

УДК 666.913.2

DOI 10.29039/2413-1725-2025-11-4-280-287

ВЛИЯНИЕ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ГИПСА

Гришковец В. И.¹, Мойсишена О. А.¹, Яковишин Л. А.², Корж Е. Н.²

¹Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Россия

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия
E-mail: vladgri56@yandex.ru

Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия иминодиуксусной кислоты и ее моно- и динатриевых солей на процесс отверждения гипса. Проведено сравнение активности этих соединений с натриевыми солями этилендиаминтетрауксусной кислоты и тризамещенным цитратом натрия. Показано, что ретардантное действие иминодиуксусной кислоты и ее моно- и динатриевых солей практически одинаково, и эти соединения более активны, чем динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), но несколько менее активны в сравнении с тризамещенным цитратом натрия. Оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов иминодиуксусной кислоты и ее натриевых солей составляет 0,01–0,05 моль/л (0,13–0,66 % для незамененной кислоты) без потери механической прочности отливок.

Ключевые слова: вяжущие материалы, гипс, иминодиуксусная кислота, натриевые соли иминодиуксусной кислоты, трилон Б, цитрат натрия.

ВВЕДЕНИЕ

Иминодиуксусная кислота (IDA) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ – небольшая органическая молекула из класса аминокислот с двумя карбоксильными группами. IDA важна как хелатообразователь и промежуточное соединение в химической промышленности. Она является ключевым промежуточным продуктом для синтеза нитрилтриуксусной кислоты (NTA) и этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA). Металлохелаты на основе IDA (например, Fe–IDA, Zn–IDA) применяются как удобрения для растений. IDA используется для получения смол с иминоацетатными группами, которые эффективно связывают ионы переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и другие). Такие смолы применяются для очистки сточных вод, извлечения и концентрирования ценных металлов [1]. В аналитической химии IDA входит в состав реагентов для определения содержания металлов (например, фотометрическим методом после комплексообразования), может служить компонентом буферных растворов [2]. В биотехнологии производные IDA применяются в аффинной хроматографии, так как иминоуксусные группы прочно удерживают металлы (например, Ni^{2+}), на которых фиксируют белки с

гистидиновыми «хвостами» (His-tag). В медицине IDA используется при создании контрастных агентов (например, в МРТ на основе Gd^{3+} -комплексов) [3].

В литературе [4] опубликовано исследование влияния IDA на время схватывания и прочность цементной пасты/раствора. Авторы статьи показали, что IDA замедляет (ретардирует) схватывание. Продление времени начала схватывания отмечено до ~10 часов при определённых дозах. При содержании IDA > ~1,25 % наблюдается уменьшение образования главной гидратной фазы, что отражается на снижении прочности. Прочность в образцах с IDA в целом ниже контрольной, а оптимальная малая добавка (~0,05 %) давала относительно хорошие показатели.

Однако в литературе не обнаружено публикаций по влиянию IDA на отверждение гипса или на формирование кристаллов гипса. Поэтому целью настоящего исследования явилось изучение концентрационной зависимости ингибирующего действия IDA и ее моно- и динатриевых солей на процесс отверждения гипса и сравнение активности этих солей с ранее изученными нами в этом отношении натриевыми солями EDTA [5] и тризамещенным цитратом натрия [6].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовались вещества: строительный гипс марки Г5, IDA (ч.), трилон Б (динатриевая соль EDTA) (ч.д.а.), натрий лимоннокислый тризамещенный (ч.д.а.). Моно- и динатриевые соли IDA получены путем добавления к водному раствору IDA одного или двух эквивалентных количеств гидроксида натрия, соответственно.

В ходе работы использовали исходные 0,1 М водные растворы IDA и ее натриевых солей. Путем последовательного разбавления дистиллированной водой были получены растворы следующих концентраций: 0,05; 0,025; 0,0125; 0,0062 и 0,0031 моль/л.

Для получения отвержденных гипсовых образцов брали навески гипса по 2,0 г, к которым добавляли по 1,3 мл исследуемых растворов каждой из солей в разных концентрациях. Смесь интенсивно перемешивали в ступке с помощью пестика в течение 10 с. Получившуюся гипсовую массу переносили на подложку и фиксировали время начала и окончания отверждения образца. Момент помутнения глянцевої поверхности гипсовой смеси отмечали как начало процесса отверждения. Время окончательного отверждения определялось в момент, когда образец при надавливании и легком ударе стеклянной палочкой перестает деформироваться и издает характерный «стеклянный» звук.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение ингибирующего действия IDA и ее натриевых солей проводилось по нашей методике, заключающейся в быстром замешивании гипса с водой или растворами исследуемого модификатора с убывающей концентрацией (в весовой пропорции гипс/раствор – 1/0,65). Время начала процесса схватывания определялось по исчезновению глянцевого блеска исходной гипсовой массы, а

время окончания отверждения как момент потери пластичности при механическом воздействии.

Исследовался диапазон концентраций водных растворов IDA и её натриевых солей от 0,1 до 0,0031 моль/л. В том же диапазоне концентраций для сравнения ингибирующего действия одновременно тестировались и растворы динатриевой соли EDTA и тризамещенного цитрата натрия. Концентрации исследованных растворов уменьшались с шагом 1/2, что позволяло достаточно уверенно проследить зависимость ингибирующего действия от концентрации ингибитора. Нижний предел концентрации растворов (0,0031 моль/л) определялся по практическому исчезновению эффекта ингибирования. Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2 и на рисунках 1, 2.

Таблица 1

Ингибирующее действие растворов IDA и её натриевых солей на начало отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	IDA (мин)	Na-IDA (мин)	Na ₂ -IDA (мин)	Na ₂ - EDTA (мин)	Цитрат натрия (мин)
0,1000	60	54	53	40	65
0,0500	50	45	47	30	70
0,0250	26	31	36	15	80
0,0125	18	25	23	10	60
0,0063	24	20	18	8	50
0,0031	20	15	11	7	40

Примечание: время начала отверждения гипса в дистиллированной воде – 7 мин.

Таблица 2

Ингибирующее действие растворов IDA и её натриевых солей на окончание отверждения гипса

Концентрация C (моль/л)	IDA (мин)	Na-IDA (мин)	Na ₂ -IDA (мин)	Na ₂ - EDTA (мин)	Цитрат натрия (мин)
0,1000	130	120	130	90	150
0,0500	130	110	110	150	200
0,0250	110	100	100	60	180
0,0125	100	90	90	35	150
0,0063	60	75	70	30	75
0,0031	60	60	60	15	60

Примечание: время окончания отверждения гипса в дистиллированной воде – 15 мин.

Анализ полученных результатов показывает, что IDA и ее натриевые соли обладают выраженным ингибирующим эффектом в процессе отверждения гипса. При этом стоит отметить, что ингибирующее действие как самой IDA, так и ее

натриевых солей практически одинаково, тогда как для ранее изученных нами натриевых солей EDTA наблюдались достаточно сильные различия в ингибирующем действии солей различной степени замещения [5].

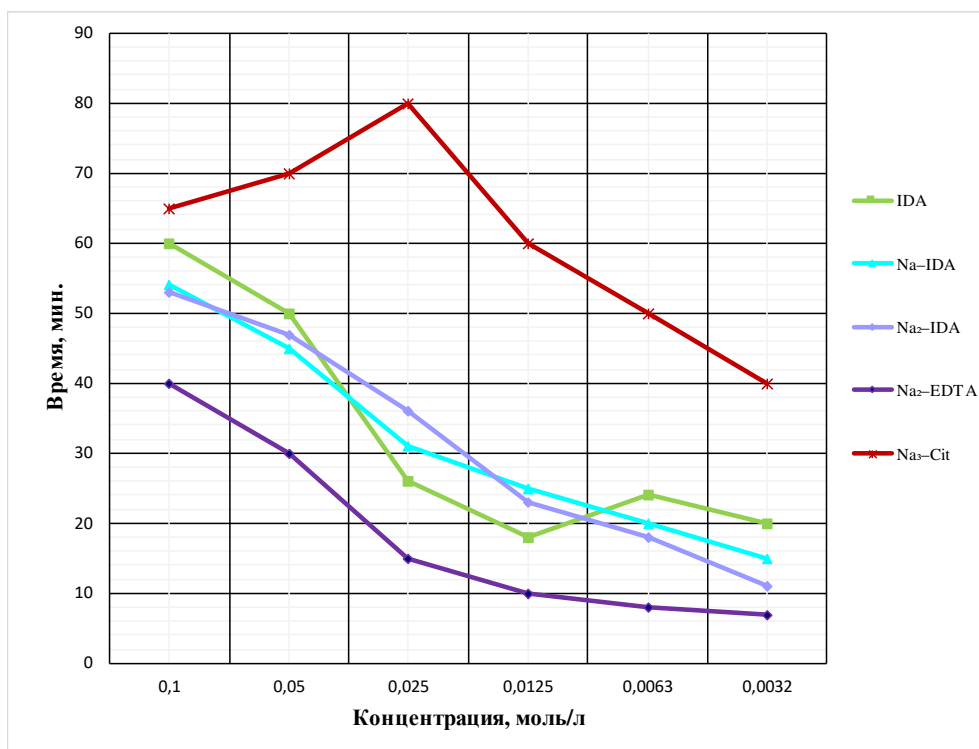


Рис. 1. Влияние IDA и её натриевых солей на время начала отверждения гипса.

IDA и её натриевые соли как ретарданты оказались более активны, чем самая активная динатриевая соль EDTA (трилон Б), но менее активны (особенно в низких концентрациях), чем тризамещенный цитрат натрия. Анализируя данные таблиц 1 и 2 можно заключить, что рабочим диапазоном концентраций IDA и её солей следует считать диапазон примерно от 0,01 до 0,05 моль/л (0,13–0,66 % для IDA) в зависимости от желаемого времени начала или окончания процесса отверждения. Для концентраций выше 0,05 моль/л как и для других ранее изученных нами ретардантов отмечено снижение механической прочности образцов.

Анализ графических зависимостей времени начала и особенно окончания процесса отверждения гипса в присутствии исследованных ретардантов позволяет выявить одну интересную закономерность – для динатриевой соли EDTA и особенно для тринатриевой соли лимонной кислоты при концентрациях выше 0,025–0,05 моль/л наблюдается не возрастание, а снижение активности, что, очевидно, связано с увеличением ионной силы вследствие возрастания концентрации ионов Na^+ (особенно для цитрата натрия). Но для моно- и динатриевых солей IDA такой закономерности не обнаружено, и кривые

показывают плавный рост активности вплоть до концентрации 0,1 моль/л. Этот факт может быть преимуществом при практическом использовании IDA и ее натриевых солей.

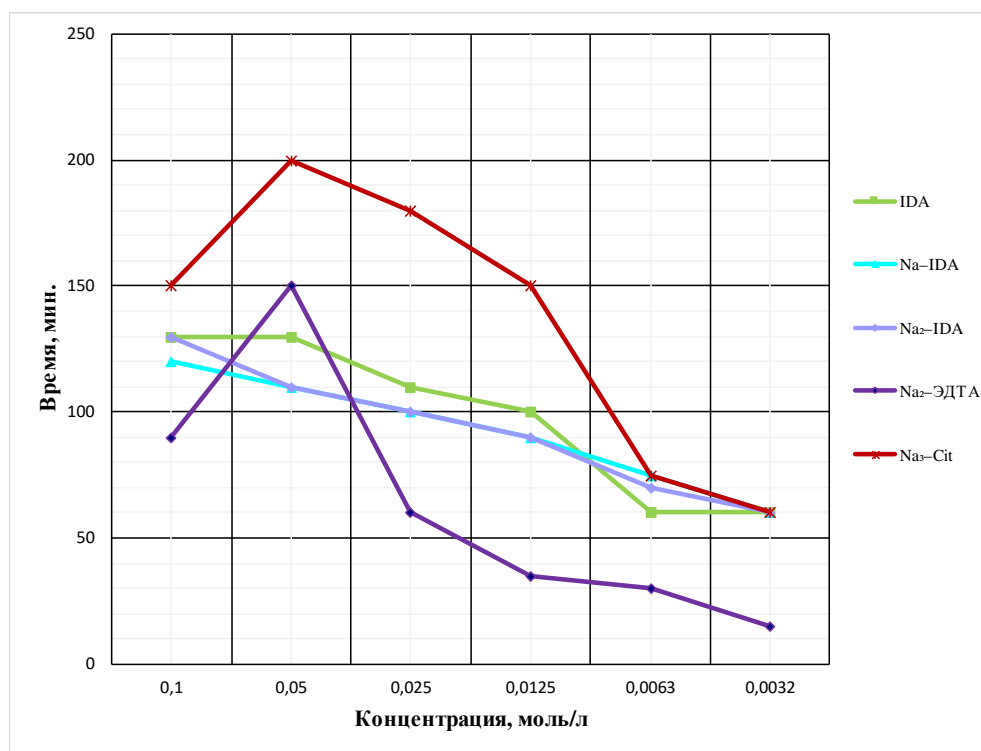


Рис. 2. Влияние IDA и её натриевых солей на время окончания отверждения гипса.

С точки зрения прояснения механизмов ингибирующего действия IDA и ее натриевых солей было интересно сопоставить значения констант устойчивости кальциевых комплексов IDA, EDTA и лимонной кислоты. Связывание ионов кальция в затворяющем растворе считается одним из факторов замедления зародышеобразования и роста кристаллов двуводного гипса вследствие снижения концентрации свободных ионов Ca^{2+} , что и определяет скорость (время) процесса отверждения. Однако сопоставление констант устойчивости кальциевых комплексов IDA ($\log K=3,41$ [7], $\log K \approx 2,6$ [8]) с аналогичными константами комплексов EDTA (для Ca-HEDTA^- $\log K=3,51$ [9], для Ca-EDTA^{2-} $\log K=10,57$ [9], $\log K=10,59$ [7]) и комплексов лимонной кислоты (для Ca-HCit $\log K=3,09$ [7], $\log K=3,29$ [9]; для Ca-Cit^- $\log K=3,17$ [7], $\log K=4,85$ [9]) обнаруживает скорее отрицательную корреляцию – в рассматриваемом ряду действие EDTA оказалось наименее эффективным, тогда как устойчивость кальциевых комплексов с EDTA выше устойчивости комплексов с IDA.

Как мы отмечали и ранее [5], становится очевидно, что механизм комплексообразования и связывания свободных ионов кальция в затворяющем растворе не является основным. С учетом детально проанализированных нами в [5] оригинальных работ [10, 11] становится понятным, что процессы сорбции модификаторов (EDTA или цитрата и их как натриевых, так и кальциевых солей) на поверхности растущих зародышевых кристаллов играют существенно большую и даже определяющую роль в процессе отверждения гипса. Более того, в работе [12] показано, что процессы сорбции происходят и на гранях кристаллов исходного полуводного сульфата кальция, что также должно вызывать замедляющее действие на процесс его перехода в водную фазу с последующим образованием зародышей новой фазы двуводного сульфата кальция и в итоге на весь процесс отверждения полуводного гипса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучена концентрационная зависимость ингибирующего действия водных растворов IDA и её натриевых солей на процесс отверждения гипса.
2. IDA и ее натриевые соли как ретарданты более активны, чем трилон Б, но менее активны (особенно в низких концентрациях), чем тризамещенный цитрат натрия.
3. Показано, что оптимальный диапазон концентраций рабочих растворов IDA и ее натриевых солей составляет 0,01–0,05 моль/л (0,13–0,66 % для незамещенной кислоты) без потери механической прочности отливок.

Список литературы

1. Razak M. R. Iminodiacetic acid modified kenaf fiber for waste water treatment / Razak M. R., Yusof N. A., Haron M. J. [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2018. – Vol. 112. – P. 754–760.
2. Bouaziz C. Photochemistry of the Fe(III)-iminodiacetic acid complex under UVA and UV/Vis irradiation: synthesis and characterization / Bouaziz C., Seraghi N., Sellam B. [et al.] // *Environ. Technol.* – 2024. – Vol. 45, № 20. – P. 4073–4088.
3. Markowicz-Piasecka M. Biocompatibility studies of gadolinium complexes with iminodiacetic acid derivatives / Markowicz-Piasecka M., Skupień A., Mikiciuk-Olasik E. [et al.] // *Biol. Trace Elem. Res.* – 2019. – Vol. 189, № 2. – P. 426–436.
4. Sharma P. Examine the effect of setting time and compressive strength of cement mortar paste using iminodiacetic acid / P. Sharma, N. Sharma, P. Singh [и др.] // *Materials Today: Proceedings.* – 2020. – Vol. 32, № 4. – P. 878–881.
5. Гришковец В. И. Влияние натриевых солей этилендиаминтетрауксусной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, В. М. Мельник, Л. А. Яковишин [и др.] // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия.* – 2024. – Т. 10 (76), № 3. – С. 315–322.
6. Гришковец В. И. Влияние солей лимонной кислоты на процесс отверждения гипса / В. И. Гришковец, Л. А. Яковишин, Е. Н. Корж // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия.* – 2016. – Т. 2 (68), № 3. – С. 83–89.
7. Справочник химика. Том 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы / Под ред. Б. П. Никольского. – М.–Л.: Химия, 1965. – 1005 с.
8. Anderegg G. Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications / G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2005 – Vol. 77, № 8. – P. 1445–1495.

9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – М.: Химия, 1971. – 456 с.
10. Chaudhari O. Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration: experimental and molecular modeling study / O. Chaudhari, J. J. Biernacki, S. Northrup / Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52, № 24. – P. 13719–13735.
11. Ziegenheim S. EDTA analogues – unconventional inhibitors of gypsum precipitation / S. Ziegenheim, A. Sztegura, M. Szabados [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1256. – P. 132491.
12. Xiao A. Simultaneous effect of Na₂EDTA on the phase transformation and morphology evolution during the transformation of gypsum into α -calcium sulfate hemihydrate / A. Xiao, C. Jia, X. Fang [et al.] // New J. Chem. – 2024. – Vol. 48. – P. 4473–4481.

EFFECT OF IMINODIACETIC ACID AND ITS SODIUM SALTS ON THE GYPSUM CURING PROCESS

Grishkovets V. I.¹, Moysishena O. A.¹, Yakovishin L. A.², Korzh E. N.²

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea Republic, Russia*

²*Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

E-mail: vladgri56@yandex.ru

The concentration dependence of the inhibitory effect of aqueous solutions of iminodiacetic acid (IDA) and its sodium salts on the setting process of gypsum was investigated. The study of the inhibitory action of IDA and its sodium salts was carried out using a procedure that involved rapid mixing of gypsum with either water or solutions of the tested modifier of decreasing concentration (in a weight ratio of gypsum/solution = 1/0.65). The onset of setting was determined by the disappearance of the glossy surface of the freshly prepared gypsum paste, while the end of setting was recorded as the moment when the material lost plasticity under pressure from a hard (metal or glass) object and produced a characteristic “glassy” sound upon tapping.

The molar concentration range of aqueous solutions of IDA and its sodium salts studied was from 0.1 M to 0.0031 M. Within the same concentration range, for comparative purposes, aqueous solutions of disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) and trisodium citrate were also tested for their inhibitory activity. The concentrations of the studied solutions were decreased stepwise by a factor of 2, which made it possible to reliably trace the dependence of the inhibitory effect on inhibitor concentration.

Analysis of the obtained results indicates that IDA and its sodium salts exhibit a pronounced inhibitory effect on the setting process of gypsum. It should be noted that the inhibitory actions of IDA itself and its sodium salts are practically identical, whereas, in our previous studies on sodium salts of EDTA, significant differences were observed between salts with different degrees of substitution.

IDA and its sodium salts, as retarders, were found to be more active than the most effective disodium salt of EDTA (trilon B), but less active (particularly at low concentrations) than trisodium citrate. The working concentration range of IDA and its salts may be considered to be approximately 0.01–0.05 M, depending on the desired

setting time. At concentrations above 0.05 M, as with other retarders previously studied by us, a reduction in the mechanical strength of the hardened samples was observed.

Keywords: binder materials, gypsum, iminodiacetic acid, sodium salts of iminodiacetic acid, trilon B, sodium citrate.

References

1. Razak M. R., Yusof N. A., Haron M. J., Ibrahim N., Mohammad F., Kamaruzaman S., Al-Lohedan H. A., Iminodiacetic acid modified kenaf fiber for waste water treatment, *Int. J. Biol. Macromol.*, **112**, 754 (2018).
2. Bouaziz C., Seraghni N., Sellam B., Sangare S., Belaidi S., Debbache N., Sehili T., Photochemistry of the Fe(III)-iminodiacetic acid complex under UVA and UV/Vis irradiation: synthesis and characterization, *Environ. Technol.*, **45** (20), 4073 (2024).
3. Markowicz-Piasecka M., Skupień A., Mikiciuk-Olasik E., Sikora J., Biocompatibility studies of gadolinium complexes with iminodiacetic acid derivatives, *Biol. Trace Elem. Res.*, **189** (2), 426 (2019).
4. Sharma P., Sharma N., Singh P., Verma M., Parihar H. S., Examine the effect of setting time and compressive strength of cement mortar paste using iminodiacetic acid, *Materials Today: Proceedings*, **32** (4), 878 (2020).
5. Grishkovets V. I., Melnik V. M., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of ethylenediaminetetraacetic acid sodium salts to the process of gypsum curing, *Scientific Notes of Crimean V. I. Vernadsky Federal University. Biology. Chemistry*, **10** (3), 315 (2024). (in Russ.).
6. Grishkovets V. I., Yakovishin L. A., Korzh E. N., Effect of citric acid salts on the process of gypsum curing, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry*, **2** (3), 83 (2016). (in Russ.).
7. Nikolsky B. P., *Chemist's handbook. Vol. 3. Chemical equilibrium and kinetics, solution properties, electrode processes*, 1005 p. (Khimiya, Moscow, Leningrad, 1965). (in Russ.).
8. Anderegg G., Arnaud-Neu F., Delgado R., Felcman J., Popov K., Critical evaluation of stability constants of metal complexes of complexones for biomedical and environmental applications, *Pure Appl. Chem.*, **77** (8), 1445 (2005).
9. Lurye Yu. Yu., *Handbook of Analytical Chemistry*, 456 p. (Chemistry, Moscow, 1971). (in Russ.).
10. Chaudhari O., Biernacki J. J., Northrup S., Effect of carboxylic and hydroxycarboxylic acids on cement hydration: experimental and molecular modeling study, *Journal of Materials Science*, **52** (24), 13719 (2017).
11. Ziegenheim S., Sztęgura A., Szabados M., Kónya Z., Kukovecz Á., Pálinkó I., Sipos P., EDTA analogues – unconventional inhibitors of gypsum precipitation, *Journal of Molecular Structure*, **1256**, 132491 (2022).
12. Xiao A., Jia C., Fang X., Zhao J., Zhang H., Simultaneous effect of Na₂EDTA on the phase transformation and morphology evolution during the transformation of gypsum into α -calcium sulfate hemihydrate, *New J. Chem.*, **48**, 4473 (2024).