

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ МАГНИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

О.Г. Черкасова^{1*}, докт. фарм. наук, **Е.Ю. Шабалкина**¹, канд. фарм. наук,
С.В. Грибанова¹, канд. хим. наук, **Ю.Я. Харитонов**¹, докт. хим. наук, профессор,
Н.И. Чистякова², канд. физ.-мат. наук, **Д.Г. Крутогин**³, канд. техн. наук

¹Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова;

119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

³Московский государственный университет стали и сплавов;

119991, Москва, Ленинский пр., д. 4

*E-mail: olgacherkasov@mail.ru

Изучение растворимости плазмохимических порошков магнитных наполнителей (Fe-металлическое и Fe-C- композит) позволило отнести их к веществам, практически не растворимым в воде. При растворении порошков в растворах минеральных кислот остаются нерастворимые остатки, чувствительные к действию магнитного поля. Исследование нерастворимых остатков показало присутствие в этих объектах α -железа, оксидных форм железа и значительной доли аморфных фаз. Другие тяжелые металлы (кроме железа) в нерастворимых остатках практически не обнаружены.

Ключевые слова: магнитные наполнители, растворимость.

Одна из актуальных проблем криохирургического лечения базальноклеточного рака кожи лица – полное разрушение патологического очага, которое прежде всего зависит от условий, обеспечивающих адекватность теплопередачи между аппликатором и поверхностью замораживаемого очага, особенно при замораживании бугристых, сухих, ороговевающих образований и образований с большой глубиной прорастания. Эта проблема решается криохирургами с помощью мягких магнитных теплопроводящих прокладок (магнитных мазевых композиций), располагаемых между криоинструментом и новообразованиями различных форм и размеров [1].

Высокая теплопроводность и магнито-механические свойства прокладок обеспечиваются введением в состав мазевых композиций магнитомягких наполнителей, в частности плазмохимических порошков железа металлического и железо-углеродного композита (массовая доля железа ~ 50%).

Цель настоящей работы – изучение растворимости порошков железа металлического (Fe) и железо-углеродного композита (Fe-C), полученных плазмохимическим методом.

Экспериментальная часть

Растворимость порошков Fe-металлического и Fe-C-композита в воде оценивали в соответствии с требованиями фармакопейной методики [2]. Навески порошков магнитных наполнителей (МН) массой 0,1 г помещали в термостойкую плоскодонную колбу, добавляли 1 л дистиллированной воды, встряхивали в течение 10 мин при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени отбирали пробы надосадочной жидкости, удерживая магнитную фазу на дне колбы постоянным магнитом. После отбора пробы суспензию вновь встряхивали. Отобранные пробы надосадочной жидкости контролировали на присутствие в них ионов железа (II) и железа (III) реакцией с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно. Кроме того, проводили сравнительное потенциометрическое определение рН отобранных проб и дистиллированной воды (рН=5,80–6,00).

Полученные экспериментальные данные (табл. 1) позволяют отнести рассматриваемые субстанции к веществам, практически не растворимым в воде [2]. Это можно объяснить наличием оксидной пленки на поверхности порошинок Fe-металлического и слоя углерода на поверхности частиц Fe-C-композита [3].

Параллельно описанному выше навески МН массой 0,1 г помещали в пробирки объемом 20 мл,

Таблица 1

РЕЗУЛЬТАТЫ КОНТРОЛЯ НАДОСАДОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Магнитный наполнитель	Fe-металлическое				Fe-C-композит			
	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
Время, ч	0,5	1,0	1,5	2,0	0,5	1,0	1,5	2,0
pH	5,80	5,77	6,05	6,20	5,95	6,05	6,15	6,25
Ионы железа(II)	*	—	—	—	—	—	—	—
Ионы железа(III)	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Звездочка – определяемый ион не обнаружен

добавляли 10–15 мл дистиллированной воды, хорошо взбалтывали и оставляли на 3 сут, периодически перемешивая содержимое пробирок. Водные извлечения, полученные после фильтрования взвеси через бумажный фильтр, испытывали на присутствие в них ионов железа (II) и железа (III) реакцией с $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ соответственно. При контакте МН с водой только на 3-и сутки в водных извлечениях были обнаружены следовые количества железа (III).

Растворимость рассматриваемых МН в минеральных кислотах изучали на примере порошка Fe-металлического. Визуальной оценке растворимости Fe-C-композита мешает присутствие углерода, который химически инертен и образует взвесь в водной среде. Навеску порошка Fe-металлического 0,7 г помещали в термостойкую плоскодонную колбу, добавляли 40–50 мл соответствующего растворителя (табл. 2). Колбу закрывали маленькой воронкой. После окончания бурного выделения водорода смесь в колбе нагревали на песчаной бане около 1 ч.

Полного растворения порошка Fe-металлического не удалось добиться ни в одном из примененных растворителей. Во всех случаях на дне колбы оставался небольшой черный тонкодисперсный остаток, чувствительный к действию внешнего магнита.

Массовую долю нерастворимого остатка в порошке Fe-металлического оценивали, используя гравиметрическую методику по ГОСТ 16412–91 «Порошок железный» и ГОСТ 30550–98 (ИСО 4496–78) «Порошки металлические». Согласно ГОСТ 16412–91, регламентированная норма остатка после растворения порошка железа восстановленного в 5% растворе кислоты хлороводородной составляет 0,1–3,0 %. Присутствие остатка, не растворимого в HCl при нагревании, допускается и в фармакопейном препарате «*Ferrum reductum*». Его массовая доля составляет 1% (ГФ X, ст. 267, с. 288).

При определении нерастворимого остатка точную навеску анализируемого порошка помещали в термостойкий химический стакан, добавляли 100 мл

HCl (1:1), накрывали часовым стеклом и растворяли при комнатной температуре. После окончания бурного выделения водорода стакан помещали на электроплитку и кипятили содержимое стакана 30–40 мин. Затем добавляли 150 мл горячей воды, доводили до кипения и кипятили 1–2 мин. После кипячения стакан снимали с плитки и отстаивали его содержимое около 5 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывали на беззольный фильтр «белая лента» и промывали раствором HCl (1:25), а затем горячей водой до исчезновения в промывных водах ионов железа и анионов хлора (пробы с $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и $AgNO_3$). Фильтр с осадком помещали в предварительно прокаленный и взвешенный с точностью 0,0002 г фарфоровый тигель. Тигель с осадком прокаливали в муфеле при температуре 900–1000°C до постоянной массы. Массу нерастворимого остатка вычисляли по разности. Согласно полученным данным (табл. 3), абсолютное расхождение результатов параллельных определений массовой доли нерастворимо-

Таблица 2

СОСТАВ И ОБЪЕМЫ
АПРОБИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

№ п/п	Растворитель	
	Состав	Объем, мл
1	H ₂ SO ₄ (1: 5)	40–50
2	HCl (1:4)	40–50
3	HCl _{конц.}	40–50
4	HCl (1:4) HNO ₃ конц.	40 10

Таблица 3

ОЦЕНКА МАССОВОЙ ДОЛИ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Масса испытуемой навески, г	Масса прокаленного пустого тигля, г	Масса тигля с осадком после прокаливания, г	Масса нерастворимого остатка, г	W (массовая доля нерастворимого остатка), %
10,0506	17,5120	17,6536	0,1416	1,41
10,1021	18,2534	18,3938	0,1404	1,39
10,0845	17,5994	17,7496	0,1503	1,49

го остатка не превышает 0,1% и соответствует требованиям ГОСТ 16412–91. Среднее значение массовой доли нерастворимого остатка составляет $\bar{W} = 1,43\%$.

Для выяснения степени окисления и фазового состояния железа в порошках Fe-металлического, Fe-C-композита и остатках, не растворимых в кислотах, использовали рентгенофазовый анализ, мёсбауэровскую и рентгенолюминесцентную спектроскопию.

Рентгеновские спектры испытуемых образцов получали на приборе STOE. В рентгеновских спектрах порошка Fe-металлического и нерастворимого остатка из кристаллических фаз обнаружены линии α -Fe. При малых углах отражения имеется существенный фон аморфных фаз, среди них – высокий процент совпадения с углеродными наноструктурами. В рентгеновском спектре Fe-C-композита обнаружены линии α -Fe, линии железо-углеродных структур и линии Fe_2O_3 .

Рентгенолюминесцентный анализ образцов (Fe-металлического, Fe-C-композита и нерастворимого остатка порошка Fe-металлического) выполняли на приборе «Спектроскан МАКС». Сравнение спектров испытуемых образцов и фона подложки указывает на заметную долю железа во всех изучаемых объектах. На уровне шумов в порошке Fe-металлического и нерастворимом остатке порошка Fe-металлического обнаружены кобальт и марганец, в порошке Fe-C-композита на уровне шумов обнаружен марганец.

Результаты компьютерной обработки мёсбауэровских спектров позволили заключить, что в порошке Fe-металлического содержится $87,75 \pm 1,66\%$ α -Fe. Анализ спектра Fe-C-композита указывал на наличие четырех фаз железа. На долю α -Fe приходится $22,50 \pm 0,42\%$. В мёсбауэровских спектрах нерастворимых остатков зафиксированы три различные

фазы железа. На долю α -Fe в остатке порошка Fe-металлического приходилось $33,18 \pm 0,63\%$, а в остатке порошка Fe-C-композита – $34,88 \pm 0,54\%$; остальную часть составляют другие связанные формы железа, предположительно оксидные формы.

В ходе исследования получены данные, указывающие на весьма сложный состав как исходных порошков Fe-металлического и Fe-C-композита, так и нерастворимых остатков, обладающих магнитными свойствами. Во всех изученных объектах присутствуют α -Fe и оксидные формы железа. В нерастворимых остатках и порошке Fe-металлического выявлена значительная доля аморфных фаз. Другие тяжелые металлы в составе испытуемых образцов практически не обнаружены.

Выводы

1. Плазмохимические порошки Fe-металлического и Fe-C-композита практически не растворимы в воде.
2. При обработке плазмохимических магнитных наполнителей растворами минеральных кислот остаются нерастворимые остатки сложного состава, чувствительные к действию магнитного поля. Массовая доля нерастворимого остатка не превышает 1,43%.
3. Тяжелые металлы (кроме железа) в нерастворимых остатках не обнаружены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Ю.В. Криохирургическое лечение радиорезистентных рецидивных форм базальноклеточного рака кожи. Медицинский альманах, 2010; 2(II)апрель: 294–296.
2. Государственная фармакопея СССР, XI изд., вып. 1. М.: Медицина, 1987; 175–176.
3. Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Биологически активные нанопорошки железа. М.: Наука, 2006; 124.

Поступила 14 марта 2014 г.

INVESTIGATION OF THE DISSOLUTION OF PLASMA CHEMICAL POWDERS OF MAGNETIC VEHICLES O.G. Cherkasova^{1*}, PhD; E.Yu. Shalalkina¹, PhD; S.V. Gribanova¹, PhD; Professor Yu.Ya. Kharitonov¹, PhD; N.I. Chistyakova², PhD; D.G. Krutogin³, PhD

¹I.M. Sechenov First Moscow State Medical University; 8, Trubetskaya St., Build. 2, Moscow 119991

²M.V. Lomonosov Moscow State University; 1, Leninskie Gory, Moscow 119991

³Moscow State University of Steel and Alloys; 4, Leninsky Pr., Moscow 119991

SUMMARY

The investigation of the dissolution of plasma chemical powders of magnetic (Fe-metallic and Fe-C-composite) vehicles could refer them to as substances that were virtually insoluble in water. When dissolving the powders in mineral acids, there were insoluble remains that were susceptible to a magnetic field. The mass fraction of the insoluble remains was not greater than 1.43%. Examination of the insoluble remains by roentgenophase analysis and Mossbauer and roentgenoluminescence spectroscopies has provided evidence that there were α -iron and iron oxide forms, and a high proportion of amorphous phases in these objects. Other heavy metals (except iron) were not virtually found in the insoluble remains.

Key words: magnetic vehicles, dissolution.

REFERENCES

1. Korolev Y.V. Cryosurgical treatment of radioresistant recurrent forms of basal cell skin cancer. Medical Almanac., 2010; 2 (II) april: 294–296 (in Russian).
2. State Pharmacopoeia USSR, XI ed. M.: Medicine, 1987; 1: 175–176 (in Russian).
3. Kovalenko L.V., Folmanis G.E. Bioactive iron nanopowders. M.: Nauka, 2006; 124 (in Russian).