

УДК 661.183.1

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ

© Л. Н. Рачковская¹, Н. В. Штерцер², Э. Э. Рачковский¹,
А. А. Котлярова¹, А. В. Хасин^{2,3}

Статья поступила 20 июня 2014 г.

Модифицирование сорбентов путем иммобилизации на их поверхности активных веществ (соединений лития, серебра и др.) позволяет усилить их санирующие свойства при различных патологиях. При этом сорбенты выполняют роль средства доставки активных веществ в зону терапевтического действия и одновременно детоксикантов, сорбируя на своей поверхности разные токсины и выводя их естественным путем из организма. При выборе технологии получения сорбентов важно учитывать влияние температуры на модифицирующий агент. Так, термоаналитическое исследование литийсодержащих сорбентов, полученных на основе термоактивированного гидроксида алюминия и цитрата лития, показало, что технология синтеза существенно влияет на поведение модификатора при повышении температуры. При нагревании происходит дегидратация лития цитрата. По отсутствию газов CO и CO₂ (согласно масс-спектрометрическому анализу) при нагревании образцов до 250 °C можно заключить, что более глубокого разложения модификатора на поверхности не происходит.

Ключевые слова: сорбенты; модифицирование; лития цитрат; термоаналитическое исследование.

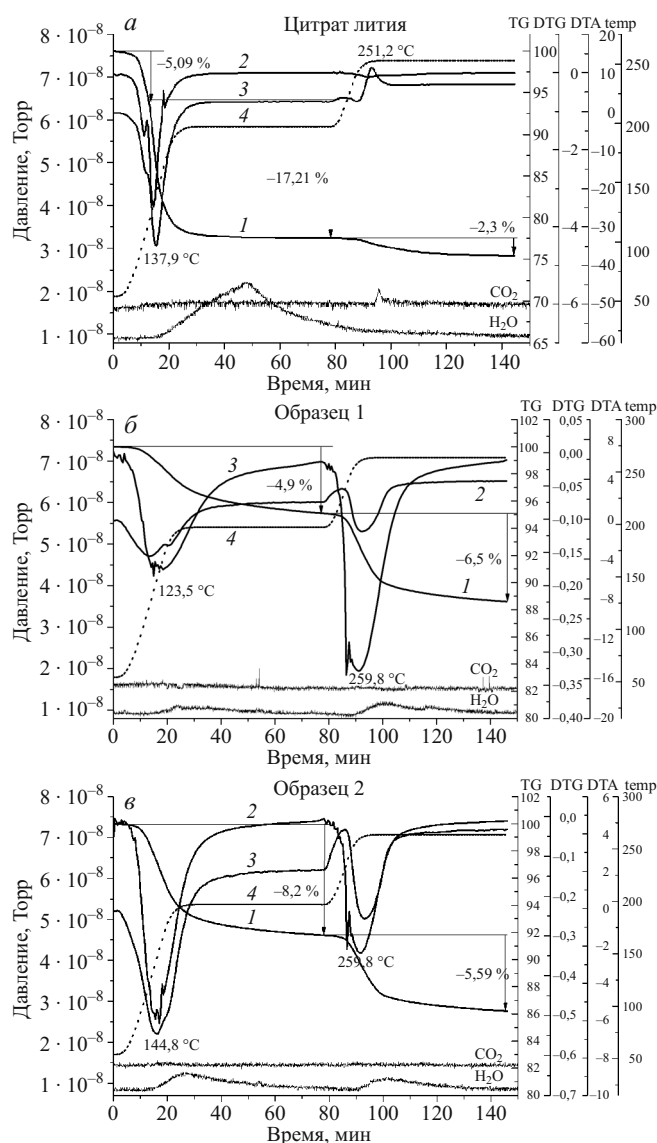
В последние десятилетия эфферентные методы детоксикации организма с использованием пористых сор-

бентов, обеспечивающих выведение токсинов из биологических жидкостей, получили широкое распространение в медицинской практике при лечении различных патологических состояний. Научные исследования показали, что применяемые медицинские сорбенты эффективно дренируют окологлобальное пространство, фиксируя на своей поверхности токсиче-

¹ НИИ клинической и экспериментальной лимфологии СО РАМН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: noolit@niikel.ru

² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

³ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.



Результаты термоаналитического исследования лития цитрата четырехводного (а), образца 1 (б) и образца 2 (в): 1 — кривая изменения массы образца с увеличением температуры (%); 2 — дифференциальная кривая (DTG) для оценки скорости изменения массы образца (%/мин); 3 — дифференциальная кривая (DTA), характеризующая измерение разницы температур между тиглем с образцом и тиглем сравнения (для определения характерных температур и знака теплоты); 4 — кривая изменения температуры во времени

ские агенты, и по существу являются синергистами лимфатической системы, выполняя роль лимфопротекторов и лимфокорректоров [1]. Модифицирование поверхности сорбентов биоактивными компонентами (серебром, литием, медью, цинком, витаминами, биофлавоноидами, антибиотиками и др.) повышает их саеногенное свойство и позволяет использовать как в качестве детоксикантов, так и носителей для доставки активных веществ в зону терапевтического действия [1]. Включение пористых сорбентов в рецептуру лекарственных форм и косметических средств ведет к появлению препаратов нового поколения, обладающих высокой терапевтической активностью и оказы-

вающих выраженное детоксицирующее действие. Так, литийсодержащий сорбент на минеральной основе за счет нормотимика лития цитрата в своем составе показывает не только высокую антидепрессантную и анксиолитическую активность, но и детоксицирующие свойства в отношении токсических агентов и микробных клеток [2].

Таким образом, представляет интерес исследование физико-химических свойств иммобилизованного лития цитрата на поверхности сорбента при повышенных температурах. Цель данной работы — исследование температурных пределов устойчивости лития цитрата на поверхности сорбента с использованием метода термического анализа.

Для исследований были выбраны два образца литийсодержащих сорбентов, отличающихся технологией приготовления. Образец 1 готовили по двухстадийной схеме путем иммобилизации лития цитрата четырехводного на поверхности термоактивированного гидроксида алюминия (величина удельной поверхности — $180 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц — до 40 мкм) с последующей иммобилизацией кремнийорганического полимера. Образец 2 — по одностадийной схеме путем одновременной иммобилизации лития цитрата и полимера. Образцы высушивали при низких температурах (до 50°C) до влажности 2,3 и 4 % соответственно. Характеристики образцов представлены в таблице. Проводили также термоаналитическое исследование исходного лития цитрата четырехводного.

Термогравиметрические исследования выполняли на приборе Netzsch STA 409 PC, сопряженном с масс-спектрометром SPS UGA 200. Измерения проводили с использованием корундовых тиглей. Прободержатель ДТА вместе с тиглями предварительно прогревали до 1000°C в потоке воздуха. Термические кривые образцов записывали в диапазоне температур $50 - 250^\circ\text{C}$ со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{мин}$ с двумя выдержками по одному часу при 200 и 250°C в смеси аргона и воздуха. Такая смесь отвечает требованиям к работе на приборе — на весы подается аргон, который далее поступает в печь и смешивается с рабочим газом — воздухом. Навески образцов составляли $60 - 70 \text{ мг}$. После загрузки образца и установки тигля на держатель температуру поднимали до 50°C и выдерживали 1 ч для погашения инерционности печи и установления теплового равновесия. Кривую коррекции записывали по аналогичной температурной программе в смеси аргона и воздуха и затем вычитали из термических кривых образцов. Суммарная скорость потока газа — $40 \text{ мл}/\text{мин}$. Полученные данные обрабатывали с помощью программы Netzsch Proteus Analysis и затем совмещали с данными масс-спектрометра в программе OriginPro 7,5G.

На рисунке представлены термические кривые исследуемых образцов (кривые 1–3), а также данные масс-спектроскопического анализа на CO_2 , H_2O . Как

Сравнительные термоаналитические данные исследованных образцов

Образец	T_1 , °C	T_2 , °C	Количество выделенной воды до 200 °C, %	Количество выделенной воды в интервале 200 – 250 °C, %	Количество гидратной воды по расчету ($4H_2O$), %
$Li_3C_6H_5O_7 \cdot 4H_2O^*$	137,5		17,21	2,3	25,3
Образец 1 (влажность — 2,3 %)	123,5	259,8	4,9 (1,9 % — гидратная вода, 2,3 % — исходная влажность, 0,7 % — гигроскопичность)	6,5	1,9
Образец 2 (влажность 4,65 %)	144,8	259,8	8,2 (1,9 % — гидратная вода, 4,65 % — исходная влажность, 1,65 % — гигроскопичность)	5,59	1,9

* $Li_3C_6H_5O_7 \cdot 4H_2O$ — литий лимонно-кислый четырехводный (цетрат лития);
 ** T_1, T_2 — температура эндозффектов.

видно из кривой 3 (см. рисунок, а), для четырехводного лития цитрата наблюдается характерный эндотермический минимум при 137,9 °C, который, судя по литературным данным, связан с удалением координационной воды (в исходном цитрате ее содержание составляет 25,3 %). Суммарное количество выделившейся воды близко к теоретическому (24,6 %). В основном она выделяется при температуре до 200 °C. Небольшой пик на кривой CO_2 , скорее всего, — флуктуация, связанная с дальнейшим подъемом температуры (251,2 °C) после часового выдерживания образца при 200 °C.

По сравнению с лития цитратом для образца 1, полученного по двухстадийной схеме (см. рисунок, б), характерный минимум наблюдается при более низкой температуре — 123,5 °C. Причем до температуры 200 °C воды выделяется несколько больше расчетного количества (на 0,7 %), что, вероятно, связано с высокой гигроскопичностью исходной матрицы сорбента. При дальнейшем нагреве до 250 °C выделение воды продолжается. Можно предположить, что наряду с дегидратацией лития цитрата протекает процесс дегидратации и самой матрицы, на поверхности которой имеются гидроксильные группы.

Для образца 2, полученного по одностадийной схеме (см. рисунок, в), эндотермический минимум наблюдается при более высокой температуре — 144,8 °C. Воды выделяется также больше расчетного количества (см. таблицу). При исследовании обоих образцов не наблюдалось выделения ни углекислого, ни угарного газов, что свидетельствует о сохранности лития цитрата и отсутствии фазовых превращений до карбоната лития при температурах до 250 °C [3].

Термоаналитические данные свидетельствуют, что сама сорбционная матрица (термоактивированный

гидроксид алюминия) и различная технология иммобилизации цитрата лития на ее поверхности влияют на процесс дегидратации цитрата лития.

Экспериментальные данные показали, что методы получения литийсодержащих сорбентов оказывают существенное влияние на поведение лития цитрата при нагревании. Лития цитрат в иммобилизованном состоянии устойчив до температуры 250 °C, что позволяет использовать его в технологических процессах при разработке лекарственных средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рачковская Л. Н., Бгатова Н. П., Бородин Ю. И., Коненков В. И. Протекторные свойства сорбентов, возможности применения в лимфологии / Лимфология. — Новосибирск: Манускрипт, 2012. С. 1063 – 1094.
2. Бородин Ю. И., Рачковская Л. Н., Дарнева И. С., Новоселова Т. И. Энтеросорбент Ноолит. Для физической и психологической реабилитации. — Новосибирск: Сова, 2006. — 230 с.
3. Tobon-Zapata G. E., Ferrer E. G., Etcheverry S. B., Baran E. J. Thermal behavior of pharmacologically active lithium compounds / J. Thermal Analysis Colorimetry. 2000. Vol. 61. P. 29 – 35.

REFERENCES

1. Rachkovskaya L. N., Bgatova N. P., Borodin Yu. I., Konenkov V. I. Protektornye svoistva sorbentov, vozmozhnosti primeniya v limfologii [Protective properties of the sorbents, the possibility of applying in lymphology] / Limfologiya. — Novosibirsk: Manuscript, 2012. P. 1063 – 1094 [in Russian].
2. Borodin Yu. I., Rachkovskaya L. N., Darneva I. S., Novoselova T. I. Enterosorbent Noolit. Dlya fizicheskoi i psikhologicheskoi reabilitatsii [Enterosorbent Noolit. For physical and psychological rehabilitation]. — Novosibirsk: Sova, 2006. — 230 p.
3. Tobon-Zapata G. E., Ferrer E. G., Etcheverry S. B., Baran E. J. Thermal behavior of pharmacologically active lithium compounds / J. Thermal Analysis Colorimetry. 2000. Vol. 61. P. 29 – 35.