

ем  $T$ ) и, с другой стороны, — уменьшением расстояния между функциональными группами вследствие сжатия ксерогеля.

Зависимость  $\sigma_{M3}/\sigma_{dc}$  возрастает в диапазоне 573—723 К, что, безусловно, свидетельствует об укрупнении частиц, формирующих структуру материала. Стабилизация соотношения  $\sigma_{M3}/\sigma_{dc}$  для образцов, полученных при более высокой температуре, указывает, очевидно, на постоянство формы и размера частиц. Результатом структурной трансформации ОТМ является, вероятно, перемещение элемента  $CPE$  из контура эквивалентной схемы, отвечающего МЗ, в контур, соответствующий ОМ.

Таким образом, процессы, происходящие при 573—723 К, включают, вероятно, как конденсацию функциональных групп, так и агрегацию структурных составляющих ксерогеля ОТМ, в то время как в диапазоне 723—873 К превалирует, очевидно, только конденсация. Укрупнение частиц, формирующих структуру ОТМ, возможно, является результатом конденсации функциональных групп, расположенных на внешней поверхности соседних частиц. Поскольку образование ультрапор, размеры которых соизмеримы с размерами ионов  $Li^+$ , происходит за счет конденсационных процессов, можно предположить, что формирование селективных свойств ОТМ происходит во всем исследованном температурном диапазоне. Для подтверждения данных предположений необходимо исследование структуры и сорбционных свойств этих материалов.

Институт общей и неорганической химии  
им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.01.2007

УДК 544.651.13

**Я.Ю. Тевтуль, Р.В. Сенютович, В.Р. Водянка, І.І. Борук, В.І. Кривчанський**

## **ПЕРЕНОСЕННЯ ЙОНІВ НАТРІЄВОЇ СОЛІ ФТОРУРАЦИЛУ В СИСТЕМІ ЖЕЛАТИН—ВОДА**

Подано результати дослідження перенесення іонів натрієвої солі фторурацилу в системі желатин—вода під впливом градієнтів електричного потенціалу та концентрації. Визначено деякі параметри водного розчину натрієвої солі фторурацилу. Отримано рівняння для прогнозу зміни концентрації фрагментів натрієвої солі фторурацилу в досліджуваному середовищі.

Перенесення заряджених частинок у системах з великою в'язкістю — досить поширене явище. До таких систем належать, наприклад, з'єднувальні містки електрохімічних ланцюгів, живиль-

РЕЗЮМЕ. Методом імпедансної спектроскопії досліджено сорбенти на основі змішаних діоксидів титана і марганцю, аплікованих йонами  $Li^+$ . Шляхом моделювання діаграм Найквіста і частотної залежності електричної провідності оцінено опір об'єму матеріалу та міжзеренних границь. Проаналізовано вплив умов синтезу матеріалів на їх провідні властивості.

SUMMARY. Sorbent based on composite oxides of titanium and manganese modified with  $Li^+$  ions were investigated with impedance spectroscopy method. The bulk and grain boundary resistance were estimated by means of simulation of Nyquist plots and frequency dependence of conductivity. The influence of condition synthesis on conductive properties of the materials was analyzed.

1. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. -М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. // Chem. Phys. Let. -2003. -**373**, № 5-6. -P. 513-519.
3. Sukharev Yu.I., Potyomkin V.A. // Colloids & Surfaces A: Physicochem. & Engineering Aspects. -2003. -**221**, № 1-3. -P. 197-207.
4. Беляков В.Н. // Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 1991.
5. Шпак А.П., Шилов В.В., Дзязько Ю.С. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -**2**, № 3. -С. 951-960.
6. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -**72**, № 8. -С. 731-763.
7. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.
8. Атаманюк В.Ю., Бондарчук І.М., Пальчик А.В., Тимків О.С. // Наук. записки НАУКМА. Сер. Хім. науки і технології. -2006. -**55**. -С. 41-47.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. -М.: Химия, 1967.

© Я.Ю. Тевтуль, Р.В. Сенютович, В.Р. Водянка, І.І. Борук, В.І. Кривчанський, 2007

цедур (ЕХТП). Важливим при цьому є питання швидкості дифузії і міграції заряджених частинок, час та глибина проникнення заряджених фрагментів лікарських препаратів.

Якщо для проведення ЕХТП використовується розчин однієї речовини, то у системі існують градієнти електричного  $\text{grad}\varphi$  та хімічного  $\text{grad}\mu_i$  потенціалів. За умови дисоціації розчиненої речовини необхідно враховувати градієнти хімічних потенціалів катіонів  $\text{grad}\mu_k$  та аніонів  $\text{grad}\mu_a$ . Швидкість перенесення заряджених частинок пропорційна величині електричного струму. Густина електричного струму  $i$  зв'язана з густиною дифузійного потоку  $j_i$  у характеристичній системі Гітторфа [1] такою залежністю:

$$i = F \cdot \sum z_i \cdot j_i, \quad (1)$$

де  $z_i$  — заряд йонів;  $F$  — постійна Фарадея.

Якщо врахувати молярну об'ємну концентрацію заряджених частинок  $c_i$  і середню швидкість йонів  $v_i$ , то для густини електричного струму можна записати рівняння [1]:

$$i = F \cdot \sum z_i \cdot c_i \cdot v_i. \quad (2)$$

Описано [2] явище перенесення заряджених частинок у нерухомому середовищі; потік йонів

$$I_i = u_i \cdot c_i \cdot z_i \cdot F \cdot X_i \quad (3)$$

зв'язаний з макроскопічною силою  $X_i = \text{grad}\varphi - (z_i F)^{-1} \cdot \text{grad}\mu_i$ , яку розглядають як складову зовнішнього (градієнт електричного потенціалу) та внутрішнього (градієнт хімічного потенціалу) факторів, де  $u_i$  — рухливість йонів. Використати рівняння (2) і (3) для розрахунку густини електричного струму чи потоку йонів у системі желатин—вода неможливо, оскільки відсутні значення середньої швидкості руху або рухливості йонів. Єдиний шлях вивчення параметрів процесів перенесення заряджених частинок — експериментальні дослідження.

Мета роботи — вивчення перенесення йонів натрієвої солі фторурацилу в органічному середовищі з великою в'язкістю.

Для дослідження вибрано середовище желатин—вода, використано желатин за ГОСТ 11293–89. Створено систему, яка містить 3% желатину. Вибір вмісту желатину зумовлено тим, що система желатин—вода утворює студень при температурі 293 К, має невеликий електричний опір і сприятлива для вивчення міграції і дифузії йонів. Порівняно малий електричний опір системи желатин—вода пояснюємо наявністю у її складі низки органічних амінокислот [3].

Для дослідження транспортних явищ виготовлено спеціальну комірку (рис. 1). Вона складається з полівінілхлоридного каркасу, у якому закріплені електроди, виготовлені з сітки нержавіючої

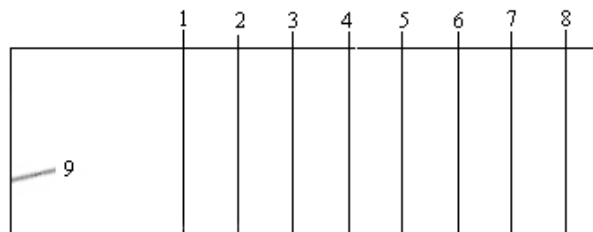


Рис. 1. Комірка для вимірювання електричного опору досліджуваних систем: 1–8 — електроди; 9 — каркас.

сталі. Аналіз сталі електродів виконано за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра. Вміст компонентів сталі такий (% мас.): нікель — 7, хром — 13, манган — 2, мідь — 5, залізо — 73. Діаметр дротини сітки — 0.4 мм, геометричні розміри робочої частини кожного електроду 22×20 мм. Пристрій для досліджень містить 8 електродів. Відстань між електродами 5 мм. Електроди 1 і 8 служать для підключення до джерела напруги постійного струму ВС-25; електроди 2–7 використано для вимірювання електричного опору. Для цього застосовано міст змінного струму P577, звуковий генератор ГЗ-34, осцилограф С9-1 і апробовану методику [4]. Основні дослідження проведені при температурі  $293 \pm 2$  К.

Встановлено, що електричний опір між електродами 2–3, 2–4, 2–5, 2–6 і 2–7 системи желатин—вода в різних партіях виготовлення желатину неоднаковий, і для проведення серії досліджень використано желатин однієї партії виробництва.

Розраховано коефіцієнти рівнянь залежності опору  $R$  системи желатин—вода від відстані між електродами 2 і 3, 4, 5, 6 та 7; окремі пари електродів 2–3, 2–4, 2–5, 2–6 і 2–7 позначені цифрами ( $n$  — 1, 2, 3, 4 і 5). Рівняння залежності  $R = f(n)$  при 293 і 308 К мають такий вигляд:

$$R(293 \text{ К}) = 65.0 + 72.4n - 9.2n^2, \quad r^2 = 0.974; \quad (4)$$

$$R(308 \text{ К}) = 33.0 + 49.1n - 5.4n^2, \quad r^2 = 0.953. \quad (5)$$

Результати вимірювання електричного опору досліджуваних систем використано для розрахунку питомої електропровідності. Цьому передувало розрахунок постійної комірки (К) для пар електродів 2–3, 2–4, 2–5 та 2–6, яка має такі значення ( $\text{см}^{-1}$ ):  $K(2-3) = 0.12789$ ,  $K(2-4) = 0.18009$ ,  $K(2-5) = 0.21598$ ,  $K(2-6) = 0.22674$ .

Оскільки метою роботи є вивчення перенесен-

ня йонів у електричному полі для заданої напруги між електродами 1–8, то зроблено аналіз вольтамперограми системи желатин—вода (рис. 2). Вольт-амперна крива вказує, що електрохімічні процеси починають відбуватися за різниці потенціалів, більший ніж 1.15 В. Візуально спостерігається виділення газу і утворення двофазної системи желатин (студень) — газ. З метою попередження виділення газу, зміни кількості і складу фаз дослідження явищ переносу проводили за різниці потенціалів 1.15 В між електродами 1–8.

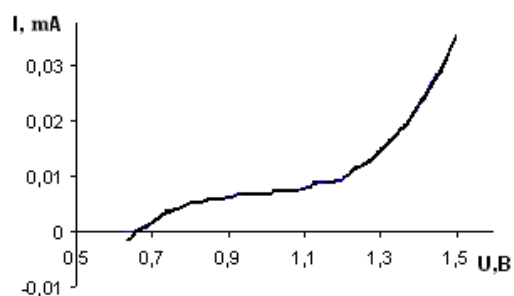


Рис. 2. Вольт-амперна крива системи желатин—вода.

Наявність різниці потенціалів і проходження електричного струму між електродами 1–8 може супроводжуватися зміною температури та електричного опору системи. Для вивчення цього явища проведено вимірювання електричного опору ( $R$ ) між електродами 2–3, 2–4, 2–5 та 2–6 при напрузі 1.15 В протягом 120 хв. Аналіз лінійних залежностей  $R-t$  дозволяє говорити, що швидкість зміни електричного опору ( $\Delta R/\Delta t$ ) між електродами 2–3, 2–4, 2–5 і 2–6 дорівнює  $-0.0214$ ,  $-0.0381$ ,  $0.0127$  і  $0.0579$  Ом/хв відповідно. Деяке зменшення електричного опору між електродами 2–3 і 2–4, можливо, зумовлене незначним збільшенням температури.

Визначено питому та еквівалентну електропровідності водних розчинів фторурацилу в інтервалі концентрацій 0.02636—0.31636 г-екв/л. Залежності питомої  $\kappa$  (Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ) і еквівалентної  $\lambda$  (Ом $^{-1}$ ·см $^2$ ·г-екв $^{-1}$ ) електропровідностей від концентрації  $C$  (г-екв/л) розчинів фторурацилу описуються рівняннями:  $\kappa = -7 \cdot 10^{-5} + 0.0509 \cdot C - 0.0636 \cdot C^2$  ( $r^2 = 0.994$ );  $\lambda = 52.073 - 73 \cdot C + 13.594 \cdot C^2$  ( $r^2 = 0.945$ ). Використовуючи ці дані, розраховували ступінь  $\alpha$  і константу дисоціації  $K_{\text{дис}}$  натрієвої солі фторурацилу, а також еквівалентну електропровідність  $\lambda_0$  для нескінченного розведення розчину. Залежність  $\alpha$  від  $C$  описується рівнянням:  $\alpha = 0.8968 - 1.2572 \cdot C + 0.2341 \cdot C^2$  ( $r^2 = 0.945$ );  $\lambda_0 = 58.06756$  Ом $^{-1}$ ·см $^2$ ·г-екв $^{-1}$ ;  $K_{\text{дис}} = 1.0524 \cdot 10^{-1}$  г-екв/л.

Для вивчення транспортних явищ у систему желатин—вода вводили біля електроду 2 розчини натрій хлориду (1 % мас.) або натрієвої солі фторурацилу (5 % мас.). Досліджено вплив природи йона на зміну опору між електродами за певний проміжок часу при напрузі 1.15 В.

Залежності електричного опору системи желатин—вода ( $R-t$ ) після введення розчину натрій хлориду (електрод 8 має позитивний заряд) описуються такими рівняннями:

$$R(2-3) = 163.57 - 0.427t, \quad r^2 = 0.914;$$

$$R(2-4) = 213.14 - 0.22t, \quad r^2 = 0.786;$$

$$R(2-5) = 265.00 - 0.211t, \quad r^2 = 0.924;$$

$$R(2-6) = 283.04 - 0.114t, \quad r^2 = 0.648.$$

Зміна електричного опору між окремими електродними парами зумовлена процесами міграції і дифузії. Під впливом дифузії відбувається перенесення йонів натрію і хлору. Додатково йони хлору переносяться шляхом міграції під впливом різниці електричних потенціалів між електродами 2–8. Основний вплив на зміну електричного опору чинить перенесення йонів хлору. Аналіз коефіцієнтів рівнянь  $R-t$  дозволяє говорити, що швидкість зміни опору зменшується від електродної пари 2–3 до 2–6 (від 0.427 до 0.114 Ом/хв). Таку закономірність слід очікувати, адже електрод 3 знаходиться на найменшій, а 6 — на найбільшій відстані від електроду 2.

Зміна у часі електричного опору системи желатин—вода після введення 5 % ваг. розчину натрієвої солі фторурацилу (електрод 8 заряджений позитивно) описується такими рівняннями:

$$R(2-3) = -0.338t + 89.29, \quad r^2 = 0.853;$$

$$R(2-4) = -0.455t + 130.00, \quad r^2 = 0.946;$$

$$R(2-5) = -0.555t + 166.71, \quad r^2 = 0.843;$$

$$R(2-6) = -0.536t + 179.57, \quad r^2 = 0.790.$$

Зміна електричного опору зумовлена перенесенням катіонів натрію та аніонів фторурацилу під впливом градієнта концентрації і аніонів фторурацила — під впливом градієнта електричного потенціала.

Зміна у часі електричного опору системи желатин—вода після введення 5 % мас. розчину натрієвої солі фторурацилу (електрод 8 заряджений негативно) описується такими рівняннями:

$$R(2-3) = -0.364t + 84.267, \quad r^2 = 0.946;$$

$$R(2-4) = -0.288t + 100.27, \quad r^2 = 0.623;$$

$$R(2-5) = -0.579t + 155.07, \quad r^2 = 0.899;$$

$$R(2-6) = -0.684t + 172.73, \quad r^2 = 0.822.$$

Зміна електричного опору зумовлена перенесенням катіонів натрію і аніонів фторурацилу під впливом градієнта концентрації та катіонів натрію — під впливом градієнта електричного потенціалу.

Отримані результати, що характеризують транспорт йонів у електричному полі, можна використати для прогнозу перенесення активних форм лікарських препаратів у організмах.

Досліджено зміну електричного опору і питомої електропровідності системи желатин—вода після одноразового введення 1 %-го розчину натрій хлориду біля електроду 2. Оскільки електрод 8 мав негативний заряд, то зміна електропровідності зумовлена міграцією та дифузиею йонів натрію. Значення електропровідності системи желатин—вода через 15 і 120 хв після введення розчину натрій хлориду подано у табл. 1.

Зменшення електропровідності системи у ряді електродів 2–3 — 2–7 є природним. Збільшення часу міграції та дифузії йонів з 15 до 120 хв супроводжується симбатною зміною електропровідності системи.

Т а б л и ц я 1

Значення електропровідності (в  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) системи желатин—вода через 15 ( $\kappa(15)$ ) та 120 ( $\kappa(120)$ ) хв після одноразового введення 1 %-го розчину натрій хлориду біля електроду 2

Електроди	$\kappa(15)\cdot 10^3$	$\kappa(120)\cdot 10^3$
2–3	0.670	0.841
2–4	0.617	0.703
2–5	0.584	0.622
2–6	0.504	0.532
2–7	0.463	0.532

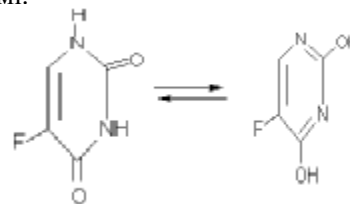
Т а б л и ц я 2

Значення електропровідності (в  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) системи желатин—вода через 15 ( $\kappa(15)$ ) та 120 ( $\kappa(120)$ ) хв після введення 5 %-го розчину натрієвої солі фторурацилу біля електроду 2

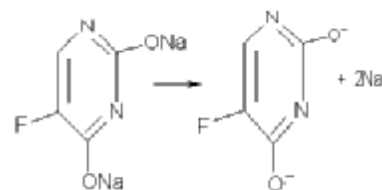
Електроди	Електрод 2 заряджено (-)		Електрод 2 заряджено (+)	
	$\kappa(15)\cdot 10^2$	$\kappa(120)\cdot 10^2$	$\kappa(15)\cdot 10^2$	$\kappa(120)\cdot 10^2$
2–3	0.1599	0.2325	0.1599	0.2325
2–4	0.1801	0.2251	0.1476	0.2119
2–5	0.1440	0.1963	0.1459	0.1963
2–6	0.1296	0.1890	0.1417	0.1814
2–7	0.1366	0.1890	0.1417	0.1744

Досліджено зміну електричного опору ( $R$ ) і питомої електропровідності ( $\kappa$ ) системи після введення 5 %-го розчину натрієвої солі фторурацилу біля електроду 2 по 1 мл з інтервалом 15 хв. Досліди проведено при різній полярності електродів; у першому досліді електрод 2 заряджено позитивно, а в другому — негативно (табл. 2).

Для пояснення зміни електропровідності системи желатин—вода під впливом міграції і дифузії йонів натрієвої солі фторурацилу ми приймали до уваги, що фторурацил може існувати у транс-формі:



Натрієва сіль транс-форми фторурацила дисоціює за такою схемою:



Отже, у результаті дисоціації одного моля натрієвої солі транс-форми фторурацилу утворюється один моль негативно зарядженого аніона та два моля катіонів натрію. Якщо електрод 8 заряджено позитивно, то зміна електропровідності системи зумовлена дифузиею йонів натрію і міграцією та дифузиею аніона фторурацилу. Якщо ж електрод 8 заряджено негативно, то зміна електропровідності системи зумовлена дифузиею аніона фторурацилу і міграцією та дифузиею йонів натрію.

Для інтерпретації явищ перенесення заряджених частинок у досліджуваній системі доцільно уявити, що вона складається із двох підсистем, які локалізовані між електродами 2–3 і 4–7. Простір між електродами 3–4 відіграє роль мембрани. Біля електроду 2 перед початком досліді вводили розчин натрієвої солі фторурацилу. Цим самим створювали різницю хімічних потенціалів йонів  $\Delta\mu_i$  між зонами 2–3 і 4–7. Різниця електричних потенціалів  $\Delta\phi$  між вказаними зонами встановлювалася за допомогою випрямляча ВС-25. Вказані термодинамічні сили призводять до виникнення потоків заряджених частинок  $I$  і маси  $J$ . Відношення цих потоків описує явище електроосмосу [1, 5, 6] за умови, що різниця тисків між підсистемами

дорівнює нулю:

$$(J/I)_{\Delta P=0} = L_{JI}/L_{II},$$

де  $L_{JI}$  і  $L_{II}$  — коефіцієнти лінійних залежностей між термодинамічними потоками і силами. Коефіцієнт  $L_{II}$  обернено пропорційний електричному опору системи.

Для оцінки впливу концентрації натрієвої солі фторурацилу на електричний опір між електродами приготовлено дві модельні системи желатин—вода, які містять різну кількість фторурацилу. Для першої системи концентрація фторурацилу  $C(1)$  дорівнює 0.0013518 моль/л, а для другої —  $C(2) = 0.0053257$  моль/л. Залежності електричного опору  $R$  досліджуваної системи від концентрації фторурацилу  $C_M$  для різних пар електродів описуються рівняннями:

$$2-3: R = 295.31 - 11324C_M, r^2=1; \quad (6)$$

$$2-4: R = 257.63 - 10021C_M, r^2=1; \quad (7)$$

$$2-5: R = 208.16 - 6039.4C_M, r^2=1; \quad (8)$$

$$2-6: R = 169.18 - 6794.0C_M, r^2=1, \quad (9)$$

$$2-7: R = 103.40 - 2516.4C_M, r^2=1. \quad (10)$$

Рівняння (6)—(10) використані для оцінювання зміни концентрації внаслідок міграції і дифузії йонів натрієвої солі фторурацилу, зокрема, у вигляді:

$$2-3: C_M = (295.31 - R)/11324, \quad (11)$$

$$2-4: C_M = (257.63 - R)/10021, \quad (12)$$

$$2-5: C_M = (208.16 - R)/6039.4, \quad (13)$$

$$2-6: C_M = (169.18 - R)/6794.0, \quad (14)$$

$$2-7: C_M = (103.40 - R)/2516.4. \quad (15)$$

Отримані вище рівняння, зокрема (12), і результати вимірювання опору системи після введення фторурацилу використані для оцінювання зміни концентрації аніона фторурацилу між електродами 2–4. У цих дослідках 5 %-й розчин фторурацилу вводили між першим і другим електродом дозами 1 мл з інтервалом часу 15 хв; електрод 8 заряджено позитивно і між електродами 2–7 переноситься йон фторурацилу. Вимірювання електричного опору проводили протягом 120 хв. Результати вимірювань опору і значення концентрації подано у табл. 3.

Подібним чином можна прогнозувати зміну

Т а б л и ц я 3

Значення електричного опору  $R$  та концентрації  $C_M$  між електродами 2–4 через певні проміжки часу  $t$  після введення 5 %-го розчину фторурацилу

$t$ , хв	$R \cdot 10^{-2}$ , Ом	$C_M$ , моль/л	$t$ , хв	$R \cdot 10^{-2}$ , Ом	$C_M$ , моль/л
15	1.37	0.0120377	75	1.29	0.0128360
30	1.37	0.0120377	90	1.28	0.0129358
45	1.30	0.0127362	105	1.25	0.0132352
60	1.29	0.0128360	120	1.25	0.0132352

концентрації фторурацилу між іншими електродами.

Отже, визначено деякі параметри водного розчину натрієвої солі фторурацилу і особливості транспорту йонів фторурацилу за наявності градієнтів електричного і хімічного потенціалів.

**РЕЗЮМЕ.** Представлены результаты исследования переноса ионов натриевой соли фторурацила в системе желатин—вода под влиянием градиентов электрического потенциала и концентрации. Определены некоторые параметры водного раствора натриевой соли фторурацила. Получены уравнения для прогноза изменения концентрации фрагментов натриевой соли фторурацила в исследуемой среде.

**SUMMARY.** Results of investigation of fluorideuratsil sodium salt particles in system gelatin—water under the influence of gradient of electrical potential and concentration are given. Some parameters of water solution of fluorideuratsil sodium salt are defined. Equations for prognosis of change of concentration of fluorideuratsil sodium salt particles in investigated surrounding are obtained.

- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. -М.: Мир, 1967.
- Захаров Э.М. // Журн. физ. химии. -1972. -**XLVI**, № 11. -С. 2829—2833.
- Краткая химическая энциклопедия. -М.: Сов. энциклопедия, 1963.
- Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
- de Groot С.Р. Термодинамика необратимых процессов. -М.: ГИТТЛ, 1956.
- Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. -М.: Мир, 2002.