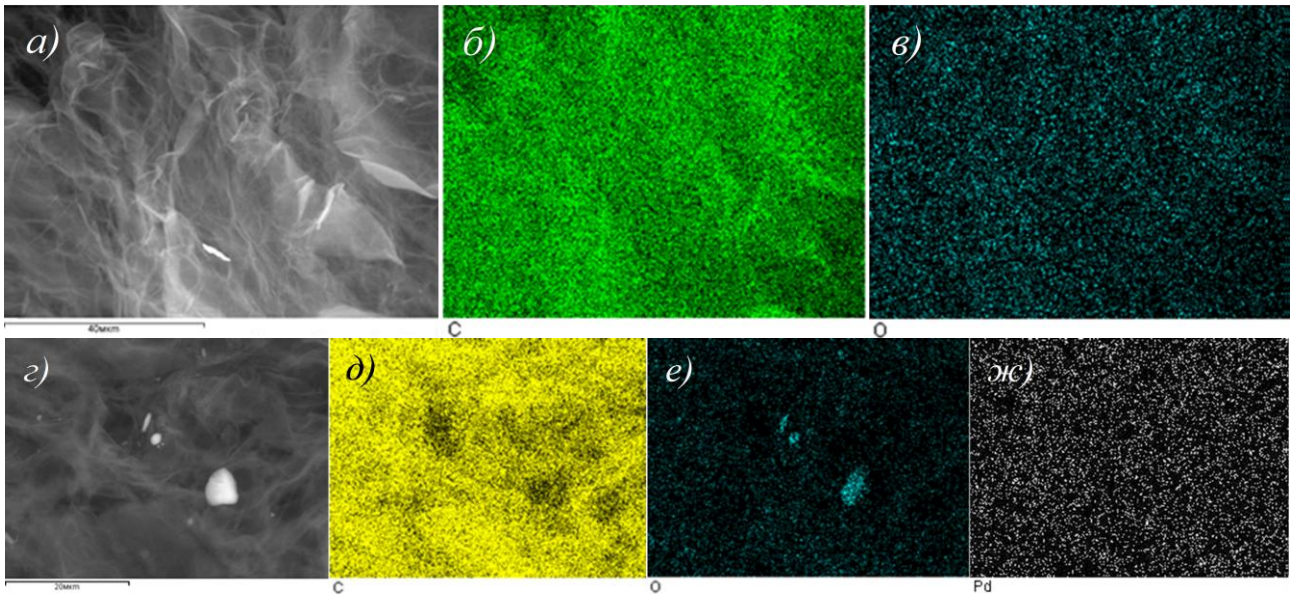


Рис. 5. Контраст поверхности исходного ТРГ *(а)* и ТРГ после сорбции Pd (*г*) в режиме обратно рассеянных электронов. Микрофотографии поверхности в характеристическом рентгеновском излучении *(б, в, д-ж)*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что терморасширенный графит, полученный из термически обработанного нитрата графита, предварительно последовательно соинтеркалированного этилформиатом и уксусной кислотой, может быть использован для извлечения палладиевого катализатора, использованного в синтезе биарильных соединений по реакции кросс-сочетания Сузуки, которая применяется в крупном масштабе в фармацевтической промышленности. Из полученных данных по сорбционной емкости ТРГ по отношению к нефтяным

углеводородам можно сделать вывод о целесообразности использования такого сорбента для очистки промышленных сточных вод и природных водоемов в случае аварийных разливов нефтяных углеводородов.

Список литературы:

1. *Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И. и др.* Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М.: Наука, 2001. 125 с.
2. *Аренс В.Ж., Гридин О.М.* // Экология и промышленность России. 1997. № 3. С. 32.
3. *Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневский В.Ю. и др.* // Вестник Луганского нац. Универ. им. Владимира Даля. 2018. Т. 11. № 5. С. 191.
4. *Никитина Т.В.* Автореф. дис. … канд. хим. наук: 03.02.08. Иваново, 2011.
5. *Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И.* Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита. М., 2010. 50 с.
6. *Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mysyk R.D.* // J. Phys. Chem. Sol. 2006. V. 67. P. 1127. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.034.
7. *Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D. et al.* // Theor. and Exper. Chem. 2004. V. 40. P. 92. DOI: 10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9.
8. *Темердашев З.А., Мусорина З.А., Киселева Н.В.* // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2007. № 3. С. 3.
9. *Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В.* // Известия академии наук. Серия химическая. 2005. Т. 54. №. 8. С. 1699. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
10. *Crawley M.L., Trost B.M.* Applications of transition metal catalysis in drug discovery and development: an industrial perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2012. 368 p. DOI: 10.1002/9781118309872.

References:

1. *Gol'dberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I. et al.* Technogenic Hydrocarbon Pollution of Natural Waters and its Environmental Consequences. M.: Nauka, 2001. 125 p. [in Russian].
2. *Arens V.Zh., Gridin O.M.* // Ekologiya i promyshlennost' Rossii [Ecology and Industry of Russia]. 1997. No. 3. P. 32 [in Russian].
3. *Raksha E.V., Berestneva Yu.V., Vishnevsky V.Yu. et al.* // Vestnik Luganskogo Nats. Univ. im. V. Dahlya [Bulletin of V. Dahl Lugansk Nat.Univer.]. 2018. V. 11. No 5. P. 191 [in Russian].
4. *Nikitina T.V.* Ph. D. Abst. Thesis (Chemistry). Ivanovo, 2011 [in Russian].
5. *Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S. et al.* Intercalated Graphite Composite Nanomaterials. M., 2010. 50 p. [in Russian].
6. *Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 2006. V. 67. P. 1127. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.034.
7. *Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Mysyk R.D. et al.* // Theor. and Exper. Chem. 2004. V. 40. P. 92. DOI: 10.1023/B:THEC.0000028903.49247.e9.
8. 8. *Temerdashev Z.A., Musorina Z.A., Kiseleva N.V.* // Zashchita okruzhayushchey sredyi v neftegazovom komplekse [Environmental protection in the oil and gas complex]. 2007. No. 3. P. 3 [in Russian].
9. *Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.* // Russian Chemical Bulletin. 2005. V. 54. Iss. 8. P. 1749. DOI: 10.1007/s11172-006-0034-4.
10. *Crawley M.L., Trost B.M.* Applications of transition metal catalysis in drug discovery and development: an industrial perspective. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2012. 368 p. DOI: 10.1002/9781118309872.

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 543.054 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.4

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЛОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ВАРЬИРУЕМОЙ ПОРОЗНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. И. Кайль*, К. А. Железнова, Е. А. Новикова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара, Россия, *e-mail: valeria.kail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

Аннотация – Проблема очистки газовых выбросов от опасных летучих соединений может быть решена путем применения эффективных систем очистки. Описано получение экспериментальных образцов блочного материала типа «металлорезина» на основе оксида алюминия с различной степенью порозности, предназначенных для использования в качестве сорбционного материала. Представлены результаты оценки сорбционных свойств полученных образцов (сорбционная способность, степень извлечения при концентрировании и десорбции) в ходе улавливания гексана из воздуха. Возможность варьирования порозности и газодинамического сопротивления слоя материала, а также формирование оксидного слоя при сохранении высокой удельной поверхности материала делает перспективным его применение в качестве сорбционных систем для очистки газовых выбросов, особенно на стадии сорбционного концентрирования газовых примесей.

Ключевые слова: сорбционные материалы, металлорезина, оксид алюминия, сорбция, газовая хроматография, сорбционное концентрирование, десорбция.

SORPTION STUDY OF ALUMINUM OXIDE BASED BLOCK MATERIAL WITH VARIABLE POROSITY

V. I. Kail*, K. A. Zheleznova, and E. A. Novikova

Samara National Research University, Samara, Russia, *e-mail: valeria.kail@mail.ru

Received June 24, 2019

Abstract – The problem of removing hazardous volatile compounds from gas emissions can be addressed by using effective gas trapping systems. Laboratory samples of “metal rubber” type block material based on aluminum oxide with varying porosity degree have been prepared and tested in sorption study. The results of evaluating sorption properties of the obtained samples (sorption capacity, preconcentration sorption degree, and desorption recovery degree) are presented as exemplified by entrapping hexane from air. A possibility of varying the porosity degree along with gas-dynamic resistance of the material layer, as well as the formation of the oxide layer while maintaining a high specific surface value of the material, makes it promising to apply the block material as sorption system for purifying gas emissions, especially at gas impurities’ sorption concentration step.

Keywords: sorption materials, metal-rubber, aluminum oxide, sorption, gas chromatography, sorption preconcentration, desorption.

ВВЕДЕНИЕ

Негативное воздействие антропогенных факторов на окружающую среду вызывает увеличивающееся загрязнение атмосферы. Выбросы в атмосферу токсичных веществ транспортом и промышленными предприятиями создают неблагоприятную окружающую среду, что ухудшает здоровье человека [1]. Вызывает озабоченность сложившаяся тенденция увеличения концентраций выбрасываемых в воздушную среду различных вредных веществ, а именно тяжелых металлов, оксидов азота, углерода, серы, легколетучих органических соединений, что часто происходит с превышением нормативов содержания этих веществ в воздухе.

Для очистки газовых выбросов широко применяются различные сорбенты, среди них хорошо известен оксид алюминия. Благодаря наличию ряда полезных свойств, он активно используется в различных областях: адсорбционная осушка газов, в статических адсорбционных системах и т.п. Порошок оксида алюминия также применяется как сорбент для решения многих экологических проблем, например, улавливания углеводородов из воздуха [2–4]. Тем не менее, в случае пропускания больших объемов газовых смесей в процессе концентрирования примесей применение мелкодисперсных сорбционных материалов приводит к увеличению газодинамического сопротивления, что является существенным недостатком.

Эту проблему можно решить путем использования блочного материала с варьируемой порозностью, известного как «металлорезина» (МР), разработанного учеными Самарского университета и производимого в университетских лабораториях [5–9].

МР получила свое название в связи с тем, что она сочетает в себе свойства двух материалов. Будучи изготовлена из металлической проволоки, МР обладает демпфирующими свойствами, схожими со свойствами резины. Материал представляет собой определенным образом уложенную, дозированную по весу спиралевидную проволоку, получаемую методом холодного волочения.

Данный способ формирования обеспечивает высокую порозность материала, поэтому за счет большой удельной поверхности он способен эффективно улавливать легколетучие соединения.

Эксплуатационные характеристики МР зависят от таких параметров, как материал проволоки, определяемый условиями работы пористой детали, рабочей температурой, присутствием агрессивной среды (алюминий, нержавеющая сталь, никель, титан) [10], диаметр, обусловленный требованиями к прочности детали и ее размеру, и плотность прессования блока. Блочный материал обладает рядом уникальных свойств: высокой удельной поверхностью, стойкостью к агрессивным средам, высокой устойчивостью к большим перепадам температур, высоким коэффициентом рассеивания энергии, широким охватом рабочих температур от 20 до 500 К, способностью к эффективному подавлению вибрации [11, 12].

МР широко используется в качестве демпфирующего и шумоподавляющего материала, а также как носитель для микро- и наночастиц

катализаторов [13–15]. Следует подчеркнуть, что возможность варьирования порозности и газодинамического сопротивления слоя материала, а также формирования оксидных слоев различного строения при сохранении высокой удельной поверхности материала делает перспективным его применение в качестве сорбционных систем [7, 8].

Целью работы являлось установление возможности улавливания гексана из воздуха сорбционными системами с высокой порозностью, полученными из блочного материала на основе оксида алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа включала в себя два этапа. На первом этапе была проведена подготовка проволоки и изготовлены экспериментальные образцы с последующим нанесением на них сорбционного слоя. На втором этапе были оценены сорбционные характеристики готовых блочных материалов.

Для изготовления образцов бралась алюминиевая проволока необходимой массы диаметром 2 мм и протягивалась через матрицу, представляющую собой металлическую пластину с отверстиями разного диаметра от 0,35 до 3 мм, до достижения минимально возможного диаметра. Вытянутая проволока наматывалась на стержень для получения спиралевидных заготовок, которые растягивали, укладывали определенным образом и прессовали в матрице диаметром 8 мм.

Для проведения эксперимента было изготовлено два экспериментальных образца, отличающихся между собой разными значениями степени порозности и площади поверхности. Основные параметры полученных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры экспериментальных образцов блочного сорбционного материала на основе оксида алюминия

Параметр	Образец № 1	Образец № 2
Диаметр экспериментального образца D, мм	8	8
Диаметр проволоки d, мм	0,35	0,35
Порозность П (величина безразмерная, интервал варьирования от 0 до 1)	0,7	0,4
Высота h, мм	14	25
Площадь поверхности S, $мм^2$	2400	8616

Формирование адсорбционного слоя на поверхности экспериментальных образцов заключалось в образовании пористого оксидного слоя и проводилось путем химического оксидирования. Процесс включал в себя последовательное обезжиривание, травление и оксидирование поверхности образцов в соответствии с методикой, описанной в [9].

Обезжиривание: экспериментальные образцы помещались в раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия (Na_2CO_3), 50 г/л ортофосфата натрия (Na_3PO_4) и 0,5 г/л моющего средства «Прогресс» (состав: > 30% очищенная

вода, 5-15% смесь АПАВ, < 5% консервант,< 5% загуститель, < 5% отдушка). Процесс проводился при температуре 65°С в течение 2 мин.

Травление: экспериментальные образцы погружались в 5%-ный раствор гидроксида натрия (NaOH) при комнатной температуре и выдерживались в течение 1 мин.

Химическое оксидирование: экспериментальные образцы погружались в раствор, содержащий 50 г/л карбоната натрия (Na_2CO_3) и 15 г/л хромата натрия (Na_2CrO_4), и выдерживались в нем при температуре 90–95°С в течение 30–35 мин.

При проведении химического оксидирования на поверхности помимо образования оксида алюминия возможно также образование оксида хрома.

Внешний вид неоксидированного и оксидированного образцов представлен на рисунке 1.

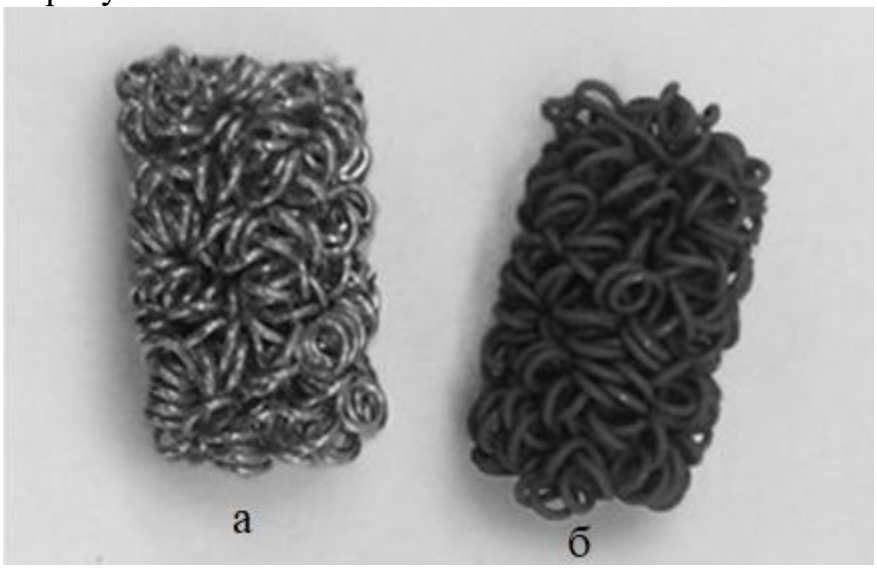


Рис. 1. Фотографии неоксидированного (а) и оксидированного (б) образцов сорбционного материала с варьируемой порозностью

Сорбционные свойства полученных образцов проверяли в процессе сорбционного концентрирования. Концентрирование проводилось динамическом способом путем пропускания 3 мл приготовленной газовой смеси через образец.

Приготовление газовой смеси, содержащей микропримеси гексана в воздухе, проводили гравиметрическим способом. Для этого тедларовый пакет заполняли воздухом с помощью компрессора и регулятора расхода газа в течение 2 мин со скоростью 0,5 л/мин, затем с помощью микрошприца вводили в пакет чистый гексан объемом 2 мкл.

Полученную смесь выдерживали в течение 10–20 мин, затем проверяли стабильность состава путем ввода в хроматограф пробы объемом 0,5 мл. Выдерживание смеси проводили до получения трех сходимых результатов величин площадей пика.

Количественный анализ газовых смесей в ходе работы проводился на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка капиллярная HP-FFAP с нанесенной неподвижной фазой – полиэтиленгликолем, модифицированным нитротерефталевой кислотой.

Условия анализа: температура колонки – 100°С; температура испарителя – 220°С; температура детектора – 220°С; скорость потока газа-носителя (N_2) – 1 мл/мин (деление потока 1:30); расход водорода – 20 мл/мин; расход воздуха – 200 мл/мин.

Процесс десорбции осуществлялся следующим образом: экспериментальный образец, содержащий сконцентрированные примеси гексана, помещали в пенициллиновый флакон и металлический патрон, нагревали в течение 30 мин при температуре 100°С, затем из флакона отбирали газовую фазу объемом 0,5 мл и вводили ее в хроматограф.

В ходе выполнения эксперимента было установлено, что десорбировать в данных условиях удалось лишь малую часть, поэтому для оптимизации процесса десорбции для полного и экспрессного извлечения температура была повышена до 120°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционные характеристики объектов исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты оценки сорбционных свойств экспериментальных образцов

	Сорбционная способность a, мкг/см^2	Степень извлечения при концентрировании $R_{конц}$, %	Степень извлечения при десорбции $R_{дес}$, %
Образец №1	1,4	70,42	2,51
Образец №2	0,44	81,19	0,44

Из представленных данных видно, что с увеличением площади поверхности закономерно увеличивается степень извлечения при концентрировании. При этом наблюдается уменьшение степени извлечения при десорбции, что может быть связано с ухудшением массообмена вследствие уменьшения порозности экспериментальных образцов.

Возможной причиной низкой степени извлечения при десорбции может выступать факт проведения десорбции в статических условиях. При нагревании происходят обратимые процессы адсорбции и десорбции, но из-за протекания процесса десорбции в статических, а не динамических условиях, переход молекул гексана с поверхности экспериментальных образцов в газовую фазу может быть затруднен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты указывают на возможность сорбции гексана с помощью блочного материала типа «металлорезина» на

основе оксида алюминия с варьируемой порозностью. Установлено, что при увеличении площади поверхности и уменьшении порозности материала увеличивается эффективность концентрирования примерно до 80%, однако при этом уменьшается эффективность десорбции, что связано с ухудшением процессов массобмена.

В ходе исследования установлено, что при пропускании 36 мл газовой смеси с концентрацией гексана 1,31 мг/л, степень извлечения для первого образца составила 70,42%, для второго, с меньшим значением порозности, – 81,19%. Однако при десорбции первого и второго образцов степень извлечения составила 2,51% и 0,44% соответственно, что говорит о необходимости дальнейшей оптимизации стадии десорбции.

В целом, в работе установлена возможность использовать блочный материал на основе оксида алюминия типа «металлорезина» в качестве сорбционного материала для очистки газовых выбросов от опасных примесей. Для разработки рекомендаций по практическому применению сорбентов на основе полученного блочного материала необходимы дальнейшие исследования по оптимизации состава и рабочих характеристик экспериментальных образов, а также по модифицированию поверхности сорбционных систем с целью повышения степени извлечения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания на выполнение работ, проект № 4.6875.2017/8.9.

ACKNOWLEDGEMENT
The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the state task (Project No. 4.6875.2017/8.9).

Список литературы:

1. *Карнаухов Ю.А., Кузьмина Н.В., Хизбуллин Ф.Ф. и др.* // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 9. С. 953.
2. *Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П. и др.* // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 673.
3. *Карандина О.А., Ошанина И.В., Путин А.Ю. и др.* // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 30.
4. *Курмышева А.Ю., Сотникова Е.В., Забенькина Е.О. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. № 2. С. 303.
5. *Бузицкий В.Н., Сойфер А.М.* // Вибрационная прочность и надежность авиационных двигателей: Труды КуАИ. Куйбышев: КуАИ. 1965. Вып. 29. С. 259.
6. *Белоусов А.И., Бузицкий В.Н., Тройников А.А.* // Конструкционная прочность двигателей: Тез. докл. Всесоюз. конф. Куйбышев: КуАИ. 1980. С.14.
7. *Лебедев А.Н., Карсункина А.С., Новикова Е.А. и др.* // Сборник научных трудов Всероссийской школы-конференции с международным участием БШКХ-2017. 2017. С. 326.
8. *Платонов И.А., Новикова Е.А., Тупикова Е.Н. и др.* // Тезисы докладов VII Всероссийского симпозиума и Школы-конференции молодых ученых, посвященных 115-летию со дня открытия хроматографии русским ученым М.С. Цветом. 2018. С. 189.

9. *Тупикова Е.Н.* Дис. … канд. хим. наук. Самара, 2003.
10. *Li Y.G., Liang W., Wang Y. et al.* // Material Engineering and Mechanical Engineering. 2015. V. 36. P. 1367. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814759687_0153.
11. *Purohit R.N., Gosain D.A., Gupta G.Y.* // International Journal of Nanomanufacturing. 2008. V. 2. No. 6. P. 659. DOI: https://doi.org/10.1504/IJNM.2008.023178.
12. *Zhang D., Scarpa F., Ma Y.* // Materials & Design. 2014. V. 56. P. 69. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.088.
13. *Воронов Д.А., Погорельский Н.Н.* // Проблемы и перспективы студенческой науки. 2018. № 2 (4). С. 60.
14. *Иголкин А.А., Изжеуров Е.А., Сафин А.И. и др.* // Судостроение. 2012. № 5 (804). С. 46.
15. *Хабарова Д.С.* // МНСК-2017: ХИМИЯ. Материалы 55-й Международной научной студенческой конференции, 2017. С. 22.

References:

1. *Karnauhov Yu.A., Kuz'mina N.V., Hizbullin F.F. et al.* // Russian J. Chromatogr. A. 2008. V. 63. No. 9. P. 867. DOI: 10.1134/S1061934808090128.
2. *Danilevich V.V., Isupova L.A., Kagyrmanova A.P. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2012. V. 53. No. 5. P. 632. DOI: 10.1134/S0023158412050059.
3. *Karandina O.A., Oshanina I.V., Putin A.Yu. et al.* // Vestnik MITKhT [Bulletin of Moscow Inst. Fine Chem. Technol.]. 2011. V. 6. No. 6. P. 30 [in Russian].
4. *Kurmysheva A.Yu., Sotnikova E.V., Zaben'kina E.O. et al.* // Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorption and chromatographic processes]. 2014. V. 14. No. 2. P. 303 [in Russian].
5. *Buzitskii V.N., Sojfer A.M.* // Trydi KuAI [Proceedings of KuAI: Vibration strength and reliability of aircraft engines]. 1965. No. 29. P. 259 [in Russian].
6. *Belousov A.I., Buzitskii V.N., Troinikov A.A.* // Proceedings of All-Union Conference: Engine structural strength. Kuibyshev: KuAI. 1980. P. 14 [in Russian].
7. *Lebedev A.N., Karsunkina A.S., Novikova E.A. et al.* // Proceedings of All-Russian school-conference with international participation Baikal School-Conference on Chemistry. 2017. P. 326 [in Russian].
8. *Platonov I.A., Novikova E.A., Tupikova E.N. et al.* // Proceedings of VII All-Russian Symposium and School-Conference of Young Scientists dedicated to the 115th anniv. of opening of chromatography by Russian scientist M.S. Tsvet. 2018. P. 189 [in Russian].
9. *Tupikova E.N.* Ph.D. Thesis (Chemistry). Samara, 2003 [in Russian].
10. *Li Y.G., Liang W., Wang Y. et al.* // Material Engineering and Mechanical Engineering. 2015. V. 36. P. 1367. DOI: https://doi.org/10.1142/9789814759687_0153.
11. *Purohit R.N., Gosain D.A., Gupta G.Y.* // International Journal of Nanomanufacturing. 2008. V. 2. No. 6. P. 659. DOI: https://doi.org/10.1504/IJNM.2008.023178.
12. *Zhang D., Scarpa F., Ma Y.* // Materials & Design. 2014. V. 56. P. 69. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.10.088.
13. *Voronov D.A., Pogorelskii N.N.* // Problemy i perspektivy studencheskoy nauki [Problems and prospects of student science]. 2018. No. 2 (4). P. 60 [in Russian].
14. *Igolkin A.A., Izzheurov E.A., Safin A.I. et al.* // Sudostroenie [Shipbuilding]. 2012. No. 5 (804). P. 46 [in Russian].
15. *Khabarova D.S.* // Proceedings of 55th International Students Scientific Conference. 2017. P. 22 [in Russian].

Утилизация и биодеградация отходов

УДК 615.46 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.3

БЕЗОТХОДНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА МЕДИЦИНСКОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В. А. Фомичев[1], А. В. Лобанов[1,2]*

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет», Москва, Россия
[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

Аннотация – Предложена процедура безотходного получения в лабораторных условиях гидроксиапатита (ГАП) медицинского и биологического назначения, предназначенного для изготовления костных имплантатов. Способ состоит из двух стадий: синтеза ГАП в роторно-пульсационном аппарате ионообменным способом, что обеспечивает полноту синтеза и наноразмеры частиц, и стадии последующей очистки продукта. Ключевым моментом разработанной процедуры является дальнейшая утилизация образующихся на стадии очистки промывных вод, которые могут быть использованы как минеральный комплекс, обогащенный азотом, фосфором и кальцием, для подкормки сельскохозяйственных растений. Показано, что полученный минеральный комплекс способствует ускоренному росту растений в агрессивных почвах.

Ключевые слова: безотходное получение, наноразмерный гидроксиапатит, очистка, стимуляторы роста растений.

NON-WASTE PROCEDURE FOR PRODUCING HYDROXYAPATITE FOR MEDICAL AND BIOLOGICAL USE

V. A. Fomichev[1], and A. V. Lobanov[1,2]*

[1]Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia
[2]N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: av.lobanov@mpgu.su

Received July 22, 2019

Abstract – A procedure has been proposed for non-waste laboratory-scale production of hydroxyapatite (HAP) which can be applied for medical use, i.e. for manufacturing bone implants. The procedure involves 2 steps: synthesis of HAP in a rotary pulsation apparatus by ion-exchange method providing sufficiently good yields of nano-scale particles followed by subsequent purification of the product. The key point of the developed procedure is further utilization of the wash waters from the purification step with their use as a mineral complex additive enriched with nitrogen, phosphorus, and calcium for feeding agricultural plants. It has been demonstrated that the resulting mineral complex contributes to the accelerated growth of plants in aggressive soils.

Keywords: non-waste production, nanoscale hydroxyapatite, purification, plant growth stimulants.

ВВЕДЕНИЕ

В современной медицине актуальной задачей является разработка новых композиционных материалов, способных восстанавливать функции опорно-двигательной системы человека. Наиболее стремительно в этой области развивается научно-техническое направление, которое занимается внедрением в медицинскую практику гибридных материалов для замещения дефектной костной ткани.

Получение гибридных материалов в имплантологии (имплантатов) реализуется по двум основным направлениям [1, 2]: полная или частичная деминерализация донорских тканей растворами кислот; совмещение кальций-фосфатных соединений с синтетическими или природными полимерами, склонными к биодеградации в различных средах.

Важным требованием к биокомпозиту для изготовления имплантатов является его соответствие медико-биологической чистоте. Поэтому возможность универсального использования первого технологического направления ограничена выбором подходящих донорских тканей и методами их очистки. Второе направление более перспективно, так как позволяет получать не только унифицированные остеокондуктивные и остеоиндуктивные материалы с четко заданными свойствами (прочностью, формой, размерами и распределением пор), но и способные контролируемо связывать биоактивные субстанции, например, лекарственные препараты, морфогенетические белки и факторы роста, стимулирующие регенерацию костной ткани [3–7].

ВЫБОР МАТЕРИАЛА И ПРОЦЕДУРЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Особый интерес представляет использование в качестве минеральной фазы имплантата – гидроксиапатита (ГАП), представителя кальций-фосфатных соединений, имеющего формулу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и являющегося главным компонентом костей (45–70 масс.%), а также дентина (70 масс.%), цемента (65 масс.%) и эмали зубов (96 масс.%) [8]. В организме человека ГАП встречается в виде пластинчатых нанокристаллов высотой 2–3 нм, длиной 50 нм и шириной 25 нм [8].

ГАП и коллаген получили широкое применение в имплантологии в качестве компонентов костного матрикса. Хорошо известна эффективность коллаген-ГАП композиции для замещения поврежденной костной ткани и активизации репаративного остеогенеза. В то же время остается нерешенной проблема оптимальной технологической схемы получения композита, что связано с формированием его биомеханической структуры. Крайне важной является задача управления степенью дисперсности ГАП, соразмерной биогенному ГАП, что оказывает существенное влияние на механическую прочность и биосовместимость всей композиции. Для решения данных проблем предлагается использовать специальные промышленные агрегаты (роторно-пульсационный аппарат) или разрабатываются новые комбинации веществ, например, в работах [1, 2, 4] кальций-фосфатные соединения совмещали с природными (альгиновая кислота, желатин, хитозан) и синтетическими полимерами (полигидроксиэтилметакрилат, полилактид).

Одним из наиболее распространенных жидкофазных методов получения ГАП медицинского назначения является химическое осаждение из раствора. Метод имеет следующие преимущества: хорошо изучен, эргономичен, имеет широкий спектр возможностей менять условия синтеза и концентрацию веществ. Для осаждения используют ГАП с pH > 9, который предварительно синтезируют двумя известными способами: «конденсационным», где в качестве реагентов выступают гидрофосфат кальция и гидроксид кальция; и «ионообменным», основанным на реакции обмена между тетрагидратом нитрата кальция и гидрофосфатом аммония в водно-аммиачной среде. С точки зрения простоты синтеза и очистки продукта наиболее доступным является «ионообменный» способ.

Известно, что наночастицы ГАП могут в большей степени способствовать остеобластной дифференцировке мезенхимальных клеток – одних из главных клеток остеогенеза [8]. Поэтому крайне желательно в процессе получения ГАП обеспечить получение частиц с размерами в нанодиапазоне. Размеры частиц дисперсной фазы в основном определяются технологией их синтеза. Например, в условиях механоакустической обработки реакционной смеси, состоящей из водно-аммиачных растворов гидрофосфата аммония и нитрата кальция, имеет место образование частиц с диаметром около 20 нм [9]. Механоакустический эффект может достигаться с помощью промышленно значимого роторно-пульсационного аппарата, который было решено применить в данной работе.

Важным этапом получения ГАП медицинского назначения является очистка наноразмерного ГАП, обычно состоящая в его десятикратной промывке после центрифугирования и декантации. Для придания ГАП медико-биологической чистоты его подвергают термообработке при 350°C в течение 30 мин. Дальнейшая промывки связана с большим расходом воды и не может быть признана эффективной. В то же время, 10-кратная промывка снижает влияние загрязнителя, способствуя формированию устойчивой гидратной оболочки вокруг наноразмерных частиц. Анализ промывных вод показал, что в них содержатся нитрат аммония, остатки фосфорной кислоты, катионы металлов, что наводит на мысль о возможности использовать промывные воды качестве минеральных источников питания растений в сельском хозяйстве, что позволило бы расширить ассортимент применяемых минеральных удобрений.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в том, чтобы разработать простую и эффективную процедуру получения наноразмерного ГАП медицинского назначения с потенциальным применением его для изготовления костных имплантатов. При этом синтез ГАП предполагалось провести ионообменным способом и рассмотреть возможность практического использования промывных вод, образующихся на стадии очистки ГАП с целью обеспечения безотходной технологии получения конечного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Роторно-пульсационный аппарат (РПА)

В качестве реактора для синтеза был выбран перспективный роторно-пульсационный аппарат (РПА) или S-эмульгатор с приводом от

электродвигателя, предназначенный для получения ультратонких дисперсий (суспензий и эмульсий), гомогенизации, низкотемпературной пастеризации и стерилизации жидких сред, пищевых продуктов и полупродуктов (рис. 1). Благодаря конструкционным особенностям РПА, жидкотекучие среды в зоне обработки подвергаются комплексному механоакустическому воздействию, возникающему за счет больших градиентов скоростей, вихреобразования и высокочастотных пульсаций [10].

Рабочими органами РПА являются титановые диски – два статора и находящийся между ними ротор (рис. 1).

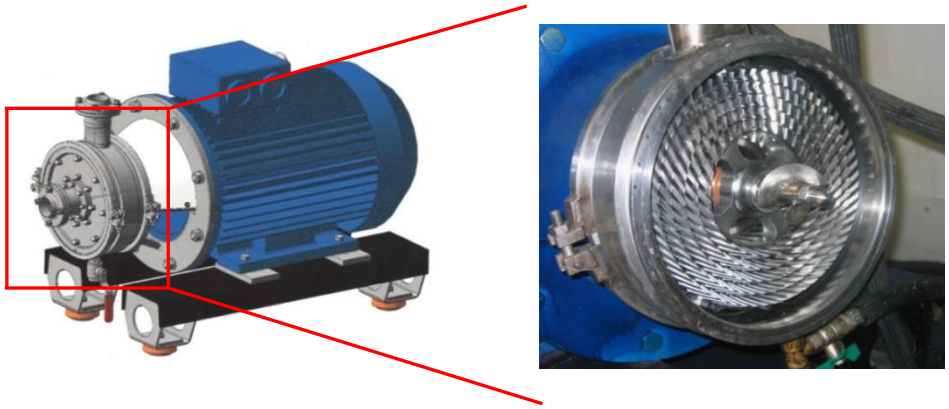


Рис. 1. Общий вид РПА (слева); рабочие компоненты РПА без переднего статора (справа).

В отличие от известных способов синтеза ГАП новый подход позволяет быстро и полно сформировать в водной среде дисперсию ГАП с размерами частиц, соответствующими нанодиапазону.

Синтез ГАП

Процесс синтеза ГАП «ионообменным» способом осуществлялся с включением в технологическую схему РПА. Общая схема обвязки РПА приведена на рис. 2. Использовали реагенты фирмы квалификации ч.д.а. («Химмед», Россия).

Предварительно готовили водно-аммиачные растворы реагентов: тетрагидрат нитрата кальция в количестве 450 г растворяли в 5 л дистиллированной воды, добавляли концентрированный раствор аммиака до pH 10 (раствор № 1). Для приготовления раствора № 2 гидрофосфат аммония в количестве 151 г растворяли в 2 л дистиллированной воды и концентрированным раствором аммиака доводили величину pH до 10.

Синтез ГАП с помощью РПА осуществляли следующим образом [5]: При включенном охлаждении в загрузочную емкость РПА (рис. 2) помещали раствор № 1 и запускали двигатель аппарата (2500 об/мин). Далее со скоростью 1–0,5 л/мин в загрузочную емкость вводили раствор № 2. Смесь обрабатывали в рабочем режиме аппарата в течение 2 мин, после выключали охлаждение и выводили дисперсию через сливной кран. Параметры работы двигателя РПА были следующими: мощность 23%, скорость 83%, ток 45 А.

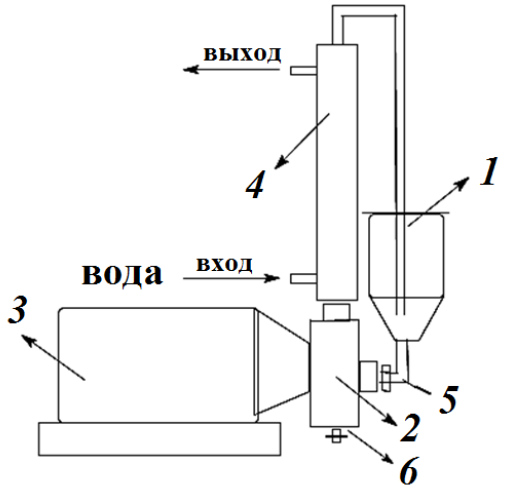


Рис. 2. Схема обвязки РПА: *1* – загрузочная емкость; *2* – РПА; *3* – электродвигатель; *4* – холодильник «труба в трубе»; *5* – термопара; *6* – сливной кран.

Синтез ГАП проводили согласно уравнению реакции:

$$6(NH_4)_2HPO_4 + 10Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 8(NH_3 \cdot H_2O) \rightarrow \mathbf{Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2} \downarrow + 20NH_4NO_3 + 46H_2O$$

Получали белую, однородную, подвижную жидкость, которую разбавляли в 10 раз дистиллированной водой, проводили усреднение интенсивным перемешиванием в течение 1 мин и регистрировали распределение по размерам частиц дисперсной фазы на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, Англия).

Очистка ГАП

Полученную дисперсию распределяли по центрифужным пробиркам и разделяли в условиях центробежных сил. После жидкость декантировали, в ультразвуковом поле добавляли новую порцию дистиллированной воды и повторяли центрифугирование, декантацию и промывку. Надосадочную жидкость (Раствор № 3) собирали в отдельную емкость. Очистка ГАП в режиме центрифугирования проводилась на установке Allegro 64R («Beckman», США) в режиме 6000 об/мин по 15–20 мин при 10°С. Ультразвуковое поле создавалось диспергатором МОД МЭФ 391 («Мэлфиз», Россия) с рабочей частотой 22,4 кГц.

Дальнейшую очистку проводили термической обработкой ГАП при 350°С в течение 30 мин. Для этого осадки предварительно переносили на инертную мембрану и фильтровали при пониженном давлении. Фильтрат также собирали в емкость с раствором № 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размеры частиц дисперсной фазы оценивались с помощью метода динамического светорассеяния. Результаты распределения объемной (массовой) доли частиц в зависимости от их размеров свидетельствуют, что в условиях механоакустической обработки реакционной смеси имеет место

образование наночастиц ГАП с диаметром около 20 нм. После очистки ГАП практический выход составил 185 г (97%) от теоретического 191 г. Таким образом, существует возможность получения наночастиц ГАП медицинского назначения, однако представлялось важным стремление к безотходности предложенного синтеза, а именно к практическому использованию промывных вод.

Дальнейшие испытания проводили с целью оценки возможной утилизации промывных вод, образующихся на стадии очистки (раствор № 3). Раствор содержит соединения трех основополагающих элементов – азота, кальция и фосфора. При этом азот находится в виде двух активных форм – аммонийной и нитратной. Полученный жидкий минеральный комплекс был использован в качестве стимулятора роста растений как подкормочное средство корневой системы и стабилизатор кислотно-щелочного баланса в отношении растений родов *Iris*, *Potentilla*, *Euphorbiaceae*, представителями которых является ирис, лапчатка и молочай.

Растения были посажены в кислых торфяных почвах с pH 4. Отбор почвы проходил на глубине 15 см от поверхности. Стебли были зафиксированы линейкой и обозначены стартовой линией.

Минеральный комплекс готовили путем десятикратного разбавления раствора № 3. Объем раствора, пошедшего на разовую обработку растения, не превышал 150 мл.

Через 24 ч после начала посева ростков в почву вводили минеральный комплекс. Для контрольной группы использовали чистую воду. Далее через каждые 5 дней проводили измерение динамики роста растений и добавляли новую порцию влаги (рис. 3).

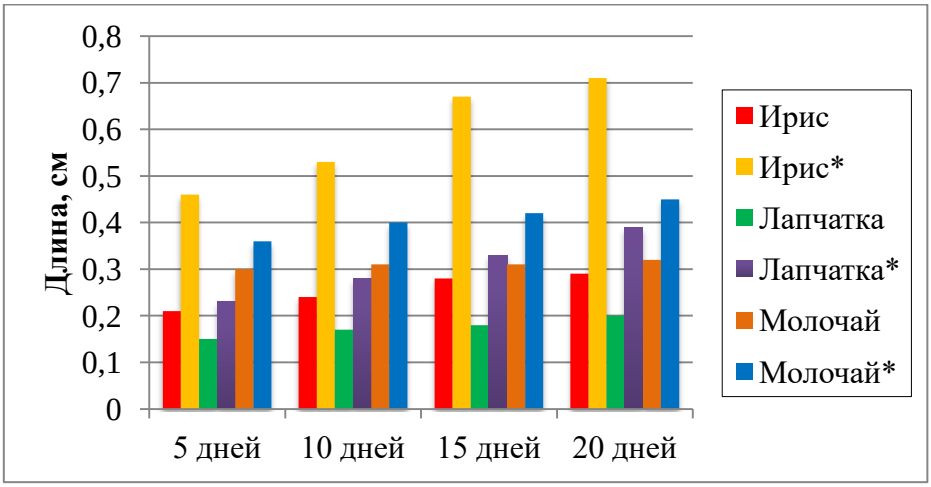


Рис. 3. Диаграмма роста растений в кислых почвах при поливе водой, не содержащей (без *) и содержащей минеральный комплекс (*).

Установлено, что введение в микрофлору почвы минерального комплекса приводит к значительному росту растений в сравнении с обычной водой. Подобная динамика была отмечена для всех образцов. Однако следует отметить, что существенный прирост происходит в первые 5 дней после посева растений, что может быть обусловлено подвижностью ионов в среде почвы.

Дальнейший прирост связан с ботанико-географическими особенностями растений и оптимальным уровнем кислотно-щелочного баланса наиболее благоприятного для их роста и развития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предложена технология получения в роторно-пульсационном аппарате гидроксиапатита медицинского назначения с частицами в наноразмерном масштабе, предназначенного для изготовления костных имплантатов. Технология является безотходной, так как промывные воды, образующиеся на стадии очистки, предлагается использовать в качестве минерального комплекса, обогащенного азотом, кальцием и фосфором, для подкормки сельскохозяйственных растений. Испытания, проведенные на растительных объектах, подтверждает перспективность использования данной процедуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082-2018-0006, рег. номер № АААА-А18-118020890097-1).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was carried out as part of the Government Task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Subject 0082-2018-0006, Reg. No. AAAA-A18-118020890097-1).

Список литературы:

1. *Theresa A., Holland T.A., Mikos A.G.* // Adv. Biochem. Engin./Biotech. 2006. V. 102. P. 161. DOI: 10.1007/b137205.
2. *Lakshmi S.N., Cato T.L.* // Adv. Biochem. Engin./Biotech. 2006. V. 102. P. 47. DOI: 10.1007/b137240.
3. *Varghese S., Elisseeff J.H.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 203. P. 95. DOI: 10.1007/12_072.
4. *Sierpowska J., Lammi M.J. et al.* // Medical Engineering and Physics. 2007. V. 29. No. 8. P. 845. DOI: 10.1016/j.medengphy.2006.09.007.
5. *Boivin G., Meunier P.J.* // J. Musc. Neur. Int. 2002. V. 2. No. 6. P. 538.
6. *Favus M.J.* // Met. Amer. Soc. Bone and Min. Res. 2003. No. 5. P. 129.
7. *Supova M.* // Nan. and Nanotech. 2014. P. 546. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316.
8. *Teleshev A.T., Fomichev V.A. et al.* // Biomed. Eng. 2018. V. 52. No. 1. P. 19. DOI: 10.1007/s10527-018-9773-4.
9. *Harada S.I., Rodan G.A.* // Nature. 2003. V. 423. No. 6937. P 349. DOI: 10.1038/nature01660.
10. Пат. 2166986 РФ, 2006.

References:

1. *Theresa A., Holland T.A., Mikos A.G.* // Adv. Biochem. Engin./Biotech. 2006. V. 102. P. 161. DOI: 10.1007/b137205.
2. *Lakshmi S.N., Cato T.L.* // Adv. Biochem. Engin./Biotech. 2006. V. 102. P. 47. DOI: 10.1007/b137240.
3. *Varghese S., Elisseeff J.H.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 203. P. 95. DOI: 10.1007/12_072.

4. *Sierpowska J., Lammi M.J. et al.* // Medi cal Engineering and Physics. 2007. V. 29. No. 8. P. 845. DOI: 10.1016/j.medengphy.2006.09.007.
5. *Boivin G., Meunier P.J.* // J. Musc. Neur. Int. 2002. V. 2. No. 6. P. 538.
6. *Favus M.J.* // Met. Amer. Soc. Bone and Min. Res. 2003. No. 5. P. 129.
7. *Supova M.* // Nan. and Nanotech. 2014. P. 546. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.316.
8. *Teleshev A.T., Fomichev V.A. et al.* // Biomed. Eng. 2018. V. 52. No. 1. P. 19. DOI: 10.1007/s10527-018-9773-4.
9. *Harada S.I., Rodan G.A.* // Nature. 2003. V. 423. No. 6937. P 349. DOI: 10.1038/nature01660.
10. Pat. 2166986, Russian Federation, 2006.

Моделирование химических и биологических процессов

УДК 575.1 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.6

АГЕНТ-ОРИЕНТИРОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ МУТАЦИЙ ЧЕЛОВЕКА В СЛУЧАЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

М. А. Бурилина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центральный экономико-математический институт Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: maribu@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2019 г.

Аннотация – В работе предлагается подход моделирования, помогающий воссоздавать для исследований реальную среду, где агенты взаимодействуют между собой. Такой тип моделей называется агентным моделированием, показавшим за последний десяток лет огромный спрос у ученых различных направлений. Рассмотрено применение данного метода в различных областях науки, в том числе системной биологии, химической и экологической безопасности. Представлена разработанная автором модель, описывающая распространение генома человека, модифицированного в соответствии с инновационной технологией редактирования генома CRISPR/Cas9.

Ключевые слова: поведение агентов, технология CRISPR/Cas9, агент-ориентированные модели, редактирование генома человека, генная инженерия.

AGENT-ORIENTED MODELING AS A TOOL FOR PREDICTING HUMAN MUTATIONS IN RESPONSE TO EXTERNAL ENVIRONMENT CHANGES

M. A. Burilina

Federal State Budgetary Institution of Science Central Economics and Mathematics Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: maribu@mail.ru

Received June 18, 2019

Abstract – A modeling approach is proposed that helps to recreate a real-life research environment where agents interact with each other. This type of simulation is called an agent-oriented modeling, which has shown an increasing demand from researchers in various fields over the past ten years. The application of this approach in particular science areas, including systems biology, chemical and environmental safety, is considered. A model developed by the author, describing the distribution of human genome modified by means of the innovative CRISPR/Cas9 genome editing technology is presented.

Keywords: agent behavior, CRISPR/Cas9 technology, agent-based models, human genome editing, genetic engineering.

ВВЕДЕНИЕ

Агентное моделирование является широко используемым подходом для количественного моделирования динамических систем [1]. В последнее десятилетие связи с развитием высоких технологий и суперкомпьютеров, агент-ориентированное моделирование (АОМ) набирает все больший интерес среди ученых, применяющих компьютерное моделирование в различных областях науки. Помимо возможности за считанные секунды анализировать огромные информационные и статистические данные, оно дает возможность визуализировать как результаты, так и динамическое состояние системы.

Каждая модель АОМ определяется набором автономных агентов, чьи взаимодействия между собой и с окружающей средой регулируются рядом основанных на вероятности или детерминированных правил [1, 2], в том числе в них зачастую используются вероятностные уравнения. Модели АОМ децентрализованы, то есть поведение системы определяется коллективным поведением каждого отдельного агента в системе. Набор агентов включает самих агентов, их атрибуты и правила поведения. Поведенческие правила агентов определяют их решения и действия. В АОМ агенты могут представлять широкий спектр отдельных объектов, таких как потребители, рынки и географические регионы в экономических моделях [3–6], животные в экосистемах [7–9] и биологические клетки и белки в моделях системной биологии [10–12].

Набор «агентских отношений и методов взаимодействия» [13] определяет критерии группы объектов, с которыми каждый агент обязан взаимодействовать, и то, как эти взаимодействия выполняются. Например, некоторые модели АОМ могут разрешать агентам взаимодействовать с другими агентами только напрямую, некоторые могут разрешать только косвенные взаимодействия между агентами, а некоторые могут разрешать и то, и другое [14]. Прямое взаимодействие представляет собой непосредственное воздействие одного агента с другим. Столкновение частиц – это пример прямого взаимодействия, когда сталкивающиеся агенты частиц напрямую влияют на состояния друг друга. С другой стороны, косвенные взаимодействия использовались для имитации длительных эффектов передаваемых сигналов [15–18]. Пример косвенного взаимодействия агента включает химическую секрецию как форму межклеточной коммуникации. Этот пример химической секреции классифицируется как косвенный, потому что агенты изменяют состояния окружающей среды для связи, а не изменяют состояния агентов-получателей напрямую. В имитационной среде находятся автономные агенты. Это пространство может быть дискретным на основе решетки, непрерывным безрешеточным или гибридным [19–21]. Среда может поддерживать локальные атрибуты в зависимости от приложения и базовой реализации.

В работе [22] была использована платформа Netlogo, и, таким образом, большая часть используемой в рассматриваемой модели терминологии была взята из словаря NetLogo [23]. В этой реализации трехмерная среда представляет собой ткань человека. 3D пространство окружающей среды дискретизируется на прямоугольные объемы, называемые 3D патчи.

Переменные патча были использованы для представления состояния ткани в трех состояниях - здоровая, поврежденная и восстановленная; агентами являлись тромбоциты, коллаген и медиаторы воспаления. Тромбоциты и коллаген выступали активными агентами, пространственно распределенными по правилам данной модели. В зависимости от перечисленных выше состояний кожи и действующие вещества (агенты) – тромбоциты и коллаген распределялись в поврежденных тканях согласно заданным правилам модели.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ АОМ

Моделирование АОМ высокого разрешения в биологии часто имеет дело с большими объемами данных. Обработка такого количества данных требует значительных вычислительных ресурсов. Для решения проблем, связанных с огромными вычислительными требованиями крупных АОМ, в последние годы были разработаны инструменты для множественных высокопроизводительных вычислений и созданы суперкомпьютеры. Например, платформа FLAME [24] представляет собой реализацию инфраструктуры ABM (Agent based models) для параллельных архитектур на основе потоковых X-машин. FLAME используется для ускорения моделирования экологических систем различного типа, в том числе для обработки данных системной биологии [25]. FLAME GPU и SugarScape [25, 26] разработаны для поддержки ускорения работы моделей на платформах графических процессоров. Был показано, что эти инструменты по распараллеливанию данных из одной среды в другую могут быть применены для моделирования биологических систем, например, моделирования поврежденных тканей и заболеваний [25, 26].

Специально для приложений системной биологии были также разработаны другие инструменты – например, AgentCell, основанная на Repast структура для моделирования отдельных клеток и популяций бактерий [27]. Платформа AgentCell обеспечивает поддержку одновременного запуска нескольких невзаимодействующих экземпляров одной ячейки на массивно параллельных компьютерах. Другие примеры включают платформы HPC ABM для многоядерных процессоров, таких как CompuCell3D, CellSys и Morpheus. Эти платформы предназначены для ускорения многоядерных процессоров на одном вычислительном узле с использованием OpenMP. Кроме того, были предложены другие методы для ускорения конкретных биологических моделей на многоядерных процессорах или графических процессорах. Однако ни один из вышеупомянутых методов или инструментов HPC ABM не использует вычислительную мощность одновременно процессоров и графических процессоров, что приводит к неоптимальному использованию ресурсов.

Другая важная проблема моделирования системной биологии заключается в многомасштабной природе модели [28]. Для обеспечения оптимальной производительности важно, чтобы различия в пространственно-временных масштабах между клеточными и химическими взаимодействиями обрабатывались экономически эффективным образом. Движения клеток происходят со скоростью микрометров в час (μ·м/ч), в то время как диффузия цитокинов в ткани имеет скорость порядка микрометров в секунду (μ·м/с).

Наиболее неэффективным подходом могло бы стать итеративное моделирование модели в наименьшем требуемом временном масштабе, что приведет к непомерному увеличению затрат на вычисления. Возможное решение состоит в том, чтобы использовать грубые методы, чтобы снизить интенсивность вычислений [29] и создать менее точные, но наиболее достоверные и менее затратные по времени условия модели. Концепция крупных, мультиагентных моделей подразумевает моделирование суперагентов, которые демонстрируют агрегированное поведение более мелких групп. В работе [30] применена 2D-структура, использующая механизм, который фиксирует поведение нескольких итерационных процессов более мелкого масштаба, например, химической диффузии, по грубому временному окну с использованием свертки [31]. Результат интенсивных вычислений затем выгружается в один графический процессор, в то время как ядра процессора сосредоточены на обработке грубых клеточных процессов.

Визуализация является эффективным компонентом и имеет важное значение для понимания прогресса моделирования и возникающих тенденций. Однако с учетом того, что после каждой итерации создаются миллиарды точек данных, реализация визуализации в реальном времени является непростой задачей. Обычно визуализация выполняется на предварительно смоделированных/предварительно обработанных данных, которые хранятся на диске. Такой метод известен как post-hoc визуализация. С другой стороны, большие наборы данных моделирования побудили исследователей работать одновременно над координацией моделирования и визуализации, также известной как визуализация *in situ* [32].

Визуализация позволяет анализировать результаты на той же машине, которая их произвела. Возможность выполнять анализ данных на месте уменьшает количество перемещений данных между сервером и удаленными пользователями, что позволяет сэкономить значительное количество времени. Это свойство делает визуализацию *in situ* идеальным способом визуализации симуляций, которые производят большие наборы данных. Подходы на основе битовой карты и на основе квадродерева [33] были предложены соответственно для анализа численного вывода *in situ* и сокращения несущественных данных моделирования. Большинство из этих стратегий смогли снизить нагрузку на диск, но все еще требовали дискового пространства для оставшихся важных данных. В аналогичной работе [34] был использован VirtualGL в качестве инструмента для разработки *in situ* визуализации на суперкомпьютере, который обходит проблемы дискового хранилища и может непосредственно визуализировать моделируемые выходные сигналы. Эта функция визуализации в реальном времени поможет исследователям отслеживать прогресс и управлять ходом симуляции, а также вносить различные коррективы.

НАСТРОЙКА МОДЕЛИ

Рассмотрим далее, какие вероятности автор предлагает использовать при моделировании искусственного общества, созданного в среде разработки Visual Studio.

В работе [35] ранее уже рассматривался вопрос о моделировании общества в случае применения генома человека на ограниченной территории с целью выявления мутации в третьем поколении. Целью было исследовать – насколько быстро все население подвергнется мутации и как это отразится на будущих поколениях.

Такие вопросы при приведении опытов с редактированием генома человека беспокоят весь мир, особенно в связи с недавней разработкой нового метода генной инженерии – CRISPR/Cas9 технологии редактирования генома, что рассматривается в данной работе. Термин CRISPR означает «короткие палиндромные повторы, регулярно расположенные группами» (англ. clustered regularly interspaced short palindromic repeats). Суть технологии CRISPR/Cas9 состоит в том, что белок Cas9 (CRISPR-ассоциированный белок 9), полученный из бактериальной иммунной системы, используется в качестве «молекулярных ножниц», создавая двухцепочечные разрывы ДНК в определенном участке гена, которые затем восстанавливаются по механизму направленной репарации. Это позволяет последовательно включать, удалять или перемещать фрагменты ДНК, например, удалять ненужные клетки, то есть производить комплементарное связывание РНК с нуклеиновыми кислотами чужеродных элементов, которые разрезаются белками Cas [35].

Стоит задуматься, как отредактированная с помощью CRISPR/Cas9 ДНК эмбриона человека будет передавать по наследству измененный геном, и какие изменения наследственности сможет повлечь за собой. Науки о человеке находятся на том этапе, когда развитие биотехнологий и лечение наследственных заболеваний может принять совершенно новые формы.

В работе [36] авторы призывают осмотрительно относиться к развитию генной инженерии и изменениям ДНК детей при планировании продолжения рода. Описывается положительное влияние использования технологии редактирования генома, которое заключается в эффективном подходе к лечению многих заболеваний человека, включая ВИЧ/СПИД, гемофилию, один из видов анемии и даже нескольких форм рака. Все методы, которые в настоящее время находятся на разных стадиях клинических испытаний, сосредоточены на изменении генетического материала соматических клеток, таких как Т-клетки (тип лейкоцитов). Мнение авторов заключается в том, что редактирование генома у человеческих эмбрионов с использованием современных технологий может иметь непредсказуемые последствия для будущих поколений, что делает такие вмешательства опасными и даже этически неприемлемыми. Однако, если все же в будущем эта технология будет применяться повсеместно, то распространение такой мутации может быть ускорено или, наоборот заторможено определенными рычагами. С другой стороны, есть вероятность вызвать общественный резонанс в отношении такого этического нарушения, что может помешать перспективной области развития терапии, а именно, создать генетические изменения, которые нельзя унаследовать. Создание биороботов или «сверх»-людей с помощью измененных ДНК также является одним из вызовов человечеству. Все чаще отмечается, что люди с одинаковой группой крови и схожими участками ДНК

имеют одинаковые пищевые аллергии, а также ряд тяжелых заболеваний, в том числе и онкологических.

Технология CRISPR значительно расширила границы исследований по редактированию генов человека, однако сложно предсказать ситуацию, при которой ее использование в человеческих эмбрионах даст терапевтическое преимущество по сравнению с существующими и развивающимися методами. Один из минусов такого метода – невозможность точно контролировать, сколько клеток модифицировано. Увеличение дозы используемой нуклеазы увеличило бы вероятность того, что мутированный ген будет исправлен (и не повлечет ряд наследуемых болезней), но это одновременно повышает риск сокращения участков в других местах генома, то есть истончения. Эту проблему частично решило использование белка SpCas9 (ассоциированный белок 9), который используется для создания разрывов в двойной спирали ДНК. Наряду с известными инструментами – цинк-пальцевыми нуклеазами (zinc-finger nucleases, ZFNs) и эффекторными нуклеазами, подобными активаторам транскрипции, (transcription-activator-like effector nucleases, TALENs), он является приоритетным компонентом системы редактирования генома человека, но по сравнению с последними он значительно расширяет каталог генетически приемлемых модельных организмов, например, его применение позволило вводить мультиплексные мутации у некоторых обезьян [37].

Положительный экспериментальный опыт описывается в работе китайских ученых Huang et al. [37]. Они провели ряд экспериментов на нежизнеспособных эмбрионах по редактированию гена, мутированного при β-талассемии. На определенном участке ДНК были вырезаны клетки, имеющие наследственные заболевания, и заменены на новые участки, не имеющие такой патологии. После применения технологии CRISPR/Cas9, оплодотворенная клетка-эмбрион перешла в стадию деления, где выявилось следующее: при делении клетка меняла отредактированные (замененные на новые здоровые) клетки на множество клеток, с такими же ДНК, перенося новые здоровые участки ДНК на нужные. Однако такие эксперименты вызывают ряд вопросов, и многие высказывают беспокойство, так как сейчас практически невозможно предсказать, какие мутации получит будущее общество.

ВЕРОЯТНОСТНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АОМ

Пусть задана популяция, в которой a – это агенты. Обозначим с помощью индексов агенты, рожденные без генетических вмешательств a_n^{nn}, где верхние индексы означают способ размножения родителей – n «natural», а нижний индекс – способ зачатия индивида a. У агентов, рожденных в результате вмешательства генной инженерии, назовем их «здоровая нация», индексы будут отличаться: для первого поколения верхние индексы будут неизменными, так как родители агента a имели обычный способ зарождения (без генного вмешательства), а нижние индексы будут отличаться. В случае использования редактирования генома у эмбриона назовем агент a_g^{nn}, где g-«genetic». Таким образом, через поколение эти две популяции могут смешиваться между собой. А через три поколения (в период t_3) мы будем иметь

6 типов скрещивания [38]. Варианты смешения генов популяций a_n^{nn}и a_g^{nn}будут заданы следующим образом:

a_n^{nn} скрещивание агентов a_n^{nn} обычным методом (1)
a_g^{nn} скрещивание агентов a_n^{nn} методом генной инженерии (2)
a_n^{ng} скрещивание агентов a_n^{nn} и a_g^{nn} обычным методом (3)
a_g^{ng} скрещивание агентов a_n^{nn} и a_g^{nn} методом генной инженерии (4)

Для третьего поколения мы будем иметь помимо (1)–(4) исходов

a_n^{gg} скрещивание агентов а $= \begin{cases} a_n^{ng} \\ a_g^{ng} \end{cases}$ второго уровня обычным методом (5)

a_g^{gg} скрещивание агентов а $= \begin{cases} a_n^{ng} \\ a_g^{ng} \end{cases}$ второго уровня методом генной инженерии (6).

Значение вероятности мутации будет меняться от поколения к поколению. Пока правовые ограничения отсутствуют в ряде стран, сложно строить модель, отталкиваясь от эмпирических данных.

В рассматриваемой модели вероятность того, что при создании семьи и продолжения рода агенты отдадут предпочтение альтернативе i, равна вероятности того, что полезность альтернативы i больше или равна полезности j или другой полезности набора J (см. уравнение 7). Мы можем упростить это предположение, так как в рассматриваемом случае – только две альтернативы, n и g, которые соответствуют типу размножения.

Рассмотрим вероятность выбора способа размножения у агентов, объединившихся в семью и планирующих продолжение рода.

$$prob_i = prob\big(U_i \geq U_j\big) \forall j \in j = 1, \dots, J; i \neq j) \quad (7)$$

Метод бинарного выбора для рассматриваемой модели можно представить следующими уравнениями:

$$U_{n1} = U_n = \beta Z_n + v_n \quad (7)$$

$$U_{n2} = U_g = \beta Z_g + v_g \ , \quad (8)$$

где v_n и v_g – экстремумы функции полезности при выборе альтернативы n и g, соответственно.

$$\text{Вероятность } P_n = \frac{exp(\beta Z_n)}{exp(\beta Z_n) + exp\big(\beta Z_g\big)} = \frac{1}{1 + exp\big(\beta Z_g - \beta Z_n\big)} = \frac{1}{1 + exp(\Delta U)}. \quad (9)$$

U_g – полезность, полученная агентом «семья» n при выборе альтернативы скрещивания i. Полезность каждой альтернативы зависит от набора альтернатив и индивидуальных предпочтений семьи, наследуемых болезней, доступности данной процедуры в стране, ее стоимости, рекомендаций со стороны наблюдаемых врачей и т.д. P_n – вероятность выбора агентами

альтернативы n; βZ_n – функция полезности при рождении ребенка с альтернативой n; βZ_g – функция полезности агентов, выбравших метод g. Таким образом, независимо от поколений, семья выбирает из двух альтернатив, однако можно усложнить модель, предсказывая неудачные опыты редактирования генома, что, в свою очередь, создаст смещение к выбору альтернативы n.

Обозначим как t_1 промежуток времени, в период которого возможны скрещивания двух первых уровней, см. рис. 1.

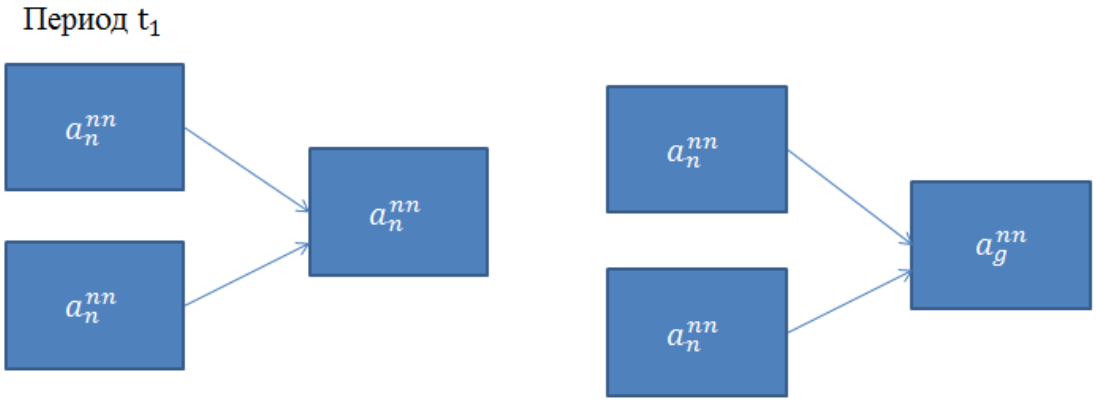


Рис. 1. Схема скрещивания агентов первого периода обычным методом и методом генной инженерии.

Таким образом, промежуток времени t_2 – это период, в котором возможны скрещивания, как двух первых уровней, так и следующих поколений, которые могли быть зачаты с помощью редактирования генома человека, более подробно схема размножения «второго» поколения представлена на рис. 2.

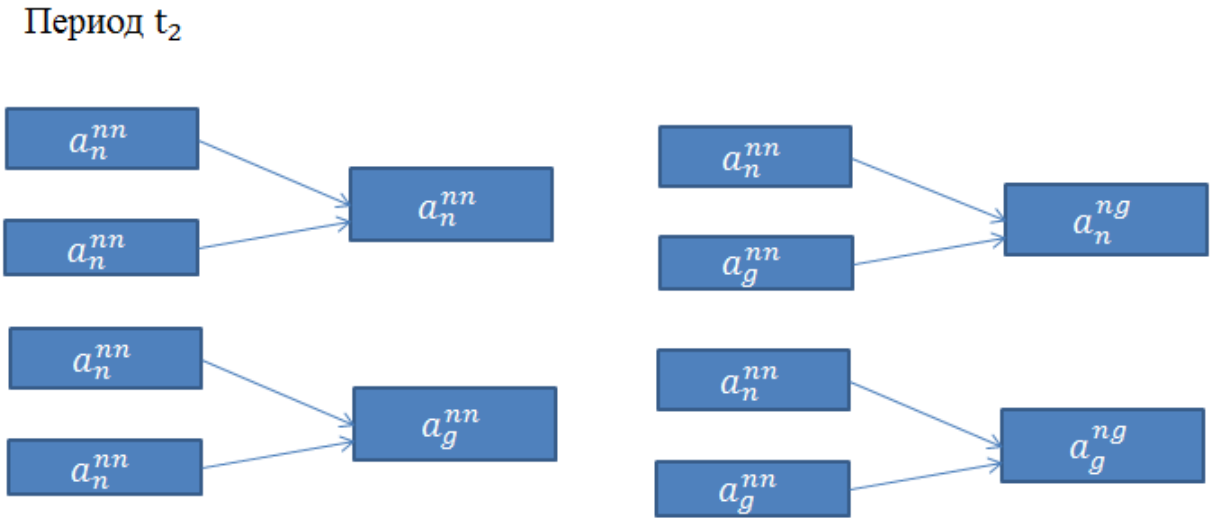


Рис. 2. Схема скрещивания агентов второго периода обычным методом и методом генной инженерии, с учетом преобладания в этой группе агентов с отредактированными ДНК в предыдущем поколении.

Под третьим поколением будем понимать промежуток времени t_3, в котором явным образом может преобладать население, отдавшее предпочтение генной инженерии, родители и будущие потомки соответственно зачаты с помощью редактирования генома человека. Для этого поколения существенно значимыми являются агенты, представленные на рисунке 3.

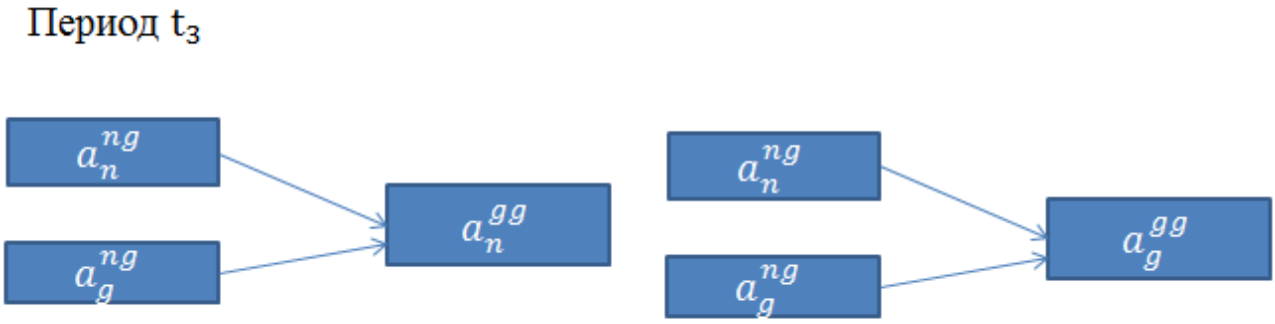


Рис. 3. Схема скрещивания агентов третьего поколения обычным методом (справа) и методом генной инженерии (слева).

На рисунке 3 представлена схема скрещивания для двух новых типов агентов, появившихся во втором поколении. Стоит отметить, что здесь представлена только схема размножения между собой агентов нового типа, появившихся во втором периоде.

Обозначим как N – размер популяции агентов $N_1 \dots N_n$, для каждого следующего периода $t_1 \dots t_n$, индексы n – natural и g – genetic – это уровни мутации, l – длина стратегии. В качестве длины стратегии может быть выбран любой промежуток времени, но при этом $l \gg t_3$, так как нас интересует разновидность 6 типов агентов, последние два из которых появятся в третьем поколении.

В качестве ограничений в модели может быть взята привязка к территории – часть стран имеет ряд ограничений и запретов для вмешательства в ДНК человека.

В дальнейшем планируется рассмотреть вероятность скрещивания индивидуумов в зависимости от частоты генетических наследуемых болезней в регионе. К примеру, в неблагоприятной экологической ситуации и с высокой вероятностью передачи наследственных болезней, родители будут чаще выбирать способ размножения с помощью технологии CRISPR/Cas9 и изменения ДНК, нежели обычный способ. Рассматриваемым объектом в работе является агент с отредактированным геномом, принимающий решение наряду с агентами, не имеющими генных изменений, о продолжении популяции. Вероятностная модель показывает распределение агентов двух типов на определенной территории, с учетом их индивидуальных требований к продолжению рода: с использованием методов генной инженерии и без них. Возможно, у мутированных особей первого поколения будут проявляться совершенно непредсказуемые мутации на разных участках ДНК. Таким

образом, очевидно, что все будущие поколения, подвергшиеся генной инженерии, будут склонны к наибольшей мутации и частоте возникновения тяжелых заболеваний пациента. Автор предлагает рассмотреть вероятностную модель выбора продолжения популяции с использованием генного моделирования и без него.

В следующей работе планируется с использованием агент-ориентированного моделирования произвести адаптацию агентов и их скрещивания с разными типами заданной популяции (рожденные с измененным геном и рожденные обычным методом). После этого можно будет смоделировать последующие популяции уже со смешанным геномом. Такая модель распространения модифицированного генома поможет не только экономистам в прогнозировании общества будущего, но и биологам для дальнейшего предсказания возможных болезней и скорости распространения мутированных генов.

Имея данные конкретной страны о рождаемости и склонность семейной пары иметь генно-отредактированных детей, можно посчитать к какому году все население определенной территории будет иметь мутацию типа a_g^{gg}. Однако при таком моделировании необходимо учитывать миграционные потоки индивидуумов a_n^{nn} на территорию, где разрешено генное моделирование клеток ДНК по технологии CRISPR/Cas9 у эмбрионов. Следовательно, длина стратегии будет меняться и пропорционально зависеть от миграционных потоков. На данном этапе сложно судить, как гипотеза о населении земли индивидуумами с типом мутации a_g^{gg} приведет к возможным необратимым болезням, которые наследуются на уровне разных миграционных потоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен самостоятельно разработанный подход к прогнозированию распространения мутаций, связанных с редактированием генома человека (а именно – с помощью технологии CRISPR/Cas9). Подчеркивается, что агент-ориентированное моделирование является одним из передовых методов прогнозирования, причем изложенный подход может быть применен в качестве инструмента прогнозирования не только распространения отредактированного генома человека и возможных генетических отклонений у будущих поколений. Этот подход может быть полезным для прогнозирования и распространения различных заболеваний населения, например, в случае биологических войн, а также при моделировании других проблем химической и биологической безопасности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-18-00240.

ACKNOWLEDGEMENT
The work was supported by the grant of Russian Science Foundation (Project No. 19-18-00240).

Список литературы:

1. *Macal C.M.* // J. Simul. 2016. V. 10. No. 2. P. 144. DOI: 10.1057/jos.2016.7.
2. *Hellweger F.L., Clegg R.J., Clark, J.R. et al.* // Nat. Rev. Microbiol. 2016. V. 14. P. 461. DOI: 10.1038/nrmicro.2016.62.
3. *Tesfatsion L.* Agent-based computational economics: a constructive approach to economic theory In: Handbook of Computational Economics. Eds L. Tesfatsion and K.L. Judd. Amsterdam: Elsevier, 2006. V. 2. P. 831.
4. *Caiani A., Russo A., Palestrini A., Gallegati M.* Economics with Heterogeneous Interacting Agents: A Practical Guide to Agent-Based Modeling. Cham: Springer, 2016.
5. *Макаров В.Л., Бахтизин А.Р.* Социальное моделирование – новый компьютерный прорыв (агент-ориентированные модели). М: Экономика, 2013. 295 с.
6. *Бахтизин А.Р.* Агент-ориентированные модели экономики. М.: Экономика, 2008.
7. *McLane A.J., Semeniuk C., McDermid G.J., Marceau D.J.* // Ecol. Modell. 2011. V. 222. No. 8. P. 1544. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2011.01.020.
8. *McLane A.J., Semeniuk C., McDermid G.J. et al.* // Ecol. Modell. 2017. V. 354. P. 123. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2017.03.019.
9. *Гольцман М.Е., Сушко Е.Д., Доронина Л.О., Крученкова Е.П.* // Зоологический журнал. 2018. Т. 97. № 11. С. 1400. DOI: 10.1134/S0044513418110041.
10. *D'Souza R.M., Lysenko M., Marino S., Kirschner D.* // Proceedings of the 2009 Spring Simulation Multiconference. San Diego, CA: Society for Computer Simulation International, 2009. P. 21.
11. *Krekhov A., Grüninger J., Schlönvoigt R., Krüger J.* Towards in situ visualization of extreme-scale, agent-based, worldwide disease-spreading simulations. In: SIGGRAPH Asia 2015 Visualization in High Performance Computing. Kobe, 2015.
12. *Shi Z., Chapes S.K., Ben-Arieh D., Wu C.-H.* // PLoS ONE. 2016. DOI: 10.1371/journal.pone.0161131.
13. *Macal C.M., North, M.J.* //J. Simul. 2010. V. 4 P. 151. DOI: 10.1057/jos.2010.3.
14. *Ausloos M., Dawid H., Merlone U.* Spatial interactions in agent-based modeling. In: Complexity and Geographical Economics. Eds P. Commendatore, S. Kayam, I. Kubin. Cham: Springer, 2015. P. 353. DOI: 10.1007/978-3-319-12805-4_14.
15. *Godfrey S.S., Bull, C.M., James R., Murray K.* // Behav. Ecol. Sociobiol. 2009. V. 63. P. 1045. DOI: 10.1007/s00265-009-0730-9.
16. *Crandall D.J., Backstrom L., Cosley D. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. V. 107. P. 22436. doi: 10.1073/pnas.1006155107.
17. *Gorochowski T.E.* // Essays Biochem. 2016. V. 60. P. 325. DOI: 10.1042/EBC20160037.
18. *Gorochowski T.E., Richardson T.O.* How behaviour and the environment influence transmission in mobile groups. In: Temporal Network Epidemiology. Eds N. Masuda and P. Holme. 2017. Singapore: Springer, 2017. P. 17.
19. *Wilensky U., Evanston I.* Netlogo: Center for Connected Learning and Computer-Based Modeling. Evanston, IL: Northwestern University, 1999. P. 49.
20. *Van Liedekerke P., Buttenschön A., Drasdo D.* Off-lattice agent-based models for cell and tumor growth: numerical methods, implementation, and applications. In: Numerical Methods and Advanced Simulation in Biomechanics and Biological Processes. Eds M. Cerrolaza, S. Shefelbine, and D. Garzón-Alvarado. London, UK; San Diego, CA; Cambridge, MA; Oxford, UK: Elsevier Academic Press, 2018. P. 245.
21. *Chooramun N., Lawrence P.J., Galea E.R.* // Saf. Sci. 2012. V. 50. P. 1685. DOI: 10.1016/j.ssci.2011.12.022.
22. *Li N., Verdolini K., Clermont G. et al.* // PLoS ONE. 2008. DOI: 10.1371/journal.pone.0002789.
23. *Wilensky U.* The Netlogo 6.1.0 User Manual. 1999-2019.

24. *Kiran M., Richmond P., Holcombe M. et al.* // Proceedings of 9th Int. Conf. on Autonomous Agents and Multiagent Systems: V. 1. Toronto, ON: International Foundation for Autonomous Agents and Multiagent Systems, 2010. P. 1633.
25. *Richmond P., Walker D., Coakley S., Romano D.* // Brief. Bioinform. 2010. V. 11. P. 334. DOI: 10.1093/bib/bbp073.
26. *D'Souza R.M., Lysenko M., Rahmani K.* // Proceedings of Agent 2007 Conference (Chicago, IL, 2017.
27. *Emonet T., Macal C.M., North M.J., Wickersham C.E., Cluzel, P.* // Bioinformatics. 2005. V. 21. P. 2714. DOI: 10.1093/bioinformatics/bti391.
28. *Dallon J.C.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2010. V. 15. P. 24. DOI: 10.1016/j.cocis.2009.05.007.
29. *Qu Z., Garfinkel A., Weiss J.N., Nivala M.* // Prog. Biophys. Mol. Biol. 2011. V. 107 P. 21. DOI: 10.1016/j.pbiomolbio.2011.06.004.
30. *Seekhao N, Shung C, JaJa J, Mongeau L., Li-Jessen N.Y.K.* // Front. Physiol. 2018. V. 9. P. 304. DOI: 10.3389/fphys.2018.00304.
31. *Seekhao N., Shung C., JaJa J., Mongeau L., Li-Jessen N.Y.* // IEEE Int. Parallel Distrib. Process. Symp. Workshops. 2016. P. 463. DOI: 10.1109/IPDPSW.2016.20.
32. *Rivi M., Calori L., Muscianisi G., Slavnic V.* In-situ visualization: state-of-the-art and some use cases. PRACE White Paper. 2012. http://www.prace-ri.eu/visualisation/ (дата обращения 18.06.2019).
33. *Su Y., Wang Y., Agrawal G.* // Proceedings of 24th International Symposium on High-Performance Parallel and Distributed Computing. Portland, OR, 2015. P. 61.
34. *Seekhao N., JaJa J., Mongeau L., Li-Jessen N.Y.* // Supercomput. Front. Innov. 2017. V. 4. P. 68. DOI: 10.14529/jsfi170304.
35. *Wang H., La Russa M., Qi L.S.* CRISPR/Cas9 in Genome Editing and Beyond. Annual Review of Biochemistry. 2016. V. 85. P. 227. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060815-014607.
36. *Lanphier E., Urnov F., Haecker S-H., Werner M., Smolenski J.* // Nature News Nature Publishing Group. 2015. V. 519. Iss. 7544.
37. *Liang P., Xu Y., Zhang X.* et al. // Protein Cell. 2015. V. 6. P. 363. DOI:10.1007/s13238-015-0153-5.
38. *Бурилина М.А.* // Наукоемкие технологии. 2018. Т. 19. № 8. С. 35. DOI 10.18127/j19998465-201808-05.

References:

1. *Macal C.M.* // J. Simul. 2016. V. 10. No. 2. P. 144. DOI: 10.1057/jos.2016.7.
2. *Hellweger F.L., Clegg R.J., Clark, J.R. et al.* // Nat. Rev. Microbiol. 2016. V. 14. P. 461. DOI: 10.1038/nrmicro.2016.62.
3. *Tesfatsion L.* Agent-based computational economics: a constructive approach to economic theory In: Handbook of Computational Economics. Eds L. Tesfatsion and K.L. Judd. Amsterdam: Elsevier, 2006. V. 2. P. 831.
4. *Caiani A., Russo A., Palestrini A., Gallegati M.* Economics with Heterogeneous Interacting Agents: A Practical Guide to Agent-Based Modeling. Cham: Springer, 2016.
5. *Makarov V.L., Bakhtizin A.R.* Social modeling is a new computer breakthrough (agent-based models). M.: Ekonomka, 2013. 295 p. [in Russian].
6. *Bakhtizin A.R.* Economics agent-based models. M.: Ekonomika, 2008 [in Russian].
7. *McLane A.J., Semeniuk C., McDermid G.J., Marceau D.J.* // Ecol. Modell. 2011. V. 222. No. 8. P. 1544. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2011.01.020.
8. *McLane A.J., Semeniuk C., McDermid G.J. et al.* // Ecol. Modell. 2017. V. 354. P. 123. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2017.03.019.

9. *Goltsman M.E., Sushko E.D., Doronina L.O., Kruchenkova E.P.* // Zoologicheskii zhurnal [Zoological journal]. 2018. V. 97. No. 11. P. 1400 [in Russian]. DOI: 10.1134/S0044513418110041
10. *D'Souza R.M., Lysenko M., Marino S., Kirschner D.* // Proceedings of the 2009 Spring Simulation Multiconference. San Diego, CA: Society for Computer Simulation International, 2009. P. 21.
11. *Krekhov A., Grüninger J., Schlönvoigt R., Krüger J.* Towards in situ visualization of extreme-scale, agent-based, worldwide disease-spreading simulations. In: SIGGRAPH Asia 2015 Visualization in High Performance Computing. Kobe, 2015.
12. *Shi Z., Chapes S.K., Ben-Arieh D., Wu C.-H.* // PLoS ONE. 2016. DOI: 10.1371/journal.pone.0161131.
13. *Macal C.M., North, M.J.* //J. Simul. 2010. V. 4 P. 151. DOI: 10.1057/jos.2010.3.
14. *Ausloos M., Dawid H., Merlone U.* Spatial interactions in agent-based modeling. In: Complexity and Geographical Economics. Eds P. Commendatore, S. Kayam, I. Kubin. Cham: Springer, 2015. P. 353. DOI: 10.1007/978-3-319-12805-4_14.
15. *Godfrey S.S., Bull, C.M., James R., Murray K.* // Behav. Ecol. Sociobiol. 2009. V. 63. P. 1045. DOI: 10.1007/s00265-009-0730-9.
16. *Crandall D.J., Backstrom L., Cosley D. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2010. V. 107. P. 22436. doi: 10.1073/pnas.1006155107.
17. *Gorochowski T.E.* // Essays Biochem. 2016. V. 60. P. 325. DOI: 10.1042/EBC20160037.
18. *Gorochowski T.E., Richardson T.O.* How behaviour and the environment influence transmission in mobile groups. In: Temporal Network Epidemiology. Eds N. Masuda and P. Holme. 2017. Singapore: Springer, 2017. P. 17.
19. *Wilensky U., Evanston I.* Netlogo: Center for Connected Learning and Computer-Based Modeling. Evanston, IL: Northwestern University, 1999. P. 49.
20. *Van Liedekerke P., Buttenschön A., Drasdo D.* Off-lattice agent-based models for cell and tumor growth: numerical methods, implementation, and applications. In: Numerical Methods and Advanced Simulation in Biomechanics and Biological Processes. Eds M. Cerrolaza, S. Shefelbine, and D. Garzón-Alvarado. London, UK; San Diego, CA; Cambridge, MA; Oxford, UK: Elsevier Academic Press, 2018. P. 245.
21. *Chooramun N., Lawrence P.J., Galea E.R.* // Saf. Sci. 2012. V. 50. P. 1685. DOI: 10.1016/j.ssci.2011.12.022.
22. *Li N., Verdolini K., Clermont G. et al.* // PLoS ONE. 2008. DOI: 10.1371/journal.pone.0002789.
23. *Wilensky U.* The Netlogo 6.1.0 User Manual. 1999-2019.
24. *Kiran M., Richmond P., Holcombe M. et al.* // Proceedings of 9th Int. Conf. on Autonomous Agents and Multiagent Systems: V. 1. Toronto, ON: International Foundation for Autonomous Agents and Multiagent Systems, 2010. P. 1633.
25. *Richmond P., Walker D., Coakley S., Romano D.* // Brief. Bioinform. 2010. V. 11. P. 334. DOI: 10.1093/bib/bbp073.
26. *D'Souza R.M., Lysenko M., Rahmani K.* // Proceedings of Agent 2007 Conference (Chicago, IL, 2017.
27. *Emonet T., Macal C.M., North M.J., Wickersham C.E., Cluzel, P.* // Bioinformatics. 2005. V. 21. P. 2714. DOI: 10.1093/bioinformatics/bti391.
28. *Dallon J.C.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2010. V. 15. P. 24. DOI: 10.1016/j.cocis.2009.05.007.
29. *Qu Z., Garfinkel A., Weiss J.N., Nivala M.* // Prog. Biophys. Mol. Biol. 2011. V. 107 P. 21. DOI: 10.1016/j.pbiomolbio.2011.06.004.
30. *Seekhao N, Shung C, JaJa J, Mongeau L., Li-Jessen N.Y.K.* // Front. Physiol. 2018. V. 9. P. 304. DOI: 10.3389/fphys.2018.00304.
31. *Seekhao N., Shung C., JaJa J., Mongeau L., Li-Jessen N.Y.* // IEEE Int. Parallel Distrib. Process. Symp. Workshops. 2016. P. 463. DOI: 10.1109/IPDPSW.2016.20.

32. *Rivi M., Calori L., Muscianisi G., Slavnic V.* In-situ visualization: state-of-the-art and some use cases. PRACE White Paper. 2012. http://www.prace-ri.eu/visualisation/ (дата обращения 18.06.2019).
33. *Su Y., Wang Y., Agrawal G.* // Proceedings of 24th International Symposium on High-Performance Parallel and Distributed Computing. Portland, OR, 2015. P. 61.
34. *Seekhao N., JaJa J., Mongeau L., Li-Jessen N.Y.* // Supercomput. Front. Innov. 2017. V. 4. P. 68. DOI: 10.14529/jsfi170304.
35. *Wang H., La Russa M., Qi L.S.* CRISPR/Cas9 in Genome Editing and Beyond. Annual Review of Biochemistry. 2016. V. 85. P. 227. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060815-014607.
36. *Lanphier E., Urnov F., Haecker S-H., Werner M., Smolenski J.* // Nature News Nature Publishing Group. 2015. V. 519. Iss. 7544.
37. *Liang P., Xu Y., Zhang X.* et al. // Protein Cell. 2015. V. 6. P. 363. DOI:10.1007/s13238-015-0153-5.
38. *Burilina M.A.* // Naukoyomkiye tekhnologii [High-end technology]. 2018. V. 19. No. 8. P. 35. DOI 10.18127/j19998465-201808-05.

Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 541.132 DOI: 10.25514/CHS.2019.Special.7

ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТОКСИЧНЫХ ХЛОРУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ПИРИДИНА

Е. С. Васильев[1], Н. Д. Волков[1], Г. В. Карпов[1], И. И. Морозов[1]*, А. Г. Сыромятников[1,2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, *e-mail: morozov@chph.ras.ru
[2]Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20.07.2019 г.

Аннотация – Представлены результаты масс-спектрометрического исследования токсичных химических веществ – хлоруксусных кислот (монохлоруксусная, дихлоруксусная, трихлоруксусная кислоты) и пиридина с применением напуска исследованных веществ в виде модулированного молекулярного пучка. Преимуществом молекулярно-пучкового напуска является сведение к минимуму образования в ходе анализа посторонних веществ, поскольку метод исключает столкновение молекул исследуемого вещества с нагретыми стенками ионного источника, на которых могут происходить реакции пиролиза и другие реакции образования новых веществ. Полученные масс-спектры сравнивались с данными NIST Chemistry WebBook – крупнейшей базы данных, содержащей масс-спектры органических и неорганических соединений. Результаты свидетельствуют о частичном расхождении масс-спектров, полученных при молекулярно-пучковом и традиционном молекулярном напуске анализируемых веществ в масс-спектрометр. Показано, что в ряде случаев примененный метод позволяет уточнить масс-спектр. Приведена полезная информация о характерных пиках других токсичных веществ, совпадающих с пиками масс-спектров анализируемых соединений. Эти вещества могут искажать данные анализа при их одновременном присутствии в анализируемых пробах загрязненного атмосферного воздуха.

Ключевые слова: масс-спектры, молекулярно-пучковый напуск, монохлоруксусная кислота, дихлоруксусная кислота, трихлоруксусная кислота, пиридин.

SPECIFIC ASPECTS OF MASS-SPECTROMETRIC ANALYSIS OF TOXIC CHLOROACETIC ACIDS AND PYRIDINE

E. S. Vasiliev[1], N. D. Volkov[1], G. V. Karpov[1], I. I. Morozov[1]*, and A. G. Syromyatnikov[1,2]

[1]N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, *e-mail: morozov@chph.ras.ru
[2]Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Received July 20, 2019

Abstract – The paper presents results of mass spectrometric study of toxic chemicals – chloroacetic acids (monochloroacetic, dichloroacetic, trichloroacetic acid) and pyridine using modulated molecular-beam inlet device for introducing analytes. The advantage of molecular-beam inlet is minimizing emergence of foreign substances formed in the course of the analysis, since this type of device avoids collisions of examined analyte molecules with the heated

walls of the ion source – the events that can result in pyrolysis and other reactions yielding new superfluous substances. The obtained mass spectra are compared with data taken from NIST Chemistry WebBook, the well-known database containing mass spectra of organic and inorganic compounds. The results indicate a partial discrepancy between the mass spectra obtained with the use of the molecular-beam technique and traditional mass spectrometer molecular inlets for the analyzed substances. In a number of cases, the applied method is shown to refine the mass spectrum of the analytes. Additionally, useful information is given on characteristic peaks of other toxic substances that coincide with the mass spectra peaks of the analyzed compounds. These substances can distort the analysis data when they are simultaneously present in the analyzed samples of polluted atmospheric air.

Keywords: mass spectra, molecular-beam inlet, monochloracetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, pyridine.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что хлоруксусные кислоты (ХК) и пиридин являются одними из широко распространенных загрязнителей окружающей среды, и их увеличивающаяся концентрация представляет существенную угрозу для биосферы [1–3]. Следует отметить, что эти вещества достаточно широко распространены в окружающей среде – содержатся в атмосфере и в осадках [4, 5], в значительной степени влияют на качество воздуха, причем источники их происхождения имеют, как естественный, так и антропогенный характер.

Так, хлоруксусные кислоты – важные полупродукты органического синтеза. Монохлоруксусную кислоту (МХК) широко применяют в синтезе красителей, лекарственных средств, пестицидов. Дихлоруксусную кислоту (ДХК) и ее производные используют в производстве косметических средств. Трихлоруксусную кислоту (ТХК) применяют в биохимии, медицине (как антисептическое средство).

Кроме того, ХК образуются как побочные химические продукты процессов хлорирования в промышленном органическом синтезе. Промышленные процессы, при которых используются высокие концентрации хлора, например, в бумажной промышленности, приводят к выбросам ХК.

В дополнение к промышленному производству, другой источник ХК – окисление хлорированных углеводородов в воздухе [1, 2] и фотохимическое разложение летучих хлорорганических соединений [3].

В атмосфере радикалы ОН• в дневное время служат основным окислителем органических веществ, разрушая одни загрязняющие вещества и образуя другие. Например, при атмосферном окислении дихлорэтан в результате элементарных процессов превращается в трихлоруксусную кислоту.

$$\mathbf{CH_3CCl_3 + OH\bullet \Rightarrow CH_2CCl_3\bullet + H_2O.}$$

Образовавшийся радикал вступает в реакцию с атмосферным кислородом**.**

$$\mathbf{O_2 + CH_2CCl_3\bullet \rightarrow CCl_3CH_2O\text{-}O\bullet.}$$

Образовавшийся пероксидный радикал в результате процессов столкновений и внутримолекулярной перегруппировки в конечном итоге образует трихлоруксусную кислоту.

Хлоруксусные кислоты – это опасные химические вещества. Класс опасности МХК – второй (по воздуху и по воде), ДХК и ТХК – третий. Эти

вещества являются токсичными, обладают раздражающим действием, потенциальные канцерогены.

Другим рассматриваемым в этой работе веществом является пиридин, широко используемый в промышленности для получения синтетических волокон, применяемый как растворитель, а также как реагент в синтезе антибиотиков и инсектицидов. Пиридин попадает в атмосферу не только из антропогенных источников, но и в результате жизнедеятельности крупного рогатого скота.

Пиридин является токсичным веществом. Показатель LD_{50} для пиридина составляет 900 мг/кг, согласно ГОСТ 12.1.005-88, он относится ко II классу опасности [6], является раздражителем кожных покровов.

Ежегодно в мире выпускается около 70 тыс. т пиридина [7]. Часть пиридина попадает в атмосферу, поэтому очень важно понять его атмосферную химию и определить вовлеченность в фотохимические процессы.

Масс-спектрометрия является одним из методов контроля за концентрацией и трансформации токсических веществ в атмосфере.

Настоящая работа посвящена выяснению деталей масс-спектрального анализа при определении концентрации токсичных хлоруксусных кислот и пиридина. Для этого были проведены эксперименты по определению масс-спектров с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрии и их сравнение со стандартными масс-спектрами электронного удара из базы данных NIST Chemistry WebBook [8]. В этой постоянно обновляемой базе данных содержатся: термохимические характеристики веществ в газовой и конденсированной фазах; спектры в инфракрасной, ультрафиолетовой, видимой областях; хроматографические данные; термодинамические свойства жидких систем и многие другие характеристики молекулярных систем. Эта база данных представляет собой крупнейший источник информации о более, чем 40000 органических и неорганических соединений, в том числе содержит масс-спектры этих соединений.

В данной работе предлагается исследовать возможности молекулярно-пучковой масс-спектрометрии для уточнения масс-спектров токсичных хлорсодержащих уксусных кислот и пиридина. Масс-спектры, собранные в базе данных NIST, получены при «типичном» молекулярном напуске исследуемых молекул, при котором происходят столкновения молекул со стенками и катодом ионного источника, в результате чего образуются дополнительные пики в масс-спектре. Кроме того, из-за распада исследуемых веществ может изменяться интенсивность основных пиков.

Использование молекулярно-пучкового напуска исключает столкновение молекул исследуемого вещества с нагретыми стенками ионного источника, на которых в ходе анализа могут происходить реакции пиролиза и другие реакции образования новых веществ. Поэтому в масс-спектрах исследуемых веществ будут отсутствовать пики, связанные с вкладом этих образовавшихся веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе были использованы следующие реактивы: монохлоруксусная кислота (Sigma-Aldrich, чистота > 97%), дихлоруксусная кислота (Sigma-Aldrich, > 98%), трихлоруксусная кислота (Sigma-Aldrich, > 97%), пиридин (Sigma-Aldrich, > 96%), гелий (Югра-ПГС, > 99,99%).

Эксперименты выполняли с использованием проточного реактора, соединенного с молекулярно-пучковым масс-спектрометром. Ионизация осуществлялась электронным ударом с энергией электронов 70–100 эВ. Напуск вещества в ионный источник (ИИ) масс-спектрометра осуществлялся из реактора в виде молекулярного пучка, при котором молекулы исследуемого вещества не сталкивались со стенками ионного источника, что обеспечивало минимальное влияние гетерогенных процессов на стенках электродов ионного источника на характер масс-спектра. Типичная скорость газового потока в реакторе составляла 4,5 м/с, общее давление в реакторе 1,0 мм рт.ст. Регулировка и стабилизация потока газа выполнялись с помощью расходомера Mass Flow Controller 1100 Series (Type 1160 B). Давление в реакторе измеряли мембранным манометром MKS Baratron (Type 122A). Отбор пробы из реакционной зоны в масс-спектрометр осуществляли в форме модулированного молекулярного пучка. Система формирования молекулярного пучка состояла из сопла диаметром 0,1 мм и сепаратора 0,3 мм. Пучок модулировался с частотой 30 Гц в камере между сепаратором и входной диафрагмой ионного источника масс-спектрометра. Ионный ток, образовавшийся из молекул модулированного пучка, был также модулирован. Это позволяло исключить из масс-спектра вклад рассеянных молекул в камере ионного источника. Вакуумную откачку объемов системы между соплом и входной диафрагмой производили с помощью паромасляных диффузионных насосов. Давление в ИИ составляло 10^{-7} мм рт.ст. Схема экспериментальной установки описана ранее [9]. Ионизация производилась электронным ударом: пучок электронов с энергией 70 эВ эмитировался вольфрамовым катодом, и его энергия могла быть изменена в пределах 12–100 эВ.

Схема ионного источника представлена на рис. 1. Молекулярный пучок исследуемых молекул, сформированный системой трехкамерной вакуумной откачки, попадает без столкновения со стенками ионного источника в зону ионизации, где происходит ионизация электронным ударом. Далее образовавшиеся ионы, сформированные ионной оптикой, поступают в масс-анализатор квадрупольного масс-спектрометра МС 7303. Разрешающая способность масс-спектрометра была ~ 200 (на уровне 10%).

После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя. Система регистрации включала в себя синхронный детектор (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC.

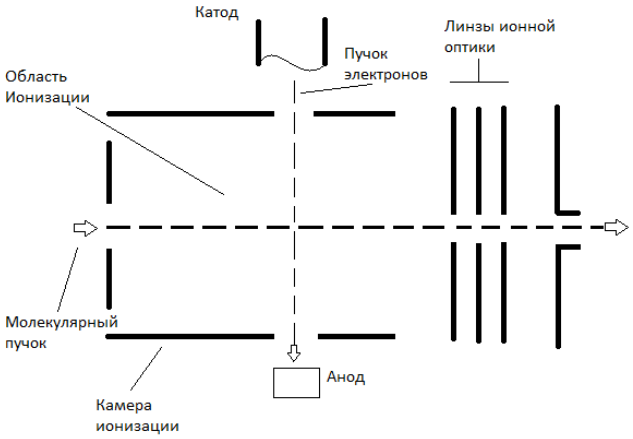


Рис. 1. Ионный источник масс-спектрометра с напуском анализируемой смеси в виде модулированного молекулярного пучка.

В базе данных NIST собраны масс-спектры, полученные с применением ионного источника, представленного на рис. 2.

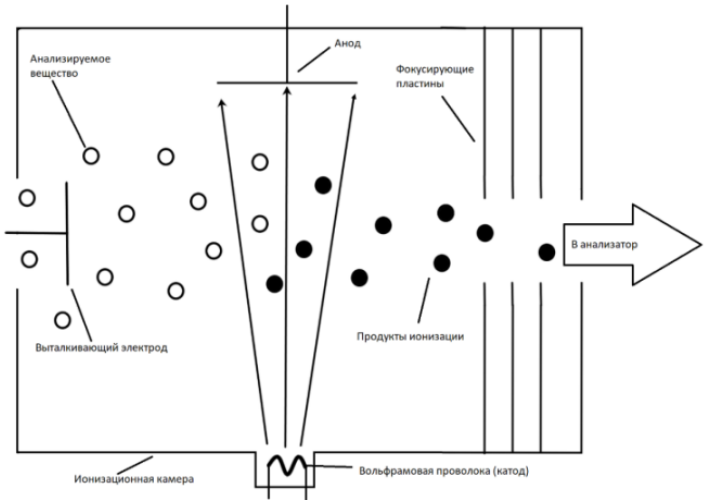


Рис. 2. Схема «типичного» ионного источника с ионизацией электронным ударом с энергией 70–100 эВ.

В таком ИИ молекулы исследуемого вещества попадают в коробочку ионного источника, где на нагретых стенках и катоде ионного источника могут проходить различного рода процессы, такие как пиролиз, процессы перегруппировки и другие. Продукты пиролиза будут ионизироваться совместно с исследуемым веществом и вносить свой вклад в масс-спектр.

Ионы в процессе диссоциации могут перегруппировываться, что приведет к образованию фрагментов со связями, которых нет в исходной молекуле. Эти процессы перегруппировки осложняют интерпретацию масс-спектра. Кроме того, в результате этого процесса могут появляться пики, которые соответствуют массам, большим, чем молекулярная масса образца. Этот процесс можно представить уравнением:

$$BCDE^+ + CDE\bullet \rightarrow BCDEC^+ + DE\bullet.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы были сняты масс-спектры монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот и пиридина при их напуске в масс-спектрометр виде молекулярного пучка. Все полученные масс-спектры были нормированы на максимально интенсивную линию аналогично масс-спектрам, приведенным в базе NIST.

На рис. 3 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр монохлоруксусной кислоты, и его сопоставление с масс-спектром МХК из базы данных NIST. Для сопоставления выбран диапазон масс *m/z* 30–100, в котором расположены основные интенсивные пики кислоты.

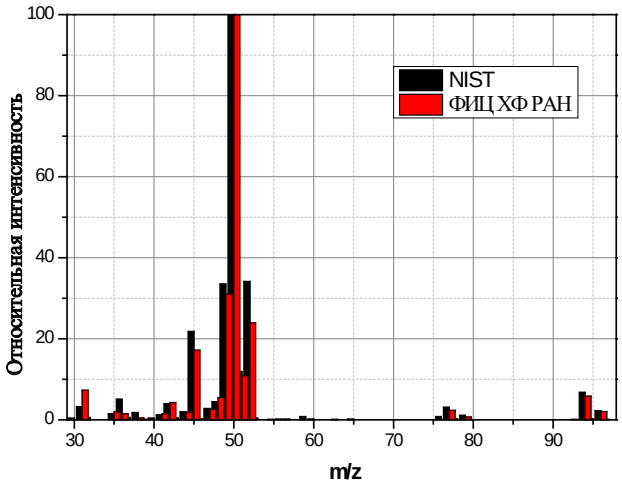


Рис. 3. Масс-спектр монохлоруксусной кислоты, полученный в данной работе, и его сопоставление с данными NIST.

В полученном нами спектре наблюдаются основные пики монохлоруксусной кислоты – *m/z* 49 (CH_2Cl^+), *m/z* 50 (CH_3Cl^+), *m/z* 52 ($CH_3{}^{37}Cl^+$**)**. Отметим в масс-спектре NIST ряд более интенсивных пиков: m/z 45 ($COOH^+$**)** , *m/z* 49 (CH_2Cl^+**)**, *m/z* 51 ($CH_2{}^{37}Cl^+$), *m/z* 77 (CH_2ClCO^+) и *m/z* 94 ($CH_2ClCOOH^+$). В данном примере наши спектры и спектры NIST подобны, за одним исключением – наличием дополнительного пика *m/z* 59 в спектре NIST. Появление этого пика можно приписать, как процессам пиролиза, так и проявлению других вторичных процессов в ИИ. В наших опытах исключены процессы образования новых веществ в ИИ, и это объясняет, почему мы не наблюдали появления пика *m/z* 59.

Предполагаемые каналы пиролиза это – распад молекулы по связи C-C и связи C-O с образованием осколков, которые при ионизации дают ионы: $COOH^+$ (*m/z* = 45), CH2Cl$^+$ (*m/z* = 49), изотопный $CH_2{}^{37}Cl^+$ (*m/z* = 51), CH_2ClCO^+ (*m/z* = 77). Характер ионизации осколков молекул, образовавшихся в результате пиролиза, неизвестен, поэтому схема представляет собой лишь возможный вариант.

На рис. 4 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр дихлоруксусной кислоты и его сопоставление с масс-спектром из базы данных

NIST. Выбран диапазон масс *m/z* 30–100, в котором расположены основные интенсивные пики кислоты.

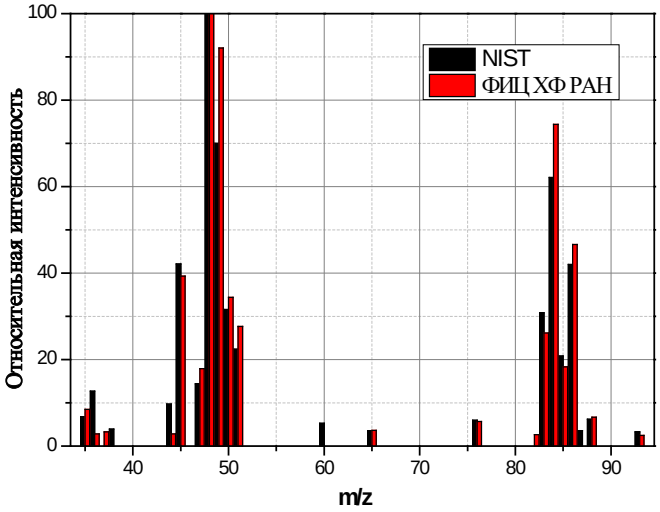


Рис. 4. Масс-спектр дихлоруксусной кислоты, полученный в данной работе, и его сопоставление с данными NIST.

Основные пики дихлоруксусной кислоты – *m/z* 48 ($CHCl^+$), *m/z* 49 (CH_2Cl^+), *m/z* 84 ($CCl_2H_2^+$). На рис. 4 видны различия между масс-спектром NIST и масс-спектром, полученным в данном исследовании. В масс-спектре, построенном по данным NIST, более интенсивны пики: *m/z* 36 (HCl^+), *m/z* 44 (COO^+), *m/z* 45 ($COOH^+$), *m/z* 83 (CCl_2H^+), *m/z* 87 ($C^{37}Cl^{37}ClH^+$), а также имеется отсутствующий в масс-спектре данной работы пик *m/z* 60 (C_2HCl^+). В нашем случае в масс-спектре более интенсивны пики *m/z* 49 и *m/z* 51 (CH_2Cl^+; $CH_2{}^{37}Cl^+$), *m/z* 50 (CH_3Cl^+ или $CH^{37}Cl^+$), *m/z* 84 и *m/z* 86 ($CCl_2H_2{}^+$, $C^{37}ClClH_2{}^+$).

Появление пика *m/z* 60 (C_2HCl^+) в масс-спектре NIST, по-видимому, является результатом вторичных процессов в ионном источнике. Сравнивая спектры, можно видеть, что количество более легких ионов в спектрах NIST превышает на несколько процентов число таких ионов в наших экспериментах. Это, по-видимому, происходит из-за частичного пиролиза дихлоруксусной кислоты, в результате чего образуется больше более легких осколков.

На рис. 5 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр трихлоруксусной кислоты, и его сопоставление с масс-спектром из базы данных NIST. Выбран диапазон масс *m/z* 25–130, в котором расположены основные интенсивные пики кислоты. Основные ионы, по которым обычно идентифицируется трихлоруксусная кислота – *m/z* 45 ($COOH^+$), *m/z* 47 (CCl^+), *m/z* 82 ($CCl_2{}^+$) и *m/z* 84 ($C^{37}ClCl^+$).

После разделения по массам ионы регистрировались с помощью вторичного электронного умножителя. Система регистрации включала в себя синхронный детектор (Princeton Applied Research, Model 124A) и IBM PC.

На рис. 5 видно значительное различие интенсивности пиков: *m/z* 45 (COOH+), *m/z* 49 (C37Cl+), *m/z* 63 (CClO+), *m/z* 84 (C37ClCl+), *m/z* 99 (CCl2OH+), *m/z* 101 (C37Cl35ClOH+) и *m/z* 127 (CCl2COOH+). При этом во всех

случаях интенсивность пиков по данным NIST больше, чем у соответствующих им пиков по нашим измерениям.

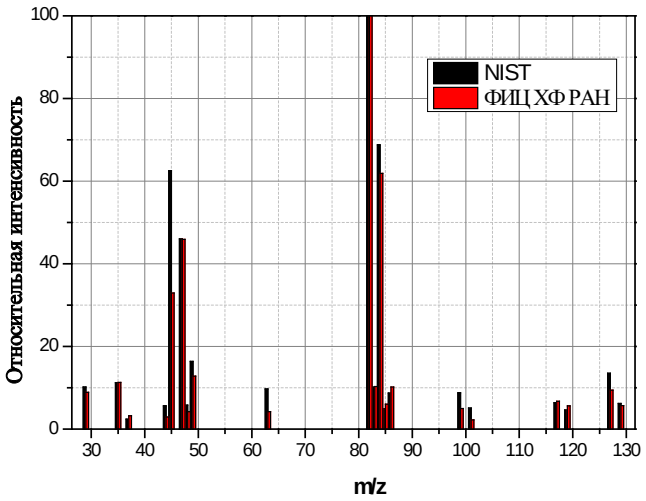


Рис. 5. Масс-спектр трихлоруксусной кислоты, полученный в данной работе, и его сопоставление с данными NIST.

На рис. 6 представлен полученный в настоящей работе масс-спектр пиридина, и его сопоставление с масс-спектром из базы данных NIST. Выбран диапазон масс *m/z* 35–80, в котором расположены основные интенсивные пики пиридина.

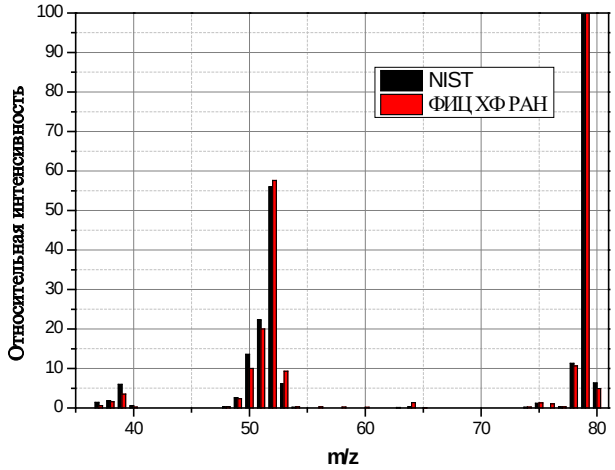


Рис. 6. Масс-спектр пиридина по данным настоящей работы, и его сопоставление с данными NIST.

В масс-спектре пиридина наиболее интенсивная линия соответствует молекулярному иону с *m/z* 79 ($C_5H_5N^+$), вторая по интенсивности линия – *m/z* 53 ($C_4H_5^+$). Масс-спектр, который определен в этой работе, достаточно близок к спектру пиридина из базы данных NIST. Отличие от масс-спектра, приведенного в базе NIST, замечено на линиях *m/z* 52, *m/z* 53 и *m/z* 64. Наблюдаемые на рис. 6 различия можно предположительно объяснить пиролизом исследуемого вещества в ИИ с классическим напуском в базе

данных NIST. В нашем спектре также наблюдается более интенсивная линия с *m/z* 64 ($C_5H_4^+$), по сравнению с аналогичной в базе NIST.

Очень важно иметь в виду, что в экспериментах использовались хлоруксусные кислоты и пиридин, очищенные от примесей многократной перегонкой. В реальных же условиях при исследовании территорий, загрязненных примесями различных газов, необходимо учитывать в анализе возможный вклад сопутствующих им примесей. Это особенно важно при анализе атмосферного воздуха, загрязненного приведенными веществами, выбрасываемыми или образующимися одновременно с исследуемыми. В табл. 1 собраны данные для реагентов, которые могут одновременно присутствовать в анализируемой пробе и содержать совпадающие масс-спектральные линии. Это может осложнить определение точной концентрации ХК и пиридина.

Таблица 1. Основные линии масс-спектров токсичных веществ, совпадающие с характерными пиками масс-спектров хлоруксусных кислот и пиридина

Определяемое вещество [ссылки]	*m/z*	Токсичный реагент, способный помешать определению
Монохлоруксусная кислота [6, 10]	49	Дихлорметан (IV класс опасности), Дихлорэтанол (III класс опасности)
	50	Дифтордихлорметан (IV класс опасности), тетрафторметан
	52	Пиридин (II класс опасности), Бензол (II класс опасности)
Дихлоруксусная кислота [6, 10]	48	Диоксид серы (III класс опасности), Тионилфторид (II класс опасности)
	49	Дихлорметан (IV класс опасности), Дихлорэтанол (III класс опасности)
	84	Циклогексан (IV класс опасности), Дихлорметан (IV класс опасности), Хлораль (III класс опасности)
Трихлоруксусная кислота [6, 10]	45	Уксусная к-та (III класс опасности), Хлорметиловый эфир (нет данных)
	47	Хлорфторэтан (IV класс опасности), Метоксипропанол (III класс опасности)
	82	Метилфуран (II класс опасности), Резорцин (III класс опасности)
	84	Циклогексан (IV класс опасности), Дихлорметан (IV класс опасности), Хлораль (III класс опасности)
Пиридин [6, 7, 10]	78	Бензол (II класс опасности), Диметилсульфоксид (IV класс опасности), Хлорпиридин (III класс опасности)
	53	Хлоропрен (III класс опасности), Метилфуран (II класс опасности)

ВЫВОДЫ

1. Представлены результаты масс-спектрометрического исследования токсичных химических веществ – хлоруксусных кислот (монохлоруксусная, дихлоруксусная, трихлоруксусная кислоты) и пиридина с применением напуска исследованных веществ в виде модулированного молекулярного пучка. Этот метод исключает появление в масс-спектре дополнительных пиков, связанных с пиролизом и другими вторичными процессами в ионном источнике масс-спектрометра. Полученные масс-спектры сравнивались с данными NIST Chemistry WebBook – крупнейшей базы данных, содержащей масс-спектры органических и неорганических соединений. Полученные результаты свидетельствуют о частичном расхождении масс-спектров полученных при молекулярно-пучковом и «традиционном» молекулярном напуске анализируемых веществ в масс-спектрометр. Показано, что в проведенных экспериментах с хлоруксусными кислотами и пиридином метод модулированного молекулярного пучка позволяет уточнить масс-спектр.

2. Приведены масс-спектрометрические данные реагентов, выбрасываемых или образующихся одновременно с исследуемыми веществами, которые могут одновременно присутствовать в анализируемой пробе и давать при масс-спектральном анализе совпадающие масс-спектральные линии. Их наличие может существенно осложнить определение точной концентрации хлоруксусных кислот и пиридина.

Работа выполнена в рамках государственного задания (Тема V.45.12, 0082-2014-0012, № АААА-А17-117040310008-5).

ACKNOWLEDGEMENT
This work was supported into frameworks of the state task for ICP RAS 0082-2014-0012. № AAAA-A17-117040310008-5.

Список литературы:

1. *Frank H., Scholl H., Renschen D. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 1994. V. 1. No. 1. P. 4. DOI: 10.1007/BF02986917.
2. *Gay B.W., Hanst P.L., Bufalini J.J., Noonan R.C.* // Environ. Sci. Technol. 1976. V. 10. No. 1. P. 58. DOI: https://doi.org/10.1021/es60112a005.
3. *Laturnus F., Fahimi I., Gryndler M. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2005. V. 12. No. 4. P. 233.
4. *Reimann S., Grob K., Frank H.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. No. 7. P. 2340. DOI: https://doi.org/10.1021/es9507776.
5. *Berg M., Muller S.R., Muhlemann J. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. No. 13. P. 2675. DOI: https://doi.org/10.1021/es990855f.
6. ГОСТ12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1). М.: Стандартинформ, 2008.
7. Pyridine Market by Type (Pyridine N-Oxide, Alpha Picoline, Beta Picoline, Gamma Picoline, and 2-Methyl-5-Ethylpyridine) and Application (Agrochemical, Pharmaceutical, Chemical, Food, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018–2025 https://www.alliedmarketresearch.com/pyridine-market (дата обращения 20.07.2019).

8. https://webbook.nist.gov/chemistry/ (дата обращения 20.07.2019).
9. *Волков Н.Д., Морозов И.И., Васильев Е.С.* // Химическая безопасность. 2018. Т. 2. № 2. С. 151. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14112.
10. *Cornu A., Massot R.* Compilation of mass-spectral data: Index de spectres de masse. 2nd ed. London, New York: Heyden, 1975.

References:

1. *Frank H., Scholl H., Renschen D. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 1994. V. 1. No. 1. P. 4. DOI: 10.1007/BF02986917.
2. *Gay B.W., Hanst P.L., Bufalini J.J., Noonan R.C.* // Environ. Sci. Technol. 1976. V. 10. No. 1. P. 58. DOI: https://doi.org/10.1021/es60112a005.
3. *Laturnus F., Fahimi I., Gryndler M. et al.* // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2005. V. 12. No. 4. P. 233.
4. *Reimann S., Grob K., Frank H.* // Environ. Sci. Technol. 1996. V. 30. No. 7. P. 2340. DOI: https://doi.org/10.1021/es9507776.
5. *Berg M., Muller S.R., Muhlemann J. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. No. 13. P. 2675. DOI: https://doi.org/10.1021/es990855f.
6. GOST [State Standard] 12.1.005-88. Occupational safety standards system (SSBT). General sanitary requirements for working zone air (with Amendments No. 1) [in Russian].
7. Pyridine Market by Type (Pyridine N-Oxide, Alpha Picoline, Beta Picoline, Gamma Picoline, and 2-Methyl-5-Ethylpyridine) and Application (Agrochemical, Pharmaceutical, Chemical, Food, and Others): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018–2025 https://www.alliedmarketresearch.com/pyridine-market (accessed 20.07.2019).
8. https://webbook.nist.gov/chemistry/ (accessed 20.07.2019).
9. *Volkov N.D., Morozov I.I., Vasilies E.S.* // Him. bezop. (Chemical Safety Science). 2018. V. 2. No. 2. P. 151 [in Russian]. DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14112.
10. *Cornu A., Massot R.* Compilation of mass-spectral data: Index de spectres de masse. 2nd ed. London, New York: Heyden, 1975.