

Рис. 3. Релиз атенолола из фазы МКЦ в фосфатный буфер

Концентрации в фазе МКЦ рассчитывали по разности концентраций исходных и равновесных растворов с использованием УФ спектроскопии при длине 282 нм.

Учитывая все вышесказанное, был проведен ряд опытов, на основании которых была получена кривая сорбции, которая имеет вид изотермы Лэнгмюра (рис.2) и описывается уравнением локализованной стехиометрической сорбции

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{KK_0} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{K_0},$$

где \bar{C} – концентрация атенолола в фазе МКЦ (ммоль/г), C – равновесная концентрация атенолола (ммоль/г), K – константа сорбционно-го равновесия, K_0 – константа предельной сорбционной емкости.

При изучении динамики высвобождения атенолола из фазы МКЦ в модельный раствор (0,1 н. фосфатный буфер рН 7,4) установлено, что высвобождение происходит на 60 % в течение 1 часа (рис.3).

Полученные данные открывают перспективу создания новой лекарственной формы атенолола.

Литература

1. *Машиковский М. Д.* Лекарственные средства: В 2 т. Т. 2. Медицина, 1998.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОФАЗ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Бондаренко

Введение

В данной работе изучены возможности получения информации о неравновесных нанофазах с помощью нового, разрабатываемого с участием автора метода исследования – *потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии* (ПДЭИС) [1–3], на примере электрохимически формируемых в условиях подпотенциального осаждения (UPD) монослоев свинца на теллуре, а также продуктов

восстановления вольфрамат-ионов на поверхности Ni-электрода. Первую систему мы изучали совместно с кандидатом химических наук Н. П. Осиповичем, а вторую – с кандидатом химических наук Л. И. Степановой.

Суть метода электрохимической импедансной спектроскопии [1] состоит в анализе частотной зависимости отклика электрохимической системы на переменное электрическое воздействие малой амплитуды. В обычном варианте этот метод, из-за малой скорости получения спектров импеданса, не позволяет изучать неустойчивые структуры, а также процессы в нестационарных условиях (например, процессы пассивации, UPD, электрохимическое формирование и разрушение наноструктур). Разрабатываемый нами метод ПДЭИС использует быстрые алгоритмы зондирования и анализа электрохимического отклика в сочетании с разверткой по потенциалу. В одном сканировании потенциала наш метод дает зависимость действительной и мнимой части импеданса сразу от частоты тока и потенциала электрода. Кроме того, встроенная в виртуальный спектрометр программа анализа эквивалентных электрических схем (ЭЭС) позволяет получить из потенциодинамического спектра импеданса зависимости параметров элементов ЭЭС от потенциала. Анализ этих зависимостей дает больше информации о процессах, происходящих на границе раздела фаз, по сравнению с потенциодинамической вольтамперометрией.

Методика эксперимента

Для получения спектров ПДЭИС использовался компьютеризованный электрохимический комплекс [5], управление которым осуществлялось с помощью компьютерной программы виртуального спектрометра. Установка состоит из электрохимической ячейки, потенциостата ПИ-50-1 и компьютера с процессором Pentium III 450 МГц. Подача зондирующего воздействия компьютером осуществляется с помощью цифроаналогового преобразователя (ЦАП) платы DAS08Jr-AO (ComputerBoards), а регистрация отклика – с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) платы ADC100K 12-8 (спецприбор). В работе использовались растворы следующих составов: 1) $C_{HNO_3}=0,1M$, $C_{Pb(NO_3)_2}=0,001M$ (при исследовании процесса UPD); 2) $C_{Na_2SO_4}=0,4M$, $pH=9,2$; 3) $C_{Na_2SO_4}=0,4M$, $C_{Na_2WO_4}=0,001M$, $pH=9,2$ (при исследовании системы Ni-электрод – вольфрамат-ионы). Измерения производились в 3-электродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом (ЭТП-02) и хлорсеребряным электродом.

тродом сравнения. В качестве рабочего электрода использовались теллуrowый ($S_{\text{ПОВ}}=0,12\text{см}^2$) и никелевый ($S_{\text{ПОВ}}=0,04\text{см}^2$) электроды.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость емкости двойного электрического слоя теллуrowого электрода от потенциала, а также вольт-амперограммы, полученные одновременно с записью спектров ПДЭИС в процессе подпотенциального осаждения моноатомного слоя свинца на теллуре (рис. 1а), зависимость обратной величины константы Варбурга от потенциала, отображенная со знаком, соответствующим знаку тока, (рис. 1б), ЭЭС (рис. 1в,г), а также зависимость псевдоемкости двойного электрического слоя никелевого электрода от потенциала (рис. 1д). На рис. 1в представлена ЭЭС, которая наилучшим образом удовлетворяла экспериментальным данным в исследовании UPD Pb на Te. В этой модели через R_u , C_{dl} , R_{ct} и Z_w обозначены соответственно сопротивление раствора, емкость двойного электрического слоя, сопротивление стадии разряда-ионизации и диффузионный импеданс Варбурга.

Метод ПДЭИС дает возможность проследить за необычной динамикой изменения емкости при циклическом сканировании потенциала. Как видно из рис. 1а, емкость двойного слоя существенно увеличивается при формировании монослоя, а при анодном сканировании после дальнейшего увеличения уменьшается до исходных значений при потенциалах, соответствующих окислению монослоя. Зависимость обратной величины константы Варбурга от потенциала характеризуется экстремумами, которые коррелируют с пиками на вольтамперограмме, что подтверждает правильность выбора эквивалентной схемы.

На рис. 1д представлены зависимости псевдоемкости двойного электрического слоя никелевого электрода от потенциала в растворе, не содержащем вольфрамат-ионы, и в присутствии вольфрамат-ионов. Система моделировалась с помощью эквивалентной схемы, представленной на рис. 1г. В этом случае элементы R_1 и CPE моделируют соответственно сопротивление электролита и псевдоемкость (Q_{dl}) двойного электрического слоя, формируемого на электроде с неоднородной поверхностью. Элемент R_2 моделирует сопротивление стадии разряда-ионизации, C_2 – адсорбционную емкость, а элемент R_3 – сопротивление процесса адсорбции. Два последних элемента характеризуют процессы адсорбции промежуточного продукта реакции.

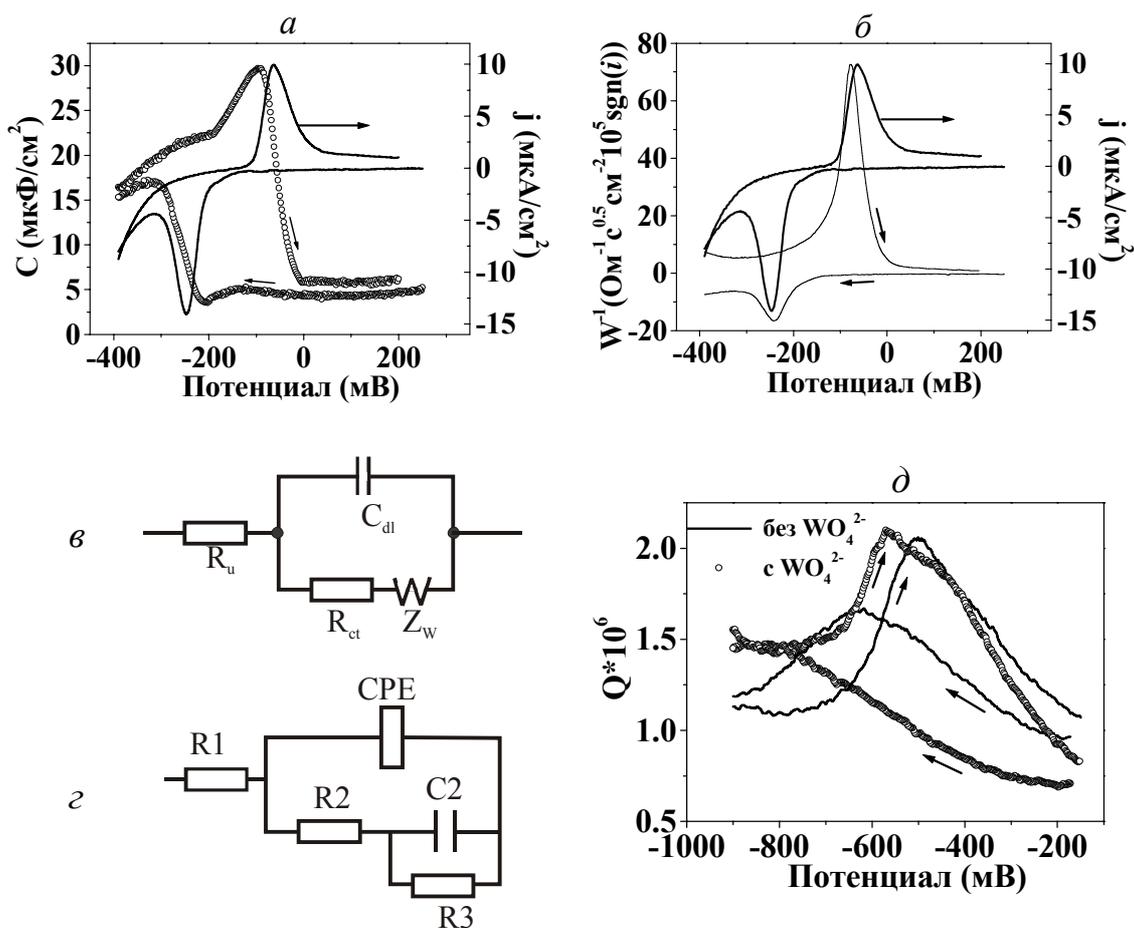


Рис. 1. Зависимости емкости двойного электрического слоя теллуривого электрода (а) и никелевого электрода (д) от потенциала электрода, зависимость обратной величины константы Варбурга от потенциала (б), а также эквивалентные электрические схемы (в,е) (см. текст). На рисунках а и б приведены также потенциодинамические вольтамперограммы (скорость развертки потенциала 2.35 мВ/с)

Как видно из рис. 1д, добавление вольфрамат-ионов существенно влияет на характер изменения параметра Q_{dl} в области потенциалов электрода от -0.6В до -0.9В при катодной развертке потенциала, что может быть связано с образованием на поверхности пленки из продуктов восстановления вольфрамат-ионов.

Выводы

Полученные результаты показывают перспективность использования ПДЭИС для изучения динамики процессов формирования и разрушения наночастиц в потенциодинамических условиях на примере изучения формирования монослоев свинца на теллуре, а также катализируемого никелем восстановления вольфрамат-ионов.

Литература

1. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* Разработка компьютеризованных электрохимических методов исследования ультрадисперсных веществ и тонких пленок. // Выбр. науч. працы БДУ. Т. 5. М., 2001. С. 139–154.
2. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* Fast electrochemical impedance spectroscopy for nanochemistry and nanophysics // Physics, chemistry and application of nanostructures. World Scientific. 2001. P. 308–312.
3. *Ragoisha G. A. and Bondarenko A. S.* Fast time-domain EIS for the non-stationary systems. 5th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy. Marilleva Italy. June, 17–22. 2001. P. 65.
4. *MacDonald J. R.* Impedance Spectroscopy. N. Y. John Wiley & Sons. 1987.
5. *Ragoisha G. A.* Компьютеризованный электрохимический комплекс на осн. п-та ПИ-50-1 // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 3. С. 8–17 // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2000. № 3. С. 8–17.

ИЗУЧЕНИЕ РЕЛИЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ФАЗЫ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А. Е. Варец

Основным способом оптимизации действия является иммобилизация лекарственных веществ (ЛВ) на полимерных носителях. Иммобилизация позволяет непосредственно воздействовать на орган-мишень, пролонгировать действие ЛВ, а тем самым снизить дозировки, частоту применения, что в свою очередь снижает побочное воздействие препарата на организм, его токсические проявления.

Из полимеров наиболее пригодными для иммобилизации являются производные полисахаридов (целлюлоза, хитин, декстран и др.), молекулы которых не содержат в своем составе структурных единиц, обуславливающих нежелательное действие на организм, и способны к полной биodeградации.

Особое значение приобретает вопрос активации полисахаридов путем введения в их состав функциональных групп, способных связывать ЛВ. В этом отношении исключительный интерес представляет монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ), получаемая окислением первичных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы оксидом азота (IV) до карбоксильных. МКЦ содержит в своем составе сорбционные центры различной химической природы и способна к формированию с молекулами ЛВ сорбционных контактов посредством ионообменных, ван-дер-ваальсовских, гидрофобных и других взаимодействий. Преобладание тех или иных контактов может оказать решающее влияние на кинетику высвобождения (релиза) ЛВ из фазы МКЦ, создание его оптималь-