

ными свойствами. Совместное использование таких систем и нанодисперсных материалов, полученных искусственными методами, в технологии

строительных материалов и изделий является весьма актуальной задачей современного строительного материаловедения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
3. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойство, применение. – Томск: Изд-во ТГУ, 2005. – 148 с.
4. Снитко Ю.П., Плюхин С.Б. Павлов С.Ф., Степанов В.И., Сердюков С.П. Утилизация сухой пыли от производства ферросилиция // В сб.: Совершенствование производства ферросилиция. Матер. заводской научно-техн. конф. – Вып. 3. – Новокузнецк, 1997. – С. 349.
5. Пат. 2173674 РФ. МКИ С04В 28/26, 111/20. Состав и способ получения вспученного силикатного материала / В.А. Лотов, В.И. Верещагин, Ю.А. Стальмаков. Заявлено 13.08.1998; Оpubл. 20.09.2001. Бюл. № 26. – 4 с.
6. Пат. 2268248 РФ. МКИ С04В 28/26, 111/40. Вспененный материал и способ его изготовления / В.А. Лотов, К.А. Рудик. Заявлено 06.07.2004; Оpubл. 20.01.2006. Бюл. № 02. – 5 с.
7. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 177–180.
8. Пат. 2133218 РФ. МКИ С01В 33/12. Способ получения высокодисперсных порошков / В.А. Лотов, Ю.В. Пасечников. Заявлено 17.02.1998; Оpubл. 20.07.1999, Бюл. № 20. – 5 с.
9. Глуховский В.Д., Пахомов В.А. Шлакощелочные цементы и бетоны. – Киев: Будивельник, 1978. – 184 с.
10. Пат. 2173674 РФ. МКИ С04В 38/02. Состав смеси для изготовления неавтоклавного газобетона / В.А. Лотов, Н.А. Митина. Заявлено 09.11.2004; Оpubл. 10.05.2006, Бюл. № 02. – 5 с.
11. Пат. 2268242 РФ. МКИ С01F 11/18. Способ получения ультрадисперсного карбоната кальция / А.П. Смирнов, В.А. Лотов. Заявлено 05.01.2004; Оpubл. 20.01.2006, Бюл. № 02. – 4 с.
12. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – М.: Стройиздат, 1989. – С. 29–36.
13. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – С. 340–344.
14. Гранковский И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 105–110.
15. Мчедлов-Петросян О.П. Химия неорганических строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1988. – 304 с.

Поступила 12.06.2007 г.

УДК 543.253

АДСОРБЦИЯ АЗИТРОМИЦИНА ДИГИДРАТА НА СТАЦИОНАРНЫХ РТУТНОМ И ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Ю.А. Карбаинов, Е.С. Пучковская, С.Н. Карбаинова

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

Изучена адсорбционная составляющая в процессах окисления и восстановления на различных типах электродах для антибиотика-макролида азитромицина дигидрата. Сделаны расчеты параметров адсорбции для процессов окисления азитромицина на стеклоуглеродном электроде и восстановления на ртутно-пленочном электроде.

Введение

Изучение вольтамперометрического поведения антибиотика макролидного ряда азитромицина дигидрата (азитромицина) необходимо для создания новых, более совершенных методик количественного химического анализа. Важность создания данных методик обусловлена тем, что данный антибиотик относится ко второму поколению полусинтетических антибиотиков ряда макролидов. Наличие в его структурной формуле атома азота определяет азитромицин в отдельный класс азалидов. Антибиотик обладает высокой микробиологической и клинической эффективностью в лечении ряда тяжелых инфекций дыхательных путей, кожи

и мягких тканей, некоторых урогенитальных инфекций. В связи со своей высокой терапевтической эффективностью, препараты, имеющие в качестве действующего вещества азитромицина дигидрат, самые фальсифицируемые на рынке фармацевтических препаратов.

В работе [1] показано, что процесс окисления азитромицина на стеклоуглеродном (СУ) электроде и процесс восстановления на ртутно-пленочном (РП) электроде представляются сложными процессами с участием более одного электрона, осложненными не только дополнительными промежуточными стадиями, но и, вероятно, процессами адсорбции.

Ранее, другими авторами не проводились исследования по изучению адсорбции азитромицина. Результаты такого исследования необходимы для улучшения метрологических характеристик методики количественного химического анализа. Нужно отметить, что для изучения процесса адсорбции органических соединений и для его количественной оценки существует немного методов. Все эти способы имеют существенные ограничения по выбору электродов, многие из них реализуются исключительно на «жидких» (РП) электродах.

Экспериментальная часть

Техника эксперимента

Для выбора рабочих условий определения азитромицина использовали современный вольтамперометрический анализатор СТА.

Кварцевый стаканчик с фоновым электролитом 0,02 М Na_2HPO_4 объемом 10,0 мл помещали в электрохимическую ячейку вольтамперометрического анализатора и погружали в раствор индикаторный стеклоуглеродный электрод, хлоридсеребряный электрод сравнения и еще один стеклоуглеродный электрод в качестве индикаторного, установленные в соответствующие разъемы электрохимической ячейки.

С помощью программы СТА или ВАМ [2] выбрали режим съемки вольтамперограмм и регистрировали анодную вольтамперограмму фона. Добавляли аликвоту рабочего раствора азитромицина дигидрата и вновь регистрировали вольтамперограмму при тех же условиях.

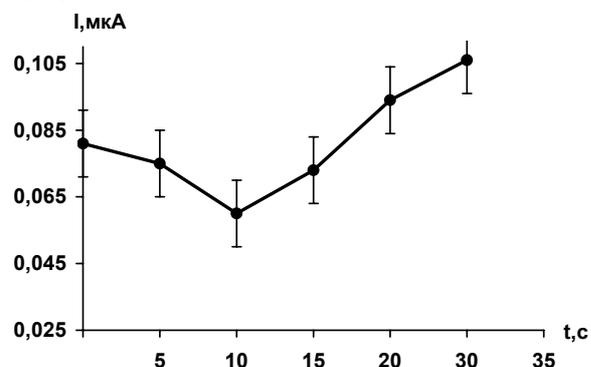


Рис. 1. Зависимость величины тока окисления ($I_{ок}$) азитромицина от времени выдержки электрода в растворе (t) Na_2HPO_4 с добавлением 0,1 % этанола, pH 8,2; скорость изменения потенциала 30 мВ/с, концентрация азитромицина в растворе $C_{Az} = 10^{-8}$ моль/л

О наличии адсорбционных процессов свидетельствует характер зависимости величины тока электроокисления азитромицина на СУ электроде от времени выдержки электрода в растворе (рис. 1). Если электрод после выдержки в течение некоторого времени (15...30 мин) в растворе азитромицина без наложения поляризирующего напряжения переносили в электролизер с раствором фона и про-

водили электроокисление осадка, то наблюдали пик электроокисления этого осадка, величина тока при этом была равна приблизительно 1/3 величины тока, зарегистрированного до этого на электроде в растворе, содержащем азитромицин, что подтверждают литературные данные [3].

В этом случае влияние органического растворителя этилового спирта адсорбируемые на электроде частицы было полностью исключено [4, 5]. К сожалению, рассматриваемая зависимость не дает возможности оценить количественные параметры процесса адсорбции, а также вклад адсорбционной составляющей в общую долю электрохимической реакции.

Для такой оценки были применены: метод, основанный на двойном обратном интегрировании [6], метод, предложенный С.Г. Майрановским [7]; а также впервые для этих целей нами был использован метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА).

Для изучения процессов адсорбции на ртутно-пленочном электроде использовали полярограф ПУ-1.

С целью вычисления заряда поверхности электрода, потенциала нулевого заряда и поверхностного натяжения на границе металл-раствор нами использован способ обратного интегрирования емкостных токов, который применим для стационарных ртутных электродов (в данном случае используется ртутно-пленочный электрод) и растворов органических веществ в случаях, когда адсорбционное равновесие устанавливается достаточно быстро [6].

Суть данного метода состоит в допущении, что в области совпадения кривых зависимости величины емкостного тока от потенциала соответствующие кривые зависимости плотности заряда и поверхностного натяжения от потенциала электрода также будут совпадать. Область совпадения определяется значением потенциала E_{cp} .

Исследования проводили с помощью переменноточковой вольтамперометрии с синусоидальной формой поляризирующего напряжения с амплитудой около 10 мВ на фонах 0,1 М: Na_2SO_4 , NH_4Cl , NaOH . На всех фоновых электролитах получены емкостные токи, однако, наиболее воспроизводимые и удовлетворяющие всем требованиям токи были получены на фоне 0,1 М NaOH (на данном фоне регистрируются достаточно четкие сигналы азитромицина при выбранных рабочих условиях).

Регистрацию зависимости емкостного тока азитромицина дигидрата от потенциала электрода проводили в диапазоне потенциалов от 0,2 до -1,8 В для концентраций антибиотика в диапазоне $(0,01...0,5) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Зависимости плотности заряда и изменения поверхностного натяжения от потенциала РП электрода при различной концентрации азитромицина (рис. 2) определялись по уравнениям:

$$q_i = A_k \int_{E_{cp}}^{E_i} I_{C_i} dE,$$

$$\Delta\sigma_i = - \int_{E_{cp}}^{E_i} q_i dE,$$

где q_i – плотность заряда в двойном электрическом слое (ДЭС) при концентрации азитромицина C_i , Кл/см²; I_{C_i} – величина емкостного тока, А; E_i и E_{cp} – заданный потенциал электрода и потенциал сравнения, В; A_k – коэффициент пропорциональности, который устанавливается измерением емкостного тока на конденсаторе известной емкости, Ф/А; $\Delta\sigma_i$ – изменение поверхностного натяжения, Дж/см².

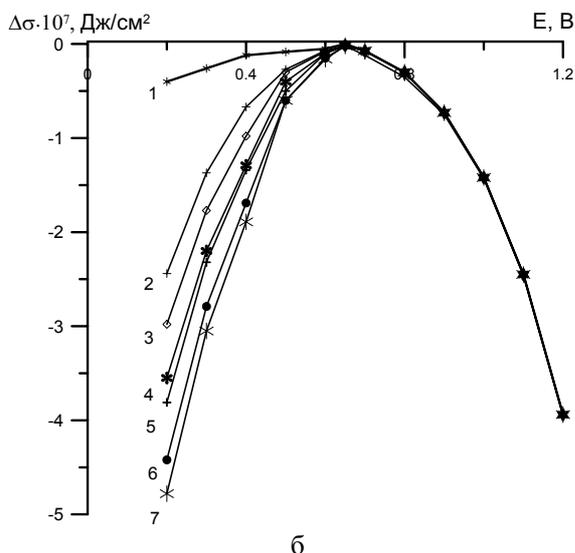
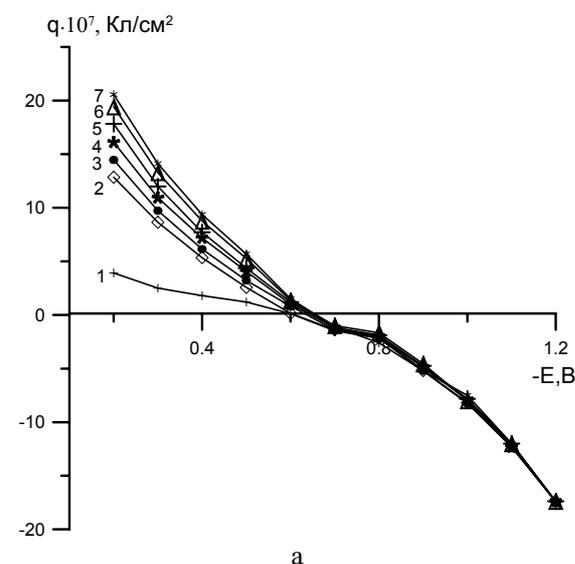


Рис. 2. Зависимость: а) плотности заряда и б) изменения величины поверхностного натяжения от потенциала ртутно- пленочного электрода при различных концентрациях азитромицина дигидрата на фоне 0,1 М NaOH: 1) 0; 2) $0,1 \cdot 10^{-7}$; 3) $0,3 \cdot 10^{-7}$; 4) $0,5 \cdot 10^{-7}$; 5) $0,8 \cdot 10^{-7}$; 6) $1,0 \cdot 10^{-7}$; 7) $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л

Подставляя в уравнение Гиббса значение $\frac{\partial\sigma}{\partial C_i}$, полученное из графика (рис. 2, б), строят график в координатах $\frac{C_i}{\Gamma_i} = f(C_i)$ для расчета величины максимальной адсорбции (Γ_∞ , моль/м²) и константы адсорбционного равновесия (k , дм³/моль)

$$\Gamma = - \frac{C_i}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial C_i} \right)_E.$$

Нами показано, что процесс адсорбции описывается изотермой Ленгмюра на основании малых концентраций антибиотика, что позволяет не учитывать электростатическое взаимодействие между частицами поверхностно-активного органического вещества (ПАОВ).

Величину свободной энергии адсорбции ($\Delta\bar{G}_A$, кДж/моль) оценивали из уравнения $k = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta\bar{G}_A}{RT}}$.

Данные количественной оценки величины адсорбции азитромицина дигидрата на РП электроде приведены в таблице.

Таблица. Параметры процесса адсорбции азитромицина дигидрата на РП электроде. (метод двойного обратного интегрирования)

Фон	Потенциал, В	k , дм ³ /моль	Γ_∞ , моль/м ²	$\Delta\bar{G}_A$, кДж/моль
0,1 М NaOH	-0,3	$2,39 \cdot 10^7$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	12,0
0,1 М Na ₂ SO ₄	-0,2	$0,20 \cdot 10^7$	$6,25 \cdot 10^{-6}$	46,0
0,1 М NH ₄ Cl	-0,3	$6,53 \cdot 10^{11}$	$3,93 \cdot 10^{-8}$	60,2

Для изучения процесса адсорбции азитромицина на РП электроде при достаточно больших значениях концентрации антибиотика был применен способ, предложенный С.Г. Майрановским [7]. Содержание азитромицина в растворе составляло $(0,5...2,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Показано, что при больших концентрациях азитромицина как поверхностно-активного органического вещества процесс описывается изотермой Фрумкина. Это обстоятельство согласуется с теоретическими данными о наличии специфической адсорбции при больших концентрациях ПАОВ.

Выше изложенные методики количественного определения параметров адсорбции достаточно информативны и точны, но, в то же время, у них имеется существенный недостаток, – они практически не могут использоваться на твердых электродах.

Для изучения адсорбционных процессов, протекающих на СУ электроде, был предложен метод ИВА, теоретическое обоснование которого изложено в работе [8].

Сущность предложенной модели для вольтамперометрического исследования адсорбции ПАОВ

(на примере азитромицина дигидрата) сводится к решению краевой задачи для скорости образования адсорбционного слоя, когда лимитирующей стадией процесса образования является диффузия ПАОВ в поверхностный слой электрода (5):

$$\frac{\partial C_A(x,t)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A(x,t)}{\partial x^2}, 0 \leq x \leq \infty. \quad (5)$$

При $t=0$; $C_{A,i}(x,0)=C_{A,i}^0$, $t>0$, $x \rightarrow \infty$, $C_{A,i}(\infty,t) \rightarrow C_{A,i}^0$.

Кроме того,

$$D_A \frac{\partial C_{A,i}(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=l} = k^* C_{A,i}^S \Gamma_\tau, \quad (6)$$

где $x=l$ – поверхность электрода; $C_{A,i}^0$ – заданная концентрация адсорбируемого вещества, моль/см³; $C_{A,i}^S$ – концентрация соединения, к моменту времени t , моль/см³; t – время электролиза, с; D_A – коэффициент диффузии, см²/с; k^* – коэффициент пропорциональности между потоком диффузии и равновесной концентрацией адсорбированного вещества.

Полученные данные по количественной оценке параметров адсорбции методов ИВА на стеклоуглеродном электроде: $k=4,79 \cdot 10^6$ дм³/моль; $\Gamma_\infty=6,47 \cdot 10^{-8}$ моль/см²; $\Delta G_A=2,4$ кДж/моль.

Обсуждение результатов

Нами, для оценки адсорбционной активности азитромицина на РП электроде были рассмотрены: метод двойного обратного интегрирования емкостных токов и метод, предложенный С.Г. Майрановским. Применение этих двух методов позволили сделать оценку адсорбционной способности азитромицина в широком интервале концентрации антибиотика в растворе. Так, для больших содержаний ПАОВ (0,5...2,0) · 10⁻³ моль/л применялся метод, предложенный С.Г. Майрановским, по результатам которого сделан вывод, что процесс восстановления азитромицина описывается изотермой Фрумкина.

Методом двойного обратного интегрирования для различных фоновых электролитов в широком

диапазоне определяемых содержаний азитромицина рассчитаны параметры процесса адсорбции: величина максимальной адсорбции, константа адсорбционного равновесия и величину свободной энергии. Как правило, для аналитических целей в методе ИВА для определения органических веществ, в том числе и для азитромицина, используются твердые – стеклоуглеродные электроды. Нами впервые предложен метод ИВА для количественной оценки параметров процесса адсорбции.

Результаты, полученные с использованием метода инверсионной вольтамперометрии, показывают возможность применения, в первом приближении, данного метода для количественной оценки адсорбционных процессов, протекающих не только на ртутно-пленочных, но и на стеклоуглеродных электродах. Такое заключение можно сделать, сопоставив значения по основным критериям адсорбции, полученных классическим методом двойного обратного интегрирования и методом инверсионной вольтамперометрии, которые достаточно точно могут характеризовать протекающий процесс. Полученные данные позволили в значительной степени улучшить воспроизводимость сигнала за счет устранения влияния адсорбции веществ на фарадеевские токи, которые проявляются в характерном изменении формы вольтамперограмм.

Выводы

1. Для антибиотика макролидного ряда проведены исследования адсорбции на стационарных ртутном и твердом электродах методом двойного обратного интегрирования и методом С.Г. Майрановского. Впервые для этих целей был использован метод инверсионной вольтамперометрии.
2. Впервые проведена оценка основных параметров процесса адсорбции азитромицина: величины максимальной адсорбции, константы адсорбционного равновесия и величины свободной энергии в широком диапазоне концентрации поверхностно-активных органических веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слепченко Е.С., Карбаинов Ю.А., Слепченко Г.Б., Анисимова Л.С. Вольтамперометрическое исследование электрохимической активности азитромицина дигидрата // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 9. – С. 6–9.
2. ИТМ – Инновации, технологии, материалы. Химический анализ: комплекс вольтамперометрический «СТА», [электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://itm.tomsk.ru>. – Загл. с экрана.
3. Nigovic Biljana. Adsorptive stripping voltammetric determination of azithromycin at a glassy carbon electrode modified by electrochemical oxidation // Analytical Sciences. – 2004. – V. 20. – № 4. – P. 639–643.
4. Майрановский С.Г. Каталитические и кинетические волны в полярографии. – М.: Наука, 1966. – 288 с.
5. Успехи электрохимии органических соединений [Сборник статей] / Под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Наука, 1966. – 115 с.
6. Карбаинов Ю.А., Карбаинова С.Н., Мамаева В.А., Бирюков М.С., Ивановская Е.А., Боблева Ю.В. Адсорбция гумата натрия, корданума, верапомила на ртутно-пленочном электроде // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 12. – С. 1438–1500.
7. Майрановский С.Г., Филонова-Краснова А.Д. Полярографические кинетические токи, ограниченные скоростью взаимодействия σ -бромзамещенных карбоновых кислот со ртутью электрода // Известия АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 8. – С. 1973–1679.
8. Карбаинов Ю.А., Пучковская Е.С., Карбаинова С.Н., Слепченко Г.Б. Теоретическое обоснование возможности метода вольтамперометрии для изучения адсорбции поверхностно-активных органических веществ // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 3. – С. 118–119.

Поступила 18.12.2006 г.