

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 3

Москва
2019

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

У78

Рецензент:

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII,
У78 № 3 (213). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 99 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

Содержание

ИНЖИНИРИНГ ЭНЕРГОРЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ИННОВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ЛОГИСТИКА РЕСУРСΟΣБЕРЕЖЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИННОВАТИКА, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И СЕРТИФИКАЦИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	
Бессонова К.А., Абрашов А. А., Григорян Н. С., Спиридонова А.А., Ваграмян Т.А.	
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ	7
Аверина Ю.М., Моисеева Н.А., Ветрова М.А.	
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ ПРИ ЕЁ АЭРАЦИИ	10
Пестрякова Е. А., Давидханова М.Г.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ ПОИЗВОДСТВЕ БЕНЗИНА	13
Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Моисеева Н.А., Чумакова А.А.	
ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ	16
Пестрякова Е. А., Комарова С.Г.	
БЕРЕЖЛИВОЕ ПРОИЗВОДСТВО И КОНТРОЛИНГ: ПЕРСПЕКТИВЫ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	19
Спиридонова А.А., Абрашов А. А., Григорян Н. С., Рахчеева Н.Д., Ваграмян Т.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ	22
Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Рыбина Е.О. Чумакова А.А.	
МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ	25
Пестрякова Е. А., Петракова А. Ю., Комарова С.Г.	
БЕРЕЖЛИВОЕ ПРОИЗВОДСТВО. ПЕРВЫЕ ШАГИ К ВНЕДРЕНИЮ	28
Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Каплан М.А., Смирнов М.А., Севостьянов М.А.	
СФЕРИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ	31
Аверина Ю.М., Наумкина В.А., Зуева Е.Р.	
УПРАВЛЕНИЕ РИСКАМИ ПАО «КАМАЗ»	34
Пестрякова Е. А., Петракова А. Ю., Комарова С.Г.	
СИСТЕМА ХАССП – АНАЛИЗ РИСКОВ И КРИТИЧЕСКИЕ КОНТРОЛЬНЫЕ ТОЧКИ	37

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ

Коваль Е.М., Фролов А.С., Орлов М.А., Захаров Н.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д.,
Матвеев В.В.

**ВЛИЯНИЕ АЛЬГИНАТА КАЛИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА ИЗ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_N\text{-H}_2\text{O}$ 41**

Ульянова Ю.В., Ермоленко Ю.В., Карманова Р.А., Гридина Н.Н., Максименко О.О.,
Гельперина С.Э.

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОФЛЮИДНОГО ПРОЦЕССА НА
ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ 44**

Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Балабанова О.А., Душик В.В., Рыбкина Т.В.

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ
СПЛАВОМ Cr-W-P 47**

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ 50**

Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Коваль Е.М.,
Захарова Т.В.

БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НАТИВНЫХ ОБЪЕКТОВ 53

Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ОТ pH СИСТЕМЫ ДЛЯ
ДИСПЕРСИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ Н-АЛКАНОВ $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ И $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ 56**

Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СТРОНЦИЯ(II) И
БАРИЯ(II) СООСАЖДЕНИЕМ ДЛЯ ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ..... 59**

Алексеев А.-М.В., Василькова О.В., Колмогорцева В.В., Мышакин М.Д., Шарипов М.Ю.

СИНТЕЗ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ..... 62

Шабанова Н.А., Белова И.А., Попов К.И.

**БИНАРНЫЕ СМЕСИ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ВОДОРАСТВОРИМОГО
ПОЛИАКРИЛАМИДА: МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА..... 65**

Ожогина А.Н., Соловьев С. Н.

**СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА НИКЕЛЯ (II) В ВОДНОМ
РАСТВОРЕ..... 68**

Полякова А.С., Панченко П.А., Фёдоров Ю.В., Фёдорова О.А.

**ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНОЗАВИСИМОГО РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В
КРАУНСОДЕРЖАЩЕЙ БИСХРОМОФОРНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ 4-
МЕТОКСИ- И 3,4-ДИМЕТОКСИСТИРИЛ-1,8-НАФТАЛИМИДА 71**

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Плешкова Н.В., Щербаков В.В.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРЕДЕЛЬНАЯ
ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА..... 74**

Магжанов Р.Х., Яровая О.В., Чжо Зин Хтве

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОЙ СОЛИ НА РАЗМЕР
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ..... 77**

Ожогина А.Н., Соловьев С. Н.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА СУРЬМЫ
(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ..... 80**

Сапронова Е.А., Шапошникова Л.И., Киенская К.И.

ОЦЕНКА АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ НАТУРАЛЬНОГО ДЕЗОДОРАНТА..... 83

Доронин Я.И., Стародуб А.Н., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ КАДМИЯ И БАРИЯ В
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ..... 86**

Донина М. В., Яремчук М. С., Яровая О. В., Аунг Ко Зо, Ньян Линн Наинг

**СИНТЕЗ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДИОКСИДА
МАРГАНЦА И ИХ ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 89**

Гороховская Э.А., Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ УДЕЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... 92**

Ньян Хтет Лин, Донина М. В., Яровая О. В, Антонова А. Ю., Хейн Мьят Лвин

**ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ
МЕМБРАН С НАНЕСЁННЫМ СЛОЕМ НАНОЧАСТИЦ MnO_2 95**

**ИНЖИНИРИНГ
ЭНЕРГОРЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩИХ
ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И
ИННОВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ЛОГИСТИКА
РЕСУРСΟΣБЕРЕЖЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ
ИННОВАТИКА, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И
СЕРТИФИКАЦИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

УДК 620.197.3

Бессонова К.А., Абрашов А. А., Григорян Н. С., Спиридонова А.А., Ваграмян Т.А.

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Бессонова Кристина Алексеевна, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Спиридонова Анастасия Анатольевна, студент 1 курса магистратуры факультета инженерной химии;

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Исследована возможность гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМгб в растворе, содержащем стеариновую кислоту (СК) 0,01М, диметилсульфоксид (ДМСО) и воду в соотношении 7:1.

Установлено, что покрытие, сформированное в данном растворе, характеризуется углом смачивания водой $\theta_c=151^\circ$. Защитная способность (ЗС) покрытий, определенная экспресс-методом капли, как время до появления продуктов коррозии под каплей реактива Акимова, составляет 125 с.

Проведены коррозионные испытания по стандарту ASTM B117 в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМгб с гидрофобизированной в разработанном растворе поверхностью. Испытания показали, что разработанное покрытие выдерживает 140 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный алюминиевый сплав начинает корродировать через 24 ч.

Ключевые слова: защита от коррозии, подготовка поверхности, алюминий, гидрофобизация, стеариновая кислота, краевой угол смачивания.

PROTECTING ALUMINUM VIA SURFACE HYDROPHOBIZATION WITH STEARIC ACID

Bessonova K.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Spiridonova A.A., Vagramyan T.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A solution for hydrophobization of aluminum alloy 5556 in a solution containing dimethyl sulfoxide and water in a ration of 7:1 and also stearic acid in the amount of 0.01 mol/L was developed.

It was determined that the newly-formed coating in this solution is characterized by a contact angle of $\theta_c=151^\circ$. The protective ability of coatings determined by the drop method as the time until the appearance of corrosion product under the drop of Akimov solution amounts to 125 s.

Corrosion tests of AA 5556 specimens with hydrophobized surface were conducted (ASTM B117) in a salt fog chamber in the developed solution. The tests have shown that the developed coating withstands 140 h in salt fog conditions (5% NaCl) until the appearance of corrosion hotbeds on the base, while the unprocessed specimen of aluminium alloy started corroding after 24 h.

Keywords: corrosion protection, surface treatment, aluminum, hydrofibration, stearic acid, wetting angle.

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта: в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. По масштабам применения алюминий и его сплавы занимают второе место после стали и чугуна.

Благодаря наличию тонкой естественной оксидной пленки поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива к коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной

промышленной атмосфере или в морской воде.

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на поверхности металлов сплошных супергидрофобных самоочищающихся пленок [1-3].

Супергидрофобными в литературе называют поверхности, на которых краевой угол смачивания превышает 150° , а водяная капля скатывается при наклоне поверхности не более, чем на 10° [3,4]

Явление супергидрофобности (СГФ), которое известно как “эффект лотоса”, широко распространено в живой природе на растительных поверхностях и телах насекомых.

Вода, попадающая на поверхность листьев, собирается в шарикообразные капли. При стекании с листа эти капли захватывают с собой частицы пыли, тем самым очищая поверхность растения.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения защитных супергидрофобных покрытий на сплаве алюминия АМг6.

С учетом литературных сведений, результатов предварительных экспериментов и экологических требований в качестве базового раствора была выбрана композиция, содержащая диметилсульфоксид (ДМСО), стеариновую кислоту и воду.

Как правило, получение СГФ-поверхностей включает две стадии: первая стадия состоит в придании поверхности шероховатой структуры, а затем производится модифицирование этой поверхности с использованием соединений с низкой поверхностной энергией, содержащих длинные алкильные цепи.

Подготовку образцов к гидрофобизации производили следующим образом. Образцы алюминиевого сплава обезжиривались, затем подвергались травлению в щелочном растворе и

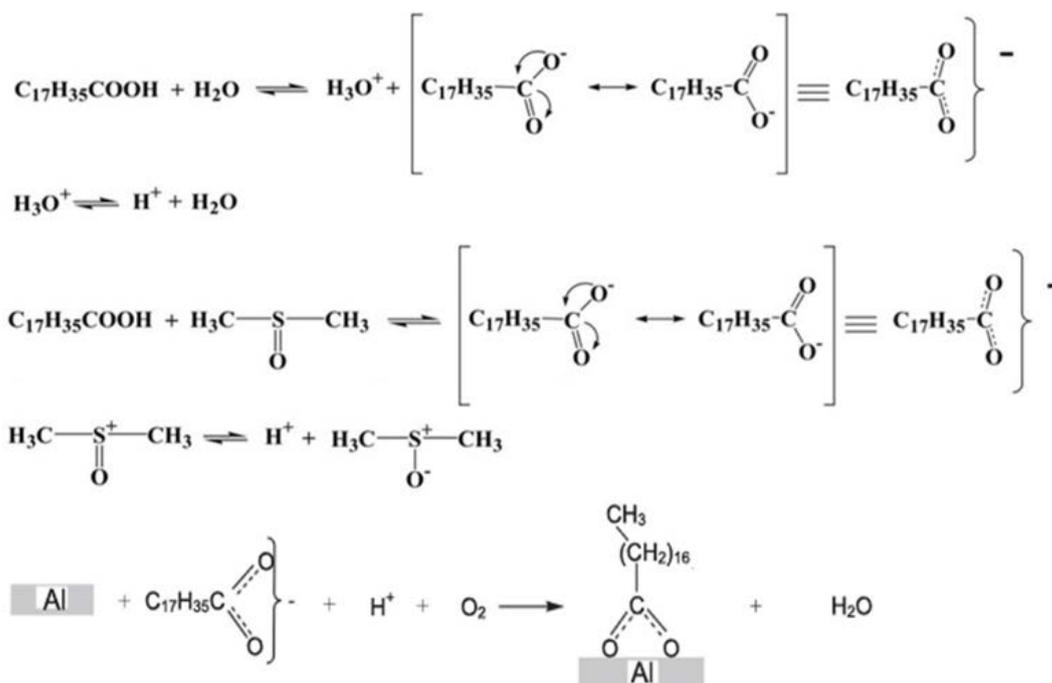
осветлению в растворе азотной кислоты. После этого алюминиевые образцы промывали и погружали в гидрофобизирующую композицию.

Установлено, что покрытие обладает максимальным краевым углом смачивания ($\theta_c=140-141^\circ$) и максимальной защитной способностью ($3C=110-125$ с) при отношении ДМСО/вода $6\div 7:1$.

Определено, что диапазон концентрации стеариновой кислоты 2-3 г/л является оптимальным, так как при данных условиях формируются покрытия с максимальным краевым углом смачивания и защитной способностью. Следует обратить внимание, что защитная способность естественной оксидной пленки на Al составляет 4 с.

Таким образом, гидрофобизация алюминиевого сплава позволяет увеличить краевой угол смачивания алюминиевой поверхности с 49 до 141° , а $3C$ с 4 до 125 с.

Можно предположить, что при образовании СГФ покрытий протекают следующие реакции:



Известно, что Al может окисляться на воздухе и во влажных условиях, в результате чего образуется тонкая естественная оксидная пленка на его поверхности. Для того, чтобы растворить оксидную пленку необходимо создать кислую среду. Стеариновая кислота не растворяется в воде, но хорошо растворяется в диметилсульфоксиде, что в присутствии воды может обеспечить достаточную кислотность для растворения оксида алюминия стеариновой кислотой с образованием прочного соединения.

Исследовано влияние продолжительности обработки и температуры рабочего раствора на защитные характеристики покрытий и установлено, что покрытия с наибольшим краевым углом смачивания $\theta_c=141^\circ$ и наибольшей защитной способностью (125 с) формируются за 10-15 мин процесса при температуре раствора $30-40^\circ C$.

С помощью спектроскопического эллипсометра установлено, что толщина покрытия осажденного из разработанного раствора составляет $270-300$ нм.

Исследовано влияние предварительных стадий подготовки поверхности сплава АМг6 на ее шероховатость.

Исходная поверхность сплава является относительно гладкой. После стадии травления поверхность сплава становится шероховатой с многочисленными микромасштабными полостями по всей площади образца. Стадия травления является основной стадией, в ходе которой формируется шероховатость поверхности.

Установлено, что стадия осветления снижает шероховатость поверхности, что в дальнейшем негативно отражается на защитных характеристиках гидрофобных покрытий.

Было решено, что для последующих исследований необходимо исключить данную стадию.

Т.о., за счет исключения стадии осветления удалось добиться максимальной шероховатости. В результате краевой угол смачивания такой поверхности повысился до 151° .

Параметром гидрофобного покрытия, определяющим его способность к самоочищению, является угол соскальзывания капли воды с его поверхности. При высоком значении угла скатывания капли будет затруднена самоочистка поверхности и снизится коррозионная стойкость покрытия. Установлено, что угол скатывания для формирующегося из разработанного раствора супергидрофобного покрытия составил 7° . Для сравнения угол скатывания для негидрофобизированной поверхности сплава превышает 100° .

Коррозионные испытания в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМг6 с гидрофобным покрытием показали, что супергидрофобное покрытие выдерживает 140 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный сплав начинает корродировать через 24 ч.

Было исследовано изменение краевого угла смачивания поверхности гидрофобизированных образцов в зависимости от продолжительности их пребывания в камере соляного тумана.

Установлено, что после экспозиции образцов с покрытием в камере соляного тумана в течение 80 ч поверхность еще сохраняет гидрофобные свойства, а после 110 ч происходит уменьшение краевого угла смачивания с 151° до 88° , что указывает на деградацию защитного покрытия.

Наряду с этим результаты коррозионных испытаний свидетельствуют о том, что, если покрытие теряет гидрофобные свойства (рис. 1), оно продолжает обеспечивать высокую защиту сплава от коррозии: появление первого очага коррозии основы на образце наблюдалось лишь через 140 ч испытаний.

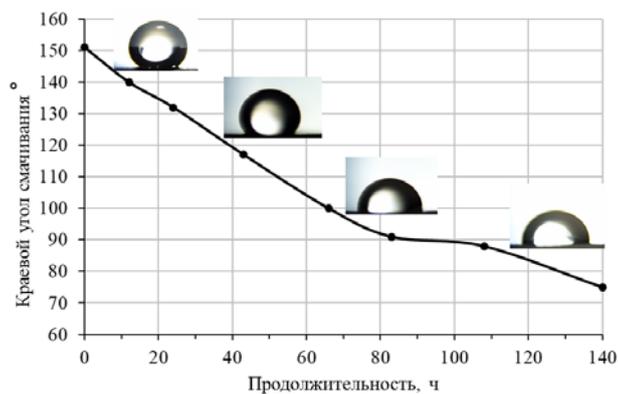


Рис. 1 Зависимость угла смачивания от продолжительности экспозиции образцов в камере соляного тумана

Таким образом, в результате проделанной работы предложен технологический процесс гидрофобизации поверхности алюминиевых сплавов, позволяющий повысить коррозионную стойкость поверхности и придать ей способность к самоочищению.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018»

Список литературы

1. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П. Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкоксисиланами для защиты от атмосферной коррозии. // ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. - 2018, - Т 92. - № 4. - С. 512–521.
2. Dongmian Zang, Ruiwen Zhu, Wen Zhang, Jie Wu, Xinquan Yu, Youfa Zhang Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance // Corrosion Science. - Vol. 83. - P. 86-93.
3. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. О гидрофобизации поверхности сплава АМг6 и защите его от атмосферной коррозии смесями высших карбоксилатов с триалкоксисиланами // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С. 24-30.
4. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А. Защита сплава Д16 от атмосферной коррозии тонкими слоями, образованными в водных растворах солей органических кислот и триалкоксисиланов // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 10. С. 16-22.

УДК 628.1

Аверина Ю.М., Моисеева Н.А., Ветрова М.А.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ ПРИ ЕЁ АЭРАЦИИ

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева, e-mail: averinajm@mail.ru

Моисеева Надежда Анатольевна – магистрант Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Ветрова Маргарита Александровна – магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190, Москва, Миусская пл., 9

В работе показано, что скорость процесса окисления ионов Fe^{2+} в воде при барботировании воздуха определяется скоростями двух параллельно протекающих процессов: гомогенного процесса окисления растворенным в воде кислородом и гетерогенного процесса окисления ионов Fe^{2+} на границе раздела фаз «вода-воздух». Установлена зависимость скорости гетерогенного и суммарного процессов окисления Fe^{2+} от удельной поверхности контакта фаз «вода-воздух».

Ключевые слова: вода, железо, аэрация, барботаж, скорость процесса окисления.

DEPENDENCE OF THE SPEED OF THE PROCESS OF IRON (II) IONATION IN NATURAL WATER UNDER ITS AERATION

Averina Yu.M., Moiseeva N.A., Vetrova M.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

It was shown that the rate of the oxidation of Fe^{2+} ions in water during air bubbling is determined by the speeds of two processes running in parallel: a homogeneous oxidation process with oxygen dissolved in water and a heterogeneous oxidation process of Fe^{2+} ions at the water-air interface. The dependence of the rate of heterogeneous and total oxidation of Fe^{2+} on the specific surface of the contact between the "water-air" phases is established.

Keywords: water, iron, aeration, sparging, oxidation rate.

Актуальность проблемы качества воды сложно переоценить. Около 50% вод России содержат железо в концентрациях, во много раз превышающих ПДК. Так при норме 0,3 мг/л, в основных напорных горизонтах превышение в 5-10 раз, а в грунтовых водах это превышение иногда более чем в 40 раз [1,2]. Поэтому для питьевых целей без предварительной очистки применение таких вод невозможно.

Длительное использование воды с повышенным содержанием железа:

- наносит вред здоровью человека;
- приводит к порче технологического и сантехнического оборудования в несколько раз уменьшая его срок службы и учащая аварии;
- системы с железистыми отложениями могут служить питательной средой для развития микроорганизмов.

Технологии обезжелезивания воды применяют свыше ста лет, и выбор метода зависит от многих факторов, такие как форма нахождения железа в воде, количество растворенного кислорода

и диоксида углерода, солевой состав, величина рН [3-5].

Реагентные методы очистки, применяются в тех случаях, когда удалить металлы другими методами не удастся или эффективность процесса их удаления очень низка. На практике, в основном, используют такие реагенты как хлор, перманганат калия, двуокись хлора, хлорная известь, озон. Существенными недостатком этих реактивов, является их дороговизна и способность загрязнять воду образованием соединений повышенной токсичности [6, 8].

Метод каталитического окисления с фильтрацией заключается в том, что железо на поверхности катализатора быстро окисляется и оседает на гранулах фильтрующей среды. Впоследствии большая часть окисленного железа вымывается в дренаж при обратной промывке, что приводит к проблеме утилизации образующихся шламов и промывных вод.

В методе ионного обмена используются как природные иониты, так и синтетические ионообменные смолы. На практике, возможность применения катионообменных смол по железу

сильно затруднена. Объясняется это тем, что при катионном обмене удаляются и соли жесткости, что не всегда требуется и ионообменные смолы очень критичны к наличию в воде трехвалентного железа, которое "забивает" смолу.

Мембранные методы различны [10]. Хотелось бы отметить, что микрофильтрационные пригодны для удаления уже окисленного трехвалентного железа, ультрафильтрационные и нанофильтрационные мембраны также способны удалять коллоидное и бактериальное железо, а обратноосмотические мембраны удаляют даже растворенное железо. Однако, если мембранные методы не способны удалить двух валентное железо, то необходимы дополнительные методы очистки.

Кроме того мембранные, особенно обратноосмотические, чувствительны к "зарастанию" органикой и забиванию поверхности нерастворимыми частицами.

Биологическое обезжелезивание, основывается на использовании микроорганизмов. Эти бактерии переводят железо Fe^{2+} в Fe^{3+} . Сами по себе эти бактерии не представляют опасности для организма человека, однако продукты их жизнедеятельности токсичны, к тому же данный метод применяется в основном на очень большие производительности [7, 9].

Аэрационные методы, не решают задачу отделения окисленной формы железа, но представляют собой наиболее простой прием обезжелезивания природных вод, заключающийся в насыщении воды кислородом воздуха с целью окисления железа II в трех валентное.

Суммарное уравнение реакции окисления ионов Fe^{2+} можно представить в виде:



Скорость данной реакции в основном зависит от значения pH воды, количества железа в воде и концентрации растворенного кислорода [11-13].

В настоящее время не существует методов оценки изменения скорости окисления Fe^{2+} для конкретного состава воды, параметров режима (межфазная поверхность, размер пузырьков, газосодержание и т.д.) и производительности обработки. Отсутствие корреляции между формулами скорости процесса окисления и экспериментальными данными при интенсификации аэрации, объясняется тем, что в уравнение входит концентрация кислорода, растворенного в воде, которая остаётся постоянной при различной интенсивности аэрации. Было выдвинуто предположение, что окисление ионов Fe^{2+} протекает не только в объеме жидкой фазы, но и на границе раздела фаз «вода-воздух», от величины которой, в том числе, зависит скорость процесса.

Таким образом, исследование зависимости скорости окисления ионов Fe^{2+} в воде от удельной поверхности контакта фаз «вода-воздух» является

чрезвычайно важным для создания эффективного технологического процесса очистки воды.

Эксперименты были направлены на изучение влияния удельной поверхности границы «вода-воздух» на скорость процесса окисления Fe^{2+} с учётом, как гомогенной, так и гетерогенной составляющих.

Вычитая убыль концентрации ионов Fe^{2+} за счет гомогенной составляющей из суммарной убыли, можно определить вклад только гетерогенной составляющей процесса окисления. Таким образом, были построены зависимости снижения концентрации ионов Fe^{2+} от продолжительности процесса для различных удельных площадей межфазной границы при различных начальных концентрациях железа: а) 5 мг/л; б) 10 мг/л; в) 15 мг/л. Рассчитанные удельные поверхности раздела фаз составили, $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $250 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $400 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $650 \text{ м}^2/\text{м}^3$, $800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Ниже приведены полученные зависимости скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ (рисунки 1, 2).

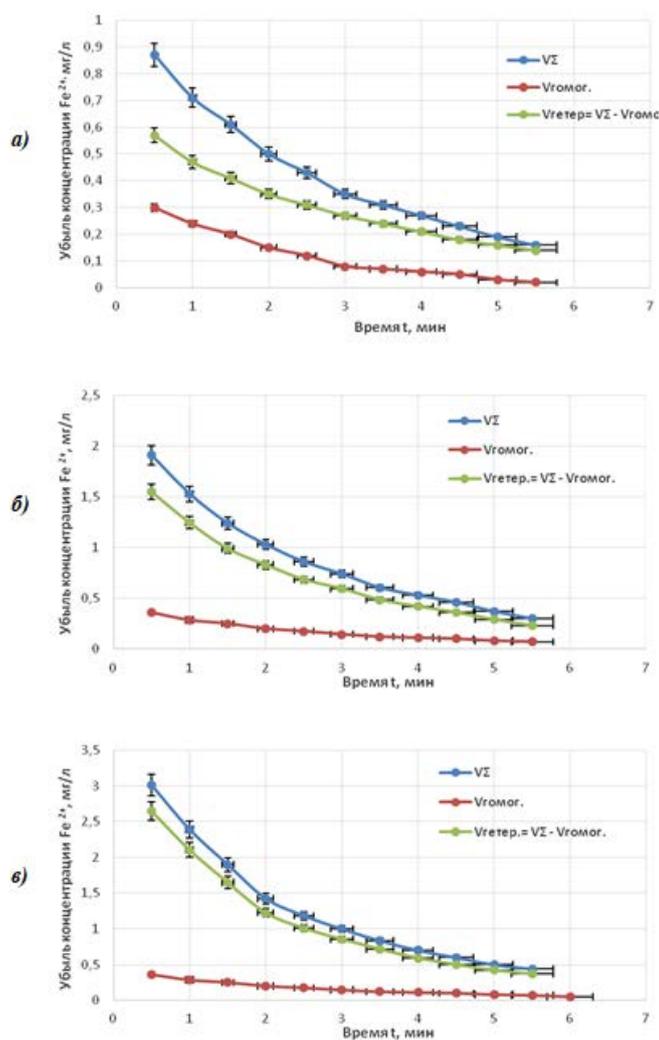


Рисунок 1. Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз «вода-воздух» $150 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № Х032-2018)

Список литературы

1. Вредные вещества в промышленности, т.ІІІ. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Под ред. Н.В.Лазарева – Л., Химия, 1977 – 618с.
2. Быстрых В. В. Гигиеническая оценка влияния питьевой воды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2001. № 2. С.20–22.
3. Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю. Очистка воды от железа, марганца, фтора и сероводорода – М: стройиздат, 1975 – 176с.
4. Аверина Ю.М., Сальникова О.Ю., Труберг А.А., Терпугов Г.В., Кабанов О.В., Кацерева О.В., Комляшов Р.Б. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // Успехи в химии и хим. технологии – 2009. - Том. ХХІІІ, №2 (95) - С. 14-17.
5. Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Практическое изучение основ технологии обезжелезивания природных вод до питьевого качества различными режимами фильтрации с применением керамических мелкопористых трубчатых мембран// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том. ХХІХ, №1 (160) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - С. 82-85.
6. Николадзе Г.И. Обезжелезивание минеральных вод – Тр.Моск.инж.– строит.ин–т им В.В. Куйбышева: Вопросы гидравлики и водоснабжения, №174, 1980, 177-181.
7. Аверина Ю.М., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Меньшиков В.В. Исследование скорости окисления ионов Fe^{2+} в воде при барботировании воздуха//Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 79-82.
8. Терпугов Г.В. Очистка сточных вод и технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран./ Рос. хим.-технол. ун-т. им. Д.И. Менделеева. М., 2000.- 95 с.
9. Ничипор В.В. Рациональные методы и режимы обезжелезивания подземных вод – Мн.: БелНИИТИ, 1991 – 20 с.
10. Интенсификация процесса аэрации при удалении ионов железа из воды. Аверина Ю.М. автореферат дис. ... кандидата технических наук / Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. Москва, 2016
11. Аверина Ю. М., Павлов Д. В., Варакин С. О. Обезжелезивание воды с замкнутым циклом водопользования // Вода: химия и экология. — 2011. — № 2. — С. 18–22.
12. Аверина Ю.М., Павлов Д.В., Варакин С.О. Комплексный подход к проблеме обезжелезивания воды//Водоочистка. 2010. № 12. С. 23-26.
13. Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Юрьева Г.А., Мамателашвили М.Т.Окисление двухвалентного железа в различных водных средах //Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 36-41.

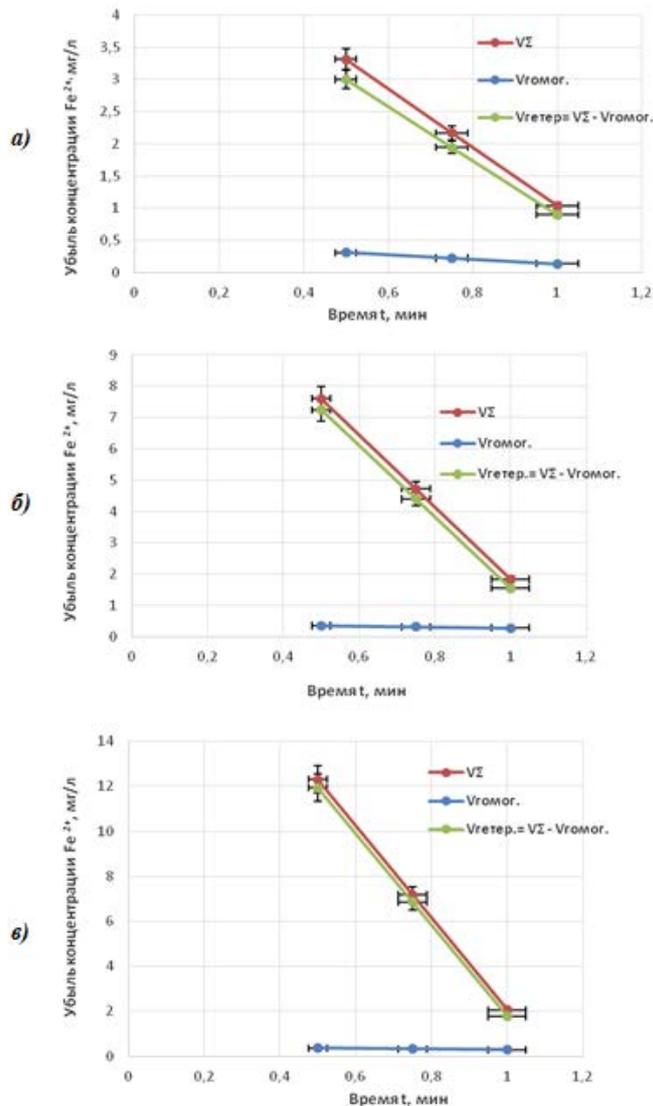


Рисунок 2. Зависимость скорости окисления ионов Fe^{2+} при удельной площади контакта фаз «вода-воздух» $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Во всех случаях наблюдается закономерность полученных кривых скоростей окисления, демонстрирующей вклад её составляющих.

С увеличением начальной концентрации ионов Fe^{2+} и удельной площади межфазной поверхности гетерогенная составляющая процесса растёт. При более низких начальных концентрациях ионов железа, вклад гомогенной составляющей более значительный. Таким образом, наблюдается зависимость: чем больше начальная концентрация ионов Fe^{2+} , тем существеннее влияет гетерогенная граница, и тем интенсивнее идет окисление, что особенно наблюдается при больших удельных площадях поверхности границы фаз.

Исследование убыли концентраций позволило более подробно изучить скорость окисления ионов Fe^{2+} только за счет гетерогенной составляющей данного процесса. Это необходимо для решения ключевой задачи, которой является математическое моделирование истинного процесса окисления ионов Fe^{2+} с учетом влияния доказанной выше гетерогенной составляющей.

УДК 665.642.26

Пестрякова Е. А., Давидханова М.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ ПОИЗВОДСТВЕ БЕНЗИНА

Пестрякова Елизавета Алексеевна, студентка 3 курса факультета инженерной химии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, E-mail: kalgina.elizaveta@bk.ru

Давидханова Мария Григорьевна, к.т.н., доцент кафедры Общей химической технологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д.9, E-mail: maria@muctr.ru

Для получения высокооктановых бензинов используется каталитический крекинг. Он представляет собой термокаталитическую переработку нефтяных фракций. Разработаны описательные и графические схемы ХТС каталитического крекинга светлых нефтепродуктов при производстве бензина.

Ключевые слова: каталитический крекинг, бензин, нефть, алюмосиликат, химико-технологическая система, производство

THE STUDY OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL SYSTEMS CATALYTIC CRACKING LIGHT OIL WHEN PRODUCED GASOLINE

Pestryakova E.A., Davidchanova M.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Catalytic cracking is used to produce high-octane gasoline. It is a thermocatalytic processing of oil fractions. Descriptive and graphic schemes of catalytic cracking of light petroleum products in the production of gasoline are developed.

Keywords: catalytic cracking, gasoline, oil, aluminosilicate, chemical-technological system, production

Одна из важнейших задач химической технологии – это разработка новых технологий и модернизация уже существующих производств, обеспечивающих удельных и суммарных затрат на сырье, вспомогательные материалы, энергию и оборудование, которые являются основными ресурсами, обеспечивающими функционирование химического производства.

Оптимальная структура химического производства, представляемого его моделью – химико-технологической системой (ХТС), разрабатывается на основе технологического анализа и синтеза. ХТС, по определению, это «искусственная техническая система, предназначенная для выпуска химических продуктов высокого качества с минимальными затратами ресурсов и минимальным воздействием на окружающую среду» [1]. Для решения задач исследования ХТС необходимо грамотно составить описательные и графические модели (схемы).

В качестве продукта мы выбрали бензин, так как он является самым востребованным моторным топливом во всём мире и его производство должно быть максимально эффективно и безопасно. Сырьём для производства бензина могут быть: нефть, природный газ, газовый конденсат, торф, уголь, горючие сланцы, и синтез из водорода и окиси углерода.

В РФ товарные бензины создаются из нефти. Современный бензин получают путем смешения

компонентов, которые получают за счет каталитического крекинга, прямой перегонки и каталитического риформинга, полимеризации, алкилирования, изомеризации и других процессов по переработке газа и нефти. Так как получение бензина из нефти процесс сложный и многостадийный, каждую стадию необходимо рассматривать отдельно. Нами рассмотрена стадия каталитического крекинга светлых нефтепродуктов - одному из ведущих методов углубления переработки нефти.

Каталитический крекинг – это высокотемпературная переработка нефти и её фракций с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы - моторного топлива, смазочных масел, а также сырья для химической и нефтехимической промышленности.

Крекинг является вторичным процессом переработки нефтепродуктов и проводится с целью повышения общего выхода бензина. Применение вторичных процессов в нефтепереработке позволяет увеличить на 30—35% выход светлых продуктов (моторных топлив), повысить их антидетонационные свойства и термическую стабильность, а также расширить диапазон производимого переработкой нефти химического сырья.

Крекинг протекает с разрывом связей С—С и образованием свободных радикалов или карбанионов. Одновременно с разрывом связей С—

С происходит дегидрирование, изомеризация, полимеризация и конденсация как промежуточных, так и исходных веществ.

Каталитические процессы нефтепереработки по сравнению с термическими имеют ряд преимуществ, таких как:

- высокая скорость превращений углеводородов и, как следствие, более мягкие условия процесса и меньшие энергозатраты;
- увеличенный выход товарных продуктов, в том числе, высокого качества (октановое число, стабильность);
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу.

Катализатор – алюмосиликат ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot p\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в виде мелких шариков или пыли. Он ускоряет крекинг, что позволяет провести его в более мягких условиях (при 450—500 °С и давлении 1,5—2 ат) [2]. Катализаторы каталитического крекинга достаточно быстро дезактивируются вследствие отложения на поверхности зерен кокса и нуждаются в регенерации.

Это потребовало разработки способа, в основу которого был положен новый принцип - использование движущегося катализатора. Катализатор движется некоторое время вместе с парами нефтепродукта в реакторе, а затем отделяется и направляется для регенерации в другой аппарат - регенератор, откуда снова непрерывно поступает на смещение с нефтепродуктом.

Сырьем являются широкая фракция с температурой кипения 350—500 °С, получаемая

перегонкой в вакууме мазута, и газойль-соляровая фракция из установок термического крекинга и коксования. Сырье полностью испаряется, и пары его подвергаются крекингу на поверхности катализатора.

Бензин вне зависимости от состава сырья имеет октановое число 77-80 без добавки этиловой жидкости; выход его составляет 30-35%; кроме того, из паров выделяется 25—30% газойля, который по составу значительно отличается от исходного газойля и вводится в дизельное топливо. Образуется также тяжелая фракция (13-20%), которую вводят в котельное топливо; количество газа крекинга (12-20%) и кокса (8%) значительно больше, чем при термическом крекинге.

Промышленные установки каталитического крекинга имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока [3]. Нами рассмотрена комбинированная установка каталитического крекинга Г-43-107 с лифт-реактором.

В Российской нефтепереработке она является самой эффективной и экологической установкой. Например, АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ» успешно модернизировал и продолжает пользоваться установкой типа Г-43-107. В её состав входят установка каталитического крекинга, блок гидроочистки сырья крекинга производительностью 2 млн т/год и блок газодифракционирования и стабилизации бензина [4].

Нами была разработана функциональная схема производства бензина в процессе каталитического крекинга на установке Г-43-107 (рисунок 1).

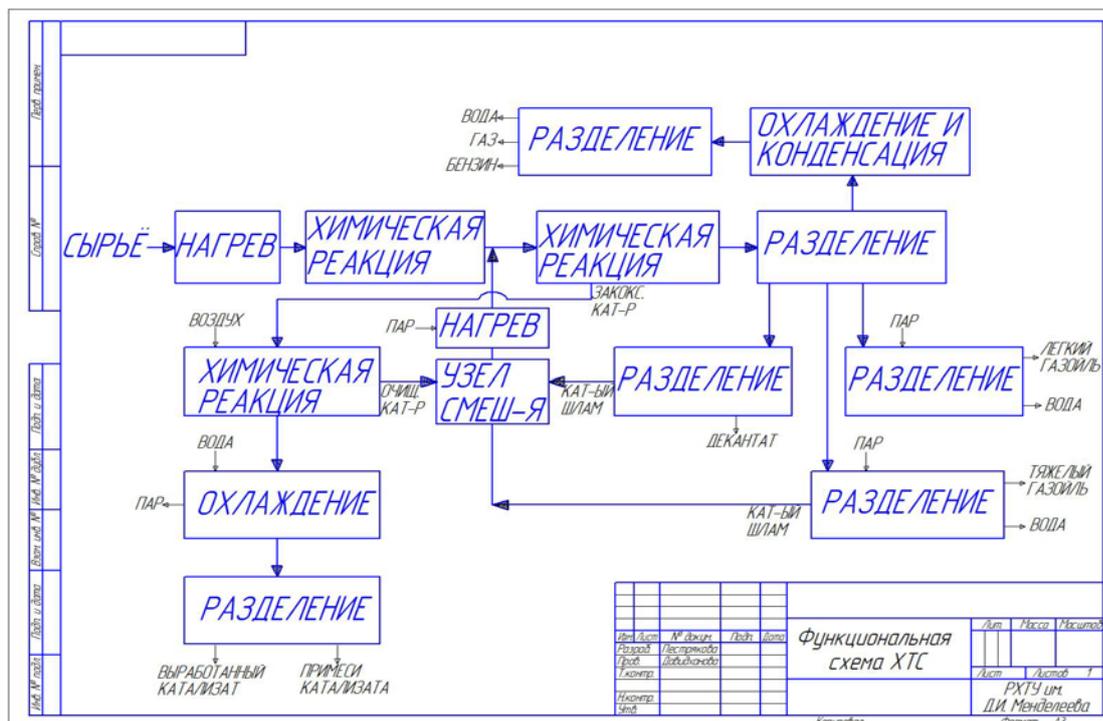


Рисунок 1 – Функциональная схема каталитического крекинга (установка Г-43-107)

На основе функциональной схемы разработана операторная схема для установления оптимального характера и порядка взаимодействия отдельных аппаратов в процессе каталитического крекинга (рисунок 2). Элементы операторной схемы – технологические операторы, соединенные материальными потоками (связями) [1].

В схеме представлены последовательные и обратные (рециклические) связи между аппаратами. Поскольку в ХТС присутствует рецикл, то она относится к замкнутому типу ХТС. Последовательные технологические связи обеспечивают поэтапный проход сырья и продуктов реакции все технологические стадии (аппараты 1 – 12).

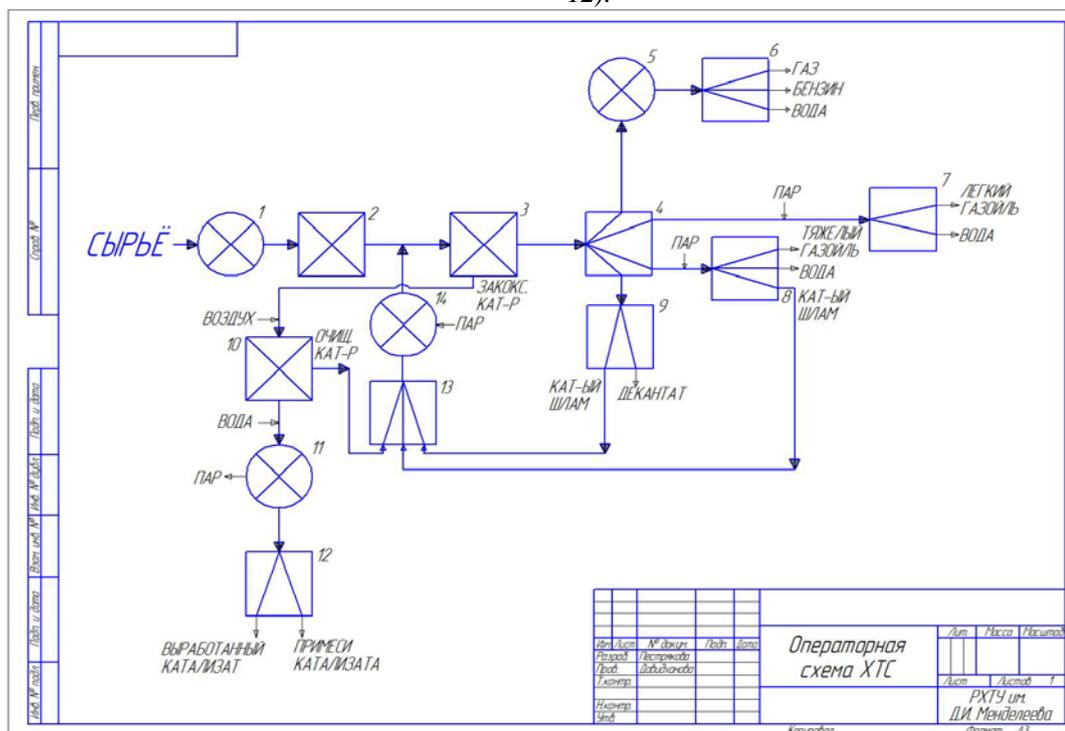


Рисунок 2 – Операторная схема каталитического крекинга (установка Г-43-107)

- 1 – теплообменник; 2 – печь; 3 – лифт-реактор; 4 - ректификационная колонна; 5 -холодильник-конденсатор; 6 – газосепаратор; 7 – отпарная колонна №1; 8 – отпарная колонна №2; 9 – шламоотделитель; 10 – регенератор; 11 – котёл утилизатор; 12 – электрофильтр; 13 – узел смешения; 14 – нагрев паром.

В данной работе рассмотрена наиболее оптимальная ХТС каталитического крекинга светлых нефтепродуктов. Производство бензина по рассмотренной схеме характеризуется наиболее высоким выходом продукта и при этом более простой технологией. В представленной схеме применяется подогрев исходного сырья теплом продуктов реакции, что повышает экономичность производства. Реализован принцип многократного прохода сырья через основной реактор синтеза, что повышает степень превращения. В процессе крекинга регенерируется катализатор, что сокращает отходы и затраты.

Список литературы

1. Кузнецова Н.М., Харлампида Х.Э., Иванов В.Г., Чиркунов Э.В. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования химико-технологических систем: Учебник / Под ред. Х.Э. Харлампида – 2-е изд., перераб. – СПб.: Издательство «Лань», 2014. – 384 с.
2. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. М. КолосС, 2015 г. -400 с.
3. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа.– СПб.: Недра, 2006.–872 с.
4. <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/news/1119251/>

УДК 628.1

Курбатов А.Ю., Ветрова М.А., Моисеева Н.А., Чумакова А.А.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Курбатов Андрей Юрьевич, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии
Ветрова Маргарита Александровна, магистр 1 курса каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева;
Моисеева Надежда Анатольевна, магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,
Чумакова Анастасия Александровна - магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190, Москва, Миусская пл., 9

В данной работе приведены методы исследования качества воды. Описана методика проведения органолептического анализа, а также методы физического анализа.

Ключевые слова: очистка вод, контроль качества, органолептические свойства воды

FEATURES OF THE DETERMINATION OF THE INDICATORS OF WATER QUALITY

Kurbatov A.Yu., Vetrova M.A., Moiseeva N.A., Chumakova A.A.
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This paper presents methods for studying water quality. The technique of organoleptic analysis, as well as methods of physical analysis are described.

Keywords: water purification, quality control, organoleptic properties of water

До того как вода сможет попасть к нам домой, она проделывает долгий и нелегкий путь. Известно, что во многих крупных городах водопроводная вода имеет замкнутый цикл, после агрессивной очистки химическими реагентами, пройдя через мощные фильтры и километры труб, она опять возвращается к нам домой.

Для осуществления надзора качества воды разработан ряд нормативов. Приведём ключевые из них:

СанПиН 2.1.4.1074-01 – гигиенические требования к качеству питьевого водоснабжения, обеспечение безопасности систем горячего водоснабжения, контроль качества.

СанПиН 2.1.4.2652-10 – гигиенические требования к безопасности материалов, реагентов, оборудования используемых для водоочистки и водоподготовки.

ПП РФ №10 от 06.01.2015 – о порядке осуществления производственного контроля качества и безопасности питьевой воды, горячей воды и др.

Основными задачами контроля качества питьевой воды являются предупреждения различных инфекционных заболеваний, а также заболеваний связанных с различными повышенными концентрациями тех или иных веществ и соединений.

В данной работе приведены следующие методы исследования:

1. Органолептический метод;
2. Микробиологический метод;
3. Методы физического анализа;

Органолептические свойства воды

К органолептическим показателям относят такие важные показатели питьевой воды как вкус и запах [1, 5]. Российские стандарты никак не регламентируют организацию и проведению органолептических испытаний. ГОСТ Р ИСО 8589-2005

«Органолептический анализ. Руководство по проектированию помещений для исследований». Данный ГОСТ регламентирует проектирование помещений, для проведения анализа, а также полное описание места проведения органолептического эксперимента. Главной целью таких требований является обеспечение контролируемых постоянных условий. Факторы, влияющие на результаты испытаний:

- Температура,
- Вентиляция,
- Шум,
- Освещение,
- Время проведения испытаний.

Особые требования и к человеку, проводящему анализ. Он не должен минимум за час до испытания курить или контактировать с курильщиками, не использовать ароматизированную косметику, в том числе и мыло, быть в эмоционально стабильном состоянии.

Следующим этапом при организации испытаний является выбор метода органолептической оценки, который осуществляется с учетом поставленной цели и требуемой точности испытаний.

Методы органолептических испытаний подразделяют на две группы:

- потребительские
 - аналитические.
- Аналитические, в свою очередь, делятся на:
- описательные методы,
 - методы с использованием шкал и категорий.

Потребительские (субъективные) методы используют, когда необходимо выяснить потребительское отношение к продукту (симпатию или

антипатию): нравится или нет (принятие) или же что лучше (предпочтение).

Различительные методы используют, когда требуется определить, существует ли различие между образцами. Описательные методы используют для получения качественных и количественных характеристик продукта.

Методы с использованием шкал и категорий применяют для определения величины различия или же установления категорий, к которым следует отнести образцы.

Оценка качества воды по микробиологическим показателям

При исследовании микробиологических показателей качества питьевой воды обычно анализируют: колиформные бактерии (в том числе *E. coli* – индикатор фекального загрязнения), общее микробное число и др.; паразитологические показатели – цисты лямблий и ооцисты криптоспоридий. При обнаружении в пробах питьевой воды термотолерантных колиформных бактерий (включая *E. coli*) и/или колифагов проводят их количественное определение в повторно взятых пробах воды. В этом случае для выявления причин загрязнения параллельно ведут определение содержания хлоридов, аммонийного азота, нитратов и нитритов. При обнаружении в повторно взятых пробах воды колиформных бактерий в количестве более 2/100 мл и/или термотолерантных колиформных бактерий, либо колифагов пробы воды анализируют на содержание патогенных бактерий кишечной группы и/или энтеровирусов. Данные исследования могут проводиться только в лабораториях, аккредитованных на выполнение работ, связанных с использованием возбудителей инфекционных заболеваний.

Определение pH в воде

Определение величины pH воды имеет одно из наиболее значимых показателей при оценке качества природных вод. Итак, водородный показатель один из важнейших для жизнедеятельности организма. Организм может нормально функционировать, когда его кровь является слабощелочной, значение pH крови находится в пределах 7,35-7,45. При попадании большого количества кислот в кровь, нарушается кислотно-щелочной баланс. Даже малейшее отклонение pH от показателя (7,35-7,45) вызывает серьезные нарушения здоровья. Поэтому человеку важно следить за показателем pH веществ, которые он потребляет, особенно за pH воды – так как это один из главных показателей качества воды [9]. Существует несколько методов измерения pH питьевой воды.

А) Потенциометрический метод

Принцип потенциометрического метода определения pH воды основан на зависимости потенциала электрода, который погружен в анализируемую воду, от концентрации ионов водорода.

Электрод, по потенциалу которого судят о концентрации определенных ионов, называется индикаторным. На практике в качестве такого электрода используют обычно хлорсеребряный электрод. Разность потенциалов измеряют при помощи высокоомного вольтметра (pH-метр-милливольтметр).

Для измерения pH используют индикаторные ионоселективные (ИСЭ) электроды. Ионоселективный

электрод (ИСЭ) – электрод, чувствительный к определенным ионам и позволяет избирательно определять концентрацию одних ионов в присутствии других.

ИСЭ представляет собой систему, содержащую раствор электролита, контактирующую с полупроницаемой (т.е. проницаемой не для всех частиц) мембраной. Для измерения pH используют ИСЭ стеклянный электрод, мембрана которого изготавливается из специального стекла. Она проницаема для катионов водорода и катионов щелочных металлов, но непроницаема для прочих катионов и всех анионов.

Потенциал стеклянного электрода зависит от концентрации ионов водорода в анализируемой пробе воды. Схема установки для определения концентрации ионов с помощью ИСЭ приведена на рис. 1.

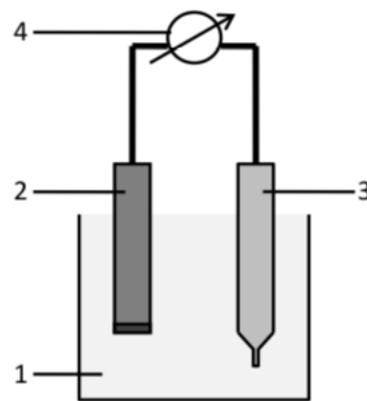


Рис. 1. Схема установки для определения концентрации ионов с помощью ИСЭ: 1 – анализируемый раствор; 2 – индикаторный электрод, селективный по отношению к определяемому иону (ИСЭ); 3 – электрод сравнения (например, хлорсеребряный); 4 – милливольтметр.

Стоит отметить, что данный метод применим только в лабораторных условиях и дает высокую точность результатов [2-4, 6].

Б) Индикаторная бумага

На нашем рынке довольно много различных индикаторных бумаг. Лакмусовая индикаторная бумага – это бумага, пропитанная специальными химическими реактивами. Она обладает уникальным свойством – в кислотной и щелочной среде меняет свой цвет. На самом деле лакмус – это сложная смесь, в состав которой входит до 15 различных соединений. Этим составом пропитывают фильтровальную бумагу. Таким способом получают индикаторную бумагу.

По сравнению с другими индикаторами лакмус наиболее точно (с минимальной погрешностью) определяет среду нейтрального, щелочного или кислого вещества.

Порядок работы с индикаторной бумагой достаточно прост:

- взять одну тест-полоску индикаторной бумаги;
- опустить ее в сосуд с измеряемой питьевой водой на несколько секунд;
- извлечь полоску;
- провести сравнение цвета индикаторной бумаги с прилагаемой цветовой шкалой для определения показателя pH в воде.

Погрешность измерения составляет около единицы значения рН. Однако метод прост и легок в осуществлении даже в домашних условиях.



Рис. 2. Внешний вид индикаторной лакмусовой бумаги со шкалой.



Рис.3 Внешний вид рН-метра

рН-метры стоят дороже, нежели лакмусовая бумага, но обеспечивают точность измерений вплоть до сотых. рН-метры делятся на портативные лабораторные. В основном используются бытовые рН-метры.

Различаются они:

1. степенью защиты от воды
2. наличием автоматической калибровки
3. точностью.

Точность зависит от количества калибруемых точек, как правило, это либо 1 или 2 точки. Калибровка рН-метра производится с помощью буферных растворов, поэтому при покупке прибора рекомендуется приобрести стандартные буферные растворы.

Приборы данного типа требуют калибровки 1-2 раза в квартал. Для калибровки одноточечного рН-метра требуется поместить прибор в буферный раствор с рН 6,68 и по средством вращения специального винта добиться данного показания. Если прибор с

двухточечной калибровкой – провести аналогичную операцию с буферным раствором с рН 4,01.

Измерение водородного показателя в питьевой воде проходит легко благодаря дружелюбному интерфейсу прибора. Для измерения достаточно включить прибор и погрузить в измеряемую воду. Погрешность метода составляет $\pm 0,01\%$ [3, 7].

По данным на 2015 год питьевой водой, которая отвечает требованиям безопасности, было обеспечено 78,8 % жителей РФ, при этом около 14,5 % жителей употребляют недоброкачественную воду, а 6,7 % населения употребляют питьевую воду, контроль за состоянием которой не осуществляется [8]. Контроль качества воды позволяет своевременно устанавливать факт ее изменения, выявлять и своевременно устранять причины ухудшения ее свойств, тем самым снижать неблагоприятное воздействие на здоровье человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № Х032-2018)

Список литературы

1. Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Практическое изучение основ технологии обезжелезивания природных вод до питьевого качества различными режимами фильтрации с применением керамических мелкопористых трубчатых мембран // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том. ХХІХ, №1 (160) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 82-85.
2. Руководство по анализу воды. Питьевая и природная вода, почвенные вытяжки / Под ред. к.х.н. А.Г. Муравьева. - СПб.: "Крисмас+", 2011. - 264 с.
3. А.Н. Петин, М.Г. Лебедева, О.В. Крымская Анализ и оценка качества поверхностных вод.
4. Комягин Е.А., Мынин В.Н., Ляпин И.Ф., Аверина Ю.М., Лопатюк Ю.Ю., Терпугов Г.В., Терпугов Д.Г. Пути решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов // Экология и промышленность России. 2008. № 11. С. 21-23.
5. Быстрых В. В. Гигиеническая оценка влияния питьевой воды на здоровье населения // Гигиена и санитария. 2001. № 2. С.20–22.
6. Аверина Ю.М., Сальникова О.Ю., Труберг А.А., Терпугов Г.В., Кабанов О.В., Кацерева О.В., Комляшов Р.Б. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // Успехи в химии и хим. технологии – 2009. - Том. ХХІІІ, №2 (95) - С. 14-17.
7. Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Юрьева Г.А., Мамателашвили М.Т. Окисление двухвалентного железа в различных водных средах // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 36-41.
8. Что пьют в России: водоснабжение в разных регионах нашей страны. URL: <http://www.davoda.com/vodogalereya/chto-pyut-v-rossii-vodosnabzhenie-v-raznyh-regionah-nashej-strany>.
9. Аверина Ю.М., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Меньшиков В.В. Исследование скорости окисления ионов Fe^{2+} в воде при барботировании воздуха // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 79-82.

УДК 006.88

Пестрякова Е. А., Комарова С.Г.

БЕРЕЖЛИВОЕ ПРОИЗВОДСТВО И КОНТРОЛИНГ: ПЕРСПЕКТИВЫ СОВМЕСТНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Пестрякова Елизавета Алексеевна, студентка 3 курса факультета инженерной химии; e-mail: kalgina.elizaveta@bk.ru

Комарова Светлана Григорьевна, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: komsvetka@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д.9,

Современная экономическая ситуация отличается быстрыми изменениями, в связи с этим предприятия находятся в жёстких условиях конкуренции. Для успешной борьбы с конкурентами предприятию необходимо выйти на максимальный уровень использования возможностей во всех сферах работы. Концепция бережливого производства широко рассматривает проблему ликвидации потерь на производстве. Контроллинг необходим для оперативного вмешательства в работу сотрудников с целью повышения качества их работы.

Ключевые слова: бережливое производство, контроллинг, кайдзен, снижение потерь

LEAN MANUFACTURING AND CONTROLLING: PROSPECTS FOR SHARING

Pestryakova E.A., Komarova S.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The current economic situation is characterized by rapid changes, in this regard, enterprises are in a tough competitive environment. To successfully combat competitors, the company needs to reach the maximum level of opportunities in all areas of work. The concept of lean production widely considers the problem of elimination of losses in production. Controlling is necessary for operational intervention in the work of employees in order to improve the quality of their work.

Keywords: lean manufacturing, controlling, Kaizen, loss reduction

Введение

Современная экономическая ситуация отличается быстрыми изменениями и появлением неопределённостей, в связи с этим предприятия находятся в жёстких условиях конкуренции со стороны зарубежных и отечественных производителей.

Для успешной борьбы с конкурентами предприятию необходимо выйти на максимальный уровень использования возможностей во всех сферах работы. Важно достичь этого уровня на всех стадиях жизненного цикла продукции, начиная с закупки/производства сырья и заканчивая сбытом продукта. Важно грамотно распределить резервы производства с помощью различных концепций и инструментов.

Эффективность работы предприятия определяется такими параметрами, как качество управления процессами жизненного цикла продукции, процессами сбыта продукции, а так же стремлением к сведению к минимуму всех видов потерь. Концепция бережливого производства широко рассматривает проблему ликвидации потерь на производстве.

Для результативного внедрения бережливого производства на предприятии необходимо грамотно оценивать ситуацию на предприятии и вне его, чтобы вовремя провести корректировку действий сотрудников. Так же у руководителя должна быть мощная информационная база, на основе которой он сможет принимать решения по улучшению концепции бережливого производства.

Все эти действия помогает осуществить контроллинг, как инструмент для бережливого производства. Контроллинг необходим для оперативного вмешательства в работу сотрудников с целью повышения качества их работы.

Совместная работа отдела контроллинга со специалистами по внедрению бережливого производства поможет компании максимально эффективно внедрить принципы бережливого производства и поддерживать их на всём жизненном цикле продукции.

Бережливое производство и контроллинг

Главное в бережливом производстве не просто внедрение определённого набора действий и их выполнение, а следование основному правилу: Искать потери и стремиться к их ликвидации,

следовать главному принципу «кайдзен», что означает постоянные улучшения.

При внедрении принципов бережливого производства предприятие проходит своеобразную «диагностику» слабых мест, приводящих к потерям. Необходимо разработать разные методы устранения слабых мест, важно чтобы все сотрудники были вовлечены в процесс их создания.

В бережливом производстве можно выделить основные этапы, которые необходимо последовательно проходить и с определённой периодичностью повторять вновь:

1. Поиск проблемы;
2. Генерация идей по решению найденных проблем;
3. Изучение и оценка сгенерированных идей;
4. Выбор наиболее эффективных решений и их утверждение;
5. Составление плана реализации принятых решений.

Для успешного внедрения бережливого производства необходимо грамотно построить работу сотрудников по прохождению каждого этапа с помощью выполнения следующих функций:

- Изучить информационную базу происходящих изменений не только на самом производстве, но и в окружающей его среде;
- Изучить используемые методы контроля на производстве и оценить результативность их использования;
- Изучить «узкие места» в работе производства и учесть их при составлении плана для их сокращения.

Для выполнения данных функций и успешного внедрения бережливого производства необходим инструмент, который поможет принимать грамотные решения и быстро реагировать на изменения.

Таким инструментом может быть контроллинг, включающий в себя все выше перечисленные функции. Контроллинг помогает в режиме реального времени оперативно вносить изменения в осуществление текущих и стратегических планов предприятия. С помощью контроллинга начальник получает максимальную информационную осведомлённость о работе своих сотрудников и предприятия в целом.

Функции контроллинга в процессе управления производством связаны не только с контролем выполнения плана реализации бережливого производства, но и с обоснованием принятых в плане решений.

Можно выделить основные направленности контроллинга для грамотного внедрения бережливого производства:

1. Поиск эффективного направления для развития в управлении производством;

2. Структурирование информационных и методических баз управления;
3. Согласование с заинтересованными сторонами плана и распределение ответственности за выполнение его этапов;
4. Установление оптимальных сроков, ресурсов и затрат, необходимых для успешного построения процесса управления.

Контроллинг можно рассматривать как подсистему управления предприятием, направленную на успешное внедрение бережливого производства, с целью принятия грамотных управленческих решений через контроль эффективности работы систем менеджмента и их координацию.

Главная задача контроллинга – оценка рациональности принимаемых решений. Так как на предприятии решается множество задач, которые требуют обоснования принятых решений, контроллинг можно разделить на два вида: предварительный и фактический [1].

Предварительный контроллинг – осуществляется до принятия решения для разбора и обоснования этого решения. Важно осуществлять предварительный контроллинг при составлении плана реализации концепции бережливого производства. Необходимо заранее оценить, как принятое решение повлияет на предприятие и приведёт ли оно к снижению потерь на выбранном участке производства.

Фактический контроллинг – осуществляется после введения плана реализации концепции бережливого производства. По результатам оценки эффективности использования ресурсов предприятия определяется рациональность принятых решений. Сделанные выводы будут основой для принятия новых управленческих решений с целью корректировки плана реализации для постоянного улучшения производства.

Задачи контроллинга применительно к бережливому производству

1. Построение системы показателей деятельности предприятия, ознакомление с ней всех сотрудников для обоснования решения внедрения концепции бережливого производства;
2. Координация деятельности всех сотрудников подразделений и отделов, помощь в организации рабочего пространства и оценка выполненной ими работы;
3. Составление и изучение графика зависимости результатов от затрат, для дальнейшей корректировки плана реализации концепции бережливого производства;
4. Использование принципов бережливого производства в целях обеспечения согласованной работы сотрудников предприятия для достижения поставленных целей;

5. Исследование инструментов и методик концепции бережливого производства для выбора альтернативных вариантов достижения принципа «кайдзен»;
6. Обоснование выбора оптимальных инструментов и методик концепции бережливого производства, необходимых на предприятии для сведения потерь к минимуму;
7. Оценка эффективности и рациональности управленческих решений в ходе внедрения бережливого производства;

Основная задача контроллинга, как инструмента бережливого производства сводится к выявлению

потерь и корректировки деятельности предприятия до того, как эти потери могут привести к кризисной ситуации.

Аспекты контроллинга

Можно выделить основные направления, которыми занимается контроллинг: планирование, учёт, руководство, качество. В каждое направление входят свои аспекты и действия. Для наглядности мы привели простую схему, в которой отражены основные аспекты направлений (рисунок 1).

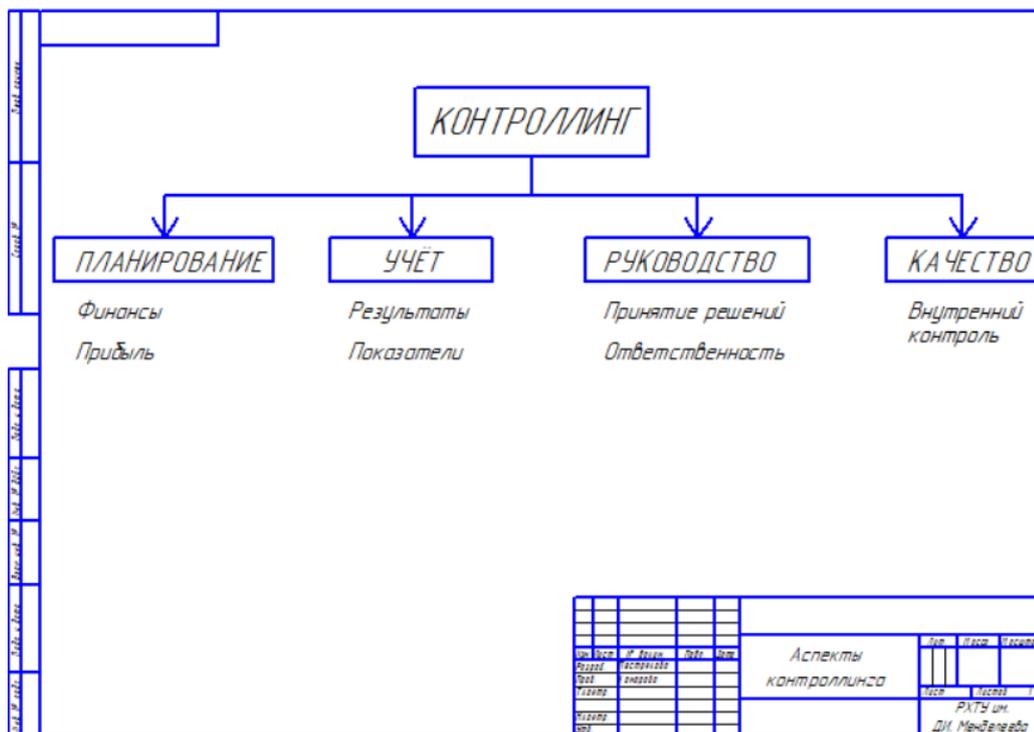


Рисунок 1 – Аспекты контроллинга

Для успешного внедрения концепции бережливого производства необходимо определить финансирование и рассчитать возможную прибыль, после внедрения концепции. В ходе разработки бережливого производства желательно вести учёт ключевых показателей, для определения снижаются ли потери на определённых участках. Руководство играет важную роль в организации концепции бережливого производства, необходимо правильно распределить ответственность сотрудников, участвующих во внедрении бережливого производства. Самое главное – это качество выполнения работы и получаемых результатов, поэтому необходимо проводить внутренний контроль с регламентированной частотой.

Заключение

Таким образом контроллинг можно рассматривать, как эффективный инструмент для внедрения бережливого производства, позволяющий достичь главной цели – минимизация потерь при производстве. Контроллинг помогает предприятию решать возникающие задачи и добиваться поставленных долгосрочных целей при условии постоянных изменений окружающей среды, что воплощает принцип «кайдзен» на производстве в жизнь.

Список литературы

1. А.М. Карминский, С.Г. Фалько, Контроллинг: учебник; - М.: Финансы и статистика, - 336 с. 2006

УДК 620.197.2: 621.794.61

Спиридонова А.А., Абрашов А. А., Григорян Н. С., Рахчеева Н.Д., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Спиридонова Анастасия Анатольевна, студент 1 курса магистратуры факультета инженерной химии;
Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии,
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru;
Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;
Рахчеева Наталия Дмитриевна, студент 4 курса бакалавриата факультета инженерной химии;
Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, ул. Миусская площадь, д. 9

Настоящая работа посвящена исследованию процессов нанесения защитных конверсионных покрытий, содержащих ионы редкоземельных металлов (La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+}) на оцинкованные поверхности с целью замены токсичных процессов хромирования в различных отраслях промышленности. Разработанные пассивирующие покрытия по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с бесцветными хроматными покрытиями. Было установлено, что разработанные покрытия на основе ионов редкоземельных металлов способны выдерживать воздействие высоких температур без ухудшения характеристик. Выявлено, что толщина покрытий, содержащих ионы La^{3+} составляет 135 нм, Nd^{3+} - 166 нм, Y^{3+} - 183 нм, Ce^{3+} - 166 нм. Следует особо отметить, что толщина данных покрытий заметно меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

Ключевые слова: Редкоземельные металлы, защита от коррозии, обработка оцинкованной поверхности, бесхроматная пассивация, конверсионные покрытия.

RESEARCH OF CHROMATE-FREE PASSIVATION TECHNOLOGY FOR GALVANIZED STEEL

Spiridonova A.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Rahcheeva N.D., Vagramyan T.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work deals with the development of technology for obtaining of protective conversion coatings containing ions of rare-earth metals (La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+}) on galvanized surfaces to replace of toxic chromate processes in various branches of industry. The developed passivating coatings for corrosion resistance and protective ability are comparable with colorless chromate coatings. It is established that the developed coatings based on rare earth metals withstand the effects of high temperatures without degradation of protective characteristics. It was determined that the thickness of coatings containing La^{3+} ions is 135 nm, Nd^{3+} ions is 166 nm, Y^{3+} ions is 183 nm, Ce^{3+} ions is 166 nm. It should be specially noted that the thickness of these coatings is noticeably less than the thickness of the chromate layers (200-1000 nm).

Keywords: rare earth metals, lanthanum, neodymium, yttrium, cerium, corrosion protection, galvanized surface treatment, chromate-free passivation, conversion coatings.

Цинковые покрытия широко распространены в различных областях промышленности во всем мире для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций. Вследствие невысокой коррозионной стойкости цинковые покрытия, как правило, не применяются без финишной обработки.

Известно, что наиболее распространенным видом финишной обработки цинковых покрытий является их пассивация в растворах на основе шестивалентного хрома. Образующиеся при этом конверсионные хроматные пленки обладают высокой способностью ингибировать коррозионные процессы на поверхности металлов и способностью к самозалечиванию при механических нарушениях пленки. Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии цинковых покрытий хроматными пленками обеспечили широкое применение хромирования в промышленности [1].

В то же время известно, что растворы

хромирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома и в случае несанкционированного попадания в окружающую среду нанесут ей непоправимый ущерб. Использование раствора на основе Cr(VI) ограничено в странах ЕС и РФ, Белоруссии, Казахстане, Армении и Киргизии и запрещено в Южной Корее и Китае [2-7].

Бесхроматные процессы могут быть не менее универсальны, чем процессы с хромом, а также не менее качественны. Чтобы оставаться конкурентоспособными, процессы должны быть экономичными, простыми и эффективными. Анализ научно-технической литературы и патентных данных показал, что наиболее перспективными процессами бесхроматной пассивации цинка являются процессы нанесения покрытий на основе ионов редкоземельных металлов, таких как церий, лантан, неодим, иттрий и др.

Определение параметров процесса нанесения конверсионных покрытий

С учетом литературных данных за основу был выбран раствор, содержащий перекись водорода (H_2O_2) в качестве окислителя и ионы редкоземельного металла в качестве пленкообразующих катионов, которые вводились в виде азотнокислых солей.

Исследовано влияние концентраций ионов редкоземельных металлов и перекиси водорода на защитную способность получаемых покрытий. Проведенные эксперименты позволили определить оптимальную область концентраций компонентов раствора, в которой формируются конверсионные покрытия. Все исследования были проведены при комнатной температуре ($25^\circ C$), $pH=3$, продолжительности процесса 45 секунд.

Установлено, что покрытия с максимальной защитной способностью (ЗС) (52-90 с) формируются в растворе, содержащем 9-15 г/л La^{3+} и 10 - 20 мл/л H_2O_2 . Аналогичные исследования были проведены для растворов, содержащих азотнокислые соли неодима, иттрия и церия, что независимо от природы редкоземельного металла, содержание его в растворе должно находиться в интервале 9 г/л, а содержание окислителя 20 мл/л.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью. Защитная способность покрытий, определенная методом капли, для случая редкоземельных металлов находится в интервале концентраций 9 г/л по металлу и 20 мл/л H_2O_2 .

Исследовано влияние pH раствора на ЗС покрытий, сформированных в растворах, содержащих ионы редкоземельных металлов. Опыты проводились при оптимальных концентрациях по металлу и перекиси водорода, при комнатной температуре и продолжительности погружения образца 45 секунд. Установлено, что

оптимальный диапазон значений составляет 2,5-3 единицы. Следует обратить внимание, что максимальные колебания по pH допустимы для лантансодержащих покрытий, на втором месте – иттрийсодержащих покрытий, а неодим- и церийсодержащие растворы должны работать в интервале кислотности 2,5 – 3.

Исследовано влияние продолжительности процесса на защитную способность получаемых покрытий. Из экспериментальных данных видно, что слои с наибольшей защитной способностью начинают формироваться через 45 с процесса.

Исследовано влияние температуры рабочего раствора на защитную способность формирующихся покрытий. Установлено, что изменение температуры рабочего раствора практически не влияет на защитную способность формируемых покрытий. С учетом полученных результатов за рабочий был выбран интервал температур раствора $25-40^\circ C$.

Исследовано влияние температуры сушки на защитные характеристики полученных покрытий. Выявлено, что температура сушки заметно влияет на защитную способность сформированных покрытий. За оптимальный диапазон продолжительности сушки покрытий выбран интервал $70-100^\circ C$, продолжительность сушки 10-15 минут.

Эллипсометрическим методом была определена толщина РЗМ - содержащих покрытий в сравнении с хроматными (рис. 1). Толщина покрытий, содержащих ионы La^{3+} составляет 135 нм, Nd^{3+} - 166 нм, Y^{3+} - 183 нм, Ce^{3+} - 166 нм. Установлено, что толщина формирующихся покрытий меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

В результате электрохимических исследований были получены значения потенциала и тока коррозии хроматного, цинкового покрытия, а также покрытий, содержащих редкоземельные металлы (рис. 2). По полученным данным можно сделать вывод, что наименьшей скоростью коррозии обладает покрытие, содержащее La^{3+} ($7,9 \cdot 10^{-7} A/cm^2$).

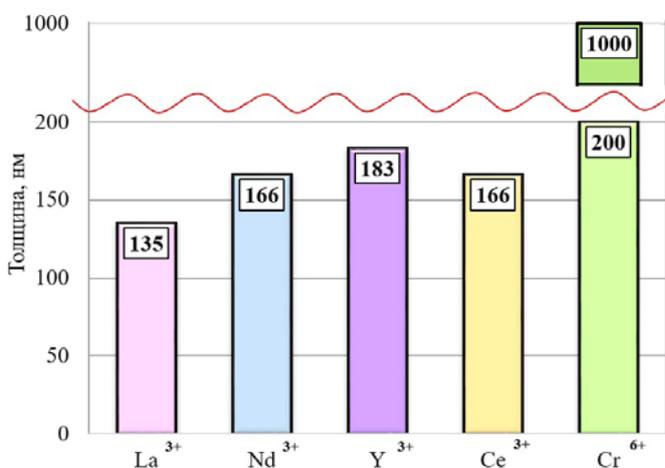


Рис. 1 Толщина покрытий (9 г/л по Me и 20 мл/л H_2O_2 ; $t=25^\circ C$; $pH=3$; $\tau=45$ секунд)

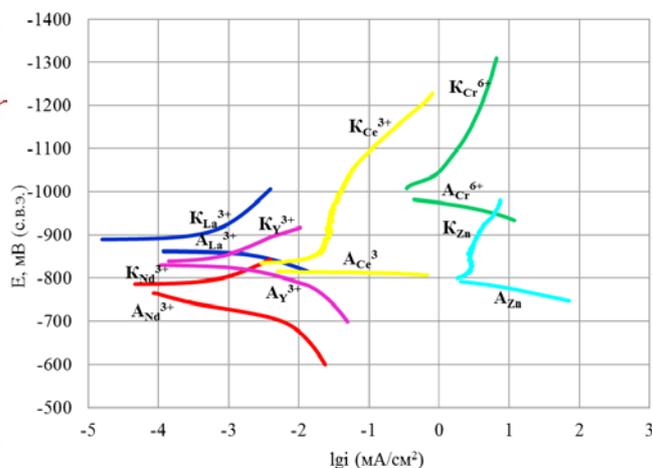


Рис. 2 Диаграммы коррозии

Стойкость к истиранию разрабатываемых покрытий изучалась на ротационном абразиметре. Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладает церийсодержащее покрытие (1900 циклов до полного съема покрытия). Подтверждением полного съема покрытия служила нулевая защитная способность, определенная методом капли.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температуре 160°C, 200°C, 250°C и 300°C. Как видно из приведенных результатов нагревание покрытий приводит к незначительному увеличению защитной способности редкоземельных металлов, а защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, резко снизилась. Установлено, что наибольшей термостойкостью обладает лантансодержащие покрытия, они выдерживают температуры до 250°C.

Проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана в соответствии со стандартом (ASTM B117). Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают лантансодержащие – 42 ч до появления первых очагов белой коррозии, что несколько ниже 72 часов, регламентируемых стандартами ISO 9227 и ГОСТ ISO 4042-2015 и гораздо выше регламентируемого времени до появления белой коррозии для бесцветных хроматных покрытий (24 ч).

Исследование морфологии покрытий с применением конфокального микроскопа LEXT – OSL 4100 позволило оценить структуру слоя, а также степень развития поверхности. РЗМ – содержащие покрытия обладают аморфной структурой слоя, т.к. отсутствуют четкие очертания глобул, а поверхность весьма однородна (рис. 3).

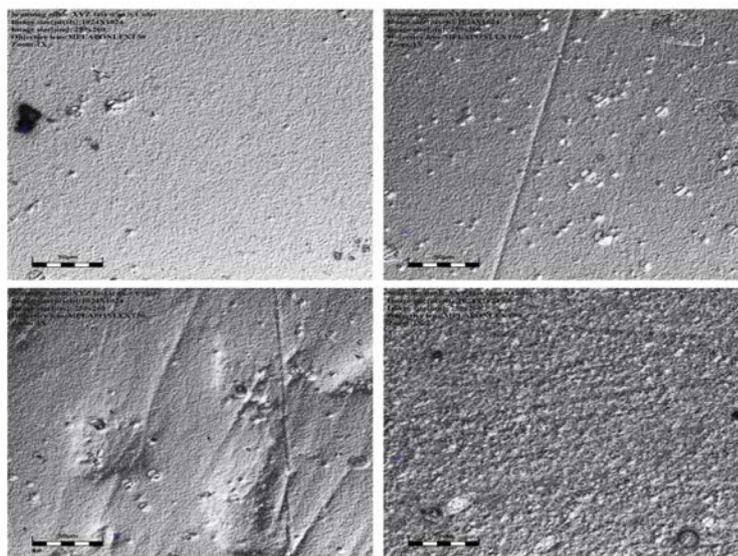


Рис. 3 Оптические фотографии поверхности (приближение x1069):
1 – La³⁺; 2 – Nd³⁺; 3 – Y³⁺; 4 – Ce³⁺

Таким образом, исследована возможность получения лантан-, церий-, неодим-, и иттрийсодержащих покрытий в качестве альтернативы процессу пассивации в растворах высокотоксичных соединений Cr (VI). Установлено, что по защитной способности и износостойкости исследуемые покрытия сопоставимы с бесцветными хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523»

Список литературы

1. Zhiqiang Goab, Dawei Zhanga, Xiaogang Lia et al. Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc // *Colloids and Surfaces* - 2018 – Vol. 546. - P. 221-236.

2. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 “End-of-live-vehicles”, *Official Journal of the European Communities*. – Vol. 269. - P. 34-43.

3. Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive // Harris A. Bhatt, technical paper, *Sur/Fin*. 6/2002

4. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».

5. Директива 2002/96/ЕС Европейского парламента и Совета от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».

6. Регламент (ЕС) №1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС от 18 декабря 2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам.

7. Технический регламент Евразийского экономического союза «Об ограничении применения /опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники» (ТР ЕАЭС 037/2016). Утвержден Советом Евразийской экономической комиссии 18.10.2016 (№113).

УДК 628.1

Аверина Ю.М., Ветрова М.А., Рыбина Е.О. Чумакова А.А.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева, e-mail: averinajm@mail.ru

Ветрова Маргарита Александровна – магистр 1 курса каф. ИМиЗК РХТУ имени Д.И. Менделеева;

Рыбина Евгения Олеговна, студентка 4 курса факультета инженерной химии;

Чумакова Анастасия Александровна – магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. 125190, Москва, Миусская пл., 9

В данной работе приведены методы исследования качества воды. Описана методика проведения химического и физического анализа воды.

Ключевые слова: очистка вод, контроль качества, титриметрический метод анализа

WATER QUALITY CONTROL METHODS

Averina Yu.M., Vetrova M.A., Rybina E.O., Chumakova A.A

.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This paper presents methods for studying water quality. The technique of carrying out chemical and physical analysis of water is described.

Keywords: water purification, quality control, titrimetric method of analysis

Вода обладает необычными свойствами как физическими, так и химическими, по сравнению с другими жидкостями. Вода, находясь в порах и капиллярах, способна создавать колоссальное давление, в момент прорастания в зерне оно может достигать четырех атмосфер, именно поэтому росток с легкостью может прорасти сквозь асфальт. У науки нет ответов, почему только вода может находиться в трех состояниях на Земле, почему из всех жидкостей у воды самое большое поверхностное натяжение и почему она является мощнейшим растворителем. Вода – важнейший элемент жизни. В последнее время наблюдается тенденция нехватки чистой питьевой воды. Например, в России около 40% населения потребляют воду не соответствующую санитарно-гигиеническим нормам. По данным Всемирной Организации Здравоохранения загрязненная питьевая вода является одним из важнейших факторов преждевременной смерти [1-3].

Выделяют следующие основные группы показателей качества воды:

- физические - температура, цвет, мутность, наличие запаха, привкуса;
- химические – количественный и качественный состав минеральных и органических загрязнений;
- бактериологические – степень загрязненности бактериями.

Для мониторинга этих показателей существует большое количество различных методов. Например, вкус и запах воды определяют органолептическими методами; цвет и мутность, а также содержание железа – фотометрией; жесткость, содержание хлоридов и сульфатов – титриметрией; а для определения биологических показателей можно использовать метод мембранных фильтров. Рассмотрим некоторые методы отдельно.

Окислительно-восстановительный потенциал воды – это физическая характеристика воды, которая измеряется в милливольтх как разность потенциала между двумя конкретными электродами, платиновым и хлорсеребряным, которые помещены в водный раствор.

Показания снимаются обыкновенным вольтметром и если показания составляют отрицательные значения, к примеру -150 милливольт, принято считать, что вода имеет восстановительное значение, а именно электронно-донорное свойство, иными словами вода является антиоксидантной.

Если же наоборот ОВП принимает положительные значения, например +250 милливольт, такая вода имеет окислительные свойства, или электронно-акцепторное свойство.

Гравиметрия. Один из самых простых и распространенных аналитических исследований является весовой метод [4]. Благодаря гравиметрии, возможно, определить концентрацию отдельных растворенных компонентов питьевой воды. В ходе анализа требуется перевести их в труднорастворимые соединения, отфильтровать при помощи «беззольного» бумажного фильтра (отличаются по скорости фильтрации, а так же размерами пор), высушить, прокалить и взвесить на аналитических весах. Требуемая точность весов 0,0002 грамма.

Достоинства метода: высокая точность, отсутствие необходимости калибровки, простота. Недостатки: значительный расход времени на проведение анализа.

Титриметрические методы анализа основаны на количественном определении объема раствора одного или двух веществ, вступающих между собой в реакцию, причем концентрация одного из них должна быть точно известна. Раствор, концентрация вещества в котором точно известна, называется титрантом, или

титрованным раствором. При анализе чаще всего стандартный раствор помещают в измерительный сосуд и осторожно, малыми порциями, дозируют его, приливая к исследуемому раствору до тех пор, пока не будет установлено окончание реакции. Этот процесс называется титрованием. В момент окончания реакции происходит стехиометрическое взаимодействие титранта с анализируемым веществом и достигается точка эквивалентности. В точке эквивалентности затраченное на титрование количество (моль) титранта точно равно и химически эквивалентно количеству (моль) определяемого компонента. Точку эквивалентности определяют, вводя в раствор подходящий индикатор и наблюдают за изменением окраски (рис.1).

Такой метод анализа применяют для определения общей жесткости, концентрации хлоридов, сульфатов, кальция, карбонатов, гидрокарбонатов и др. При выполнении анализа определение проводят в пробирках вместимостью 15-20 мл, имеющих метки. В процессе титрования раствор перемешивают стеклянной палочкой либо встряхиванием. Требуемые объемы растворов при титровании отмеряют с помощью бюреток, мерных пипеток. Наиболее удобны для титрования бюретки с краном.

Достоинства метода: быстрота выполнения, простота оборудования, удобство выполнения серийных анализов, большой набор химических реакций. Недостатки: необходимость предварительной стандартизации растворов титранта и калибровки мерной посуды.

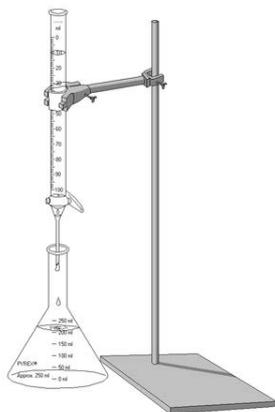


Рис.1. Аппаратурное оформление титриметрического метода

Хроматографические методы основаны на разделении и определении веществ между двумя фазами – подвижной и неподвижной. Неподвижной (стационарной) фазой служит твердое пористое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением [5, 6]. Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Её помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по какому-либо другому механизму) компоненты будут перемещаться вдоль колонки с разной скоростью.

Одни компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени, взаимодействующие с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, а некоторые и вовсе покинут колонку вместе с подвижной фазой (такие компоненты называются неударживаемыми, а время их удерживания определяет “мертвое время” колонки). Таким образом, происходит быстрое разделение сложных смесей компонентов.

Жидкостная хроматография (ЖХ) – метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой является жидкость. Подвижная фаза в жидкостной хроматографии выполняет сразу две функции: обеспечивает перенос десорбированных молекул по колонке и регулирует константы равновесия.

Метод жидкостной хроматографии, в отличие от газовой, происходит при комнатной температуре, его можно применять для разделения большого количества веществ, т.к. большинство веществ не обладает летучестью. Для анализа объектов окружающей среды наиболее широко используют высокоэффективную ЖХ в адсорбционном и ионообменном вариантах.

Ионная хроматография (рис. 2) – это высокоэффективная жидкостная хроматография для разделения катионов и анионов на ионообменниках низкой емкости. Достоинства ионной хроматографии: возможность определять большое число неорганических и органических ионов, а также одновременно определять катионы и анионы; высокая чувствительность определения (до 1 нг/мл без предварительного концентрирования); высокая селективность и малое время определения; малый объем анализируемой пробы (не более 2 мл образца); широкий диапазон определяемых концентраций (от 1 нг/мл до 10000 мг/л); возможность использования различных детекторов и их комбинаций; возможность полной автоматизации определения; часто полное отсутствие предварительной пробоподготовки. Основные недостатки ИХ: сложность синтеза ионообменников, что значительно затрудняет развитие метода; более низкая по сравнению с ВЭЖХ эффективность разделения; необходимость высокой коррозионной стойкости хроматографической системы, особенно при определении катионов.



Рис 2. Professional IC VarioSystem - профессиональная ионохроматографическая система с использованием Metrohm-технологии частичного заполнения петли (MiPT) и кондуктометрическим детектированием

Метод основан на эквивалентном обмене ионов раствора на ионы неподвижной твердой фазы. Свойствами ионообменников обладает большое число различных природных и синтетических соединений, самые применяемые из них - синтетические органические иониты. Большинство этих ионообменников имеет матрицу из сополимера стирола с дивинилбензолом. Этот сополимер легко образуется и обладает достаточно высокой физической и химической устойчивостью в различных условиях. Полимер может быть использован в качестве ионообменника только после введения в матрицу ионогенных групп. Ионогенная группа состоит из двух ионов. Один из них прочно фиксируется за счет ковалентной связи и называется функциональной группой (фиксированным ионом). Ионы противоположенного заряда (противоионы) связываются с фиксированным ионом за счет электростатического взаимодействия. Эти ионы могут обмениваться на эквивалентное количество ионов того же заряда из раствора. Выбор неподвижной фазы имеет большое значение при проведении любого хроматографического разделения. Синтез сорбентов для ионной хроматографии затруднен, т.к. к ним предъявляется довольно много требований. Этим требованиям удовлетворяют поверхностно-пористые ионообменники, которые состоят из твердого инертного ядра, покрытого тонким слоем ионита. На таких сорбентах быстро устанавливается равновесие, поскольку диффузия в тонкую ионообменную пленку занимает мало времени. В результате ускоряется хроматографический процесс и достигается высокая эффективность разделения.

Наиболее часто ионную хроматографию используют для определения: анионов неорганических кислот (HCl, HNO₃, H₂S, H₃BO₃ и др.); моно- и дикарбоновых кислоты; щелочных и щелочноземельных металлов; анионных комплексов переходных металлов; алифатических аминов; оксидов азота, серы и фосфора.

Одно из важнейших направлений использования ионной хроматографии – анализ вод. Известно, насколько важно определять компоненты вод разного типа. Среди этих компонентов существенное место занимают неорганические анионы, ионы металлов, ионогенные органические вещества. Ионная хроматография заняла своё место в ряду аналитических методов, пригодных для определения указанных компонентов.

Таким образом, питьевая вода должна быть безопасна в эпидемиологическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства.

Качество питьевой воды должно соответствовать гигиеническим нормативам перед ее поступлением в распределительную сеть, а также в точках водозабора, наружной и внутренней водопроводной сети.

Ниже приведен список химических веществ, которые определяются описанными в работе методами:

а) солевой состав – минерализация, общая жесткость, хлориды, сульфаты, щелочность (дополнительно кальций, магний, натрий, калий);

б) микроэлементы – фтор, бор, нитриты, нитраты, медь, селен, стронций (дополнительно алюминий, бериллий);

в) тяжелые металлы – ртуть, свинец, кадмий, мышьяк, железо, хром, ванадий, цинк, уран (дополнительно барий, никель, марганец) [7, 8];

г) органические вещества – ПАВ, нефтепродукты, бензапирен, фенол, сумма хлорорганических, нитро-, фосфорорганических соединений, ХПК, БПК, растворенный кислород, суммарные углеводороды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № Х032-2018)

Список литературы

1. Игнатов, И. Вода и происхождение жизни: сборник научных статей / И. Игнатов, О.В. Мосин. - Москва; Берлин: Директ-Медиа, 2016. - 658 с.
2. Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Юрьева Г.А., Мамателашвили М.Т. Окисление двухвалентного железа в различных водных средах //Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 36-41.
3. Комягин Е.А., Мынин В.Н., Ляпин И.Ф., Аверина Ю.М., Лопатюк Ю.Ю., Терпугов Г.В., Терпугов Д.Г. Пути решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов//Экология и промышленность России. 2008. № 11. С. 21-23
4. Химия воды. В.И. Аксенов, Л.И. Ушаков, И.И. Ничкова. Издательство Урал. Ун-та, 2014 – 140 с.
5. Аверина Ю.М., Сальникова О.Ю., Труберг А.А., Терпугов Г.В., Кабанов О.В., Кацерева О.В., Комляшов Р.Б. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // Успехи в химии и хим. технологии – 2009. - Том. ХХІІІ, №2 (95) - С. 14-17
6. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса / Е.Н. Шаповалова, А.В. Пирогов. - Москва: МГУ им. Ломоносова, 2007. - 109 с.
7. Аверина Ю.М., Меньшиков В.В. Практическое изучение основ технологии обезжелезивания природных вод до питьевого качества различными режимами фильтрации с применением керамических мелкопористых трубчатых мембран// Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том. ХХІХ, №1 (160) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. - С. 82-85.
8. Аверина Ю.М., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Меньшиков В.В. Исследование скорости окисления ионов Fe²⁺ в воде при барботировании воздуха // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 79-82.

УДК 544.421.42:536.755

Пестрякова Е. А., Петракова А. Ю., Комарова С.Г.

БЕРЕЖЛИВОЕ ПРОИЗВОДСТВО. ПЕРВЫЕ ШАГИ К ВНЕДРЕНИЮ

Пестрякова Елизавета Алексеевна, студентка 3 курса факультета инженерной химии, e-mail: kalgina.elizaveta@bk.ru;

Петракова Анастасия Юрьевна, студентка 3 курса факультета инженерной химии, e-mail: petrakova.nastia2016@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Комарова Светлана Григорьевна, доцент кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Бережливое производство – это особая схема управления компанией. Основная её идея состоит в постоянном стремлении исключить любые виды издержек. Это относительно новая и уже успевшая доказать свою эффективность управленческая философия, основанная на оптимизации бизнес-процессов, учитывающей потребности и ожидания клиентов...

Ключевые слова: бережливое производство, исключение издержек, канбан, кайдзен, 5s и вытягивающее поточное производство.

LEAN MANUFACTURING. FIRST STEP TO IMPLEMENTATION.

Pestryakova E.A., Petrakova A. Y., Komarova S.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Lean manufacturing is a special company management scheme. The basic idea is to exclude any kind of expense This is a relatively new and already responding to the effectiveness of the management philosophy, based on the optimization of business processes, taking into account the needs and expectations of customers...

Keywords: lean manufacturing, cost exclusion, kanban, kaizen, 5s and pulling line production.

Главной задачей производственной системы является постоянное ее совершенствование или совершенствование «потока создания ценности» для целевой аудитории. Для достижения этой задачи необходимо рациональное сочетание всех процессов и на выходе будет получена продукция на выпуск которой потребовались минимальные трудовые затраты. Как следствие оказывается воздействие на экономические показатели и результаты производственно-хозяйственной деятельности организации, такие как рентабельность производства, себестоимость продукта, размер оборотных средств, объемы незавершенного производства и прибыль. Наравне с концепцией постоянного улучшения для многих организаций не менее важен вопрос эффективности производственных процессов с точки зрения сложности и продолжительности производственного цикла. Чем больше дополнительных производств участвует в производственном цикле, тем он длиннее и обладает меньшей эффективностью производства в принципе. Это объясняется тем, что необходимо прилагать огромное количество усилий, чтобы контролировать процесс и обеспечить его бесперебойную работу.

Многие компании видят способ решения этой проблемы с помощью внедрения в свою деятельность систему бережливого производства, поскольку ее применение позволяет минимизировать издержки,

оптимизировать производственный процесс и улучшать качество выпускаемого продукта. Бережливое производство – это особый способ управления производством и компанией в целом. Основопологающая идея бережливого производства заключается в непрерывном стремлении к исключению любых видов издержек, что подтверждают и авторы работы [1].

Впервые как указано в работе [2] оно было внедрено в промышленность Тайити Оно, который создал инновационную систему управления в корпорации Тойота в 1950-е годы. В дальнейшем огромный вклад в развитие как теории так и практического применения этой системы внес Сигео Синго, работавший в этой же корпорации, так же он внедрил способ быстрой переналадки. Система была исследована и концептуализирована американскими специалистами под названием lean manufacturing (lean production) – "тощее производство". Сначала данная концепция использовалась в первую очередь в автомобилестроении. Потом схема была применена к процессному производству, а впоследствии бережливое производство и его инструменты стали использоваться в сфере услуг, здравоохранении, торговле, секторе госуправления, коммунальном хозяйстве и даже в вооруженных силах. Тайити Оно было выделено семь основных видов издержек. Они появляются вследствие: перепроизводства, ненужных

перемещений, ожидания, выпуска дефектных товаров, транспортировки, лишних стадий обработки, выпуска дефектных товаров и лишних запасов. К вышеперечисленным видам был добавлен еще один пункт. Джеффри Лайкер, который занимался исследованием опыта внедрения бережливого производства в корпорации Toyota, выделил в качестве издержки еще и нереализованный потенциал служащих. Чтобы устранить потери очень важно их не только определить, но и понять причины их появления.

В данной управленческой философии выделяют обычно три вида или источника потерь:

1. *Муда* — бесполезность, избыточность, расточительность.

2. *Мура* — неравномерность, отсутствие ритма. Издержки, возникающие в следствие прерывистого графика, неравномерного производства.

3. *Мури* — неразумность, перегруженность. Перегруженность сотрудников, из-за чего в долгосрочной перспективе они становятся менее эффективными.

Бережливое производство можно представить в качестве процесса, который разделен на пять стадий:

1. Определение ценности конкретного товара.

2. Установление потока создания ценности данного продукта.

3. Обеспечение непрерывного течения потока.

4. Предоставление потребителю возможности вытягивать товар.

5. Стремление к совершенству.

Из многочисленных принципов, на которых держится концепция бережливого производства, следует выделить:

1. Стремление к достижению отличного качества. Этот принцип подразумевает сдачу товара с первого предъявления, применение схемы "ноль дефектов", выявление и решение проблем на самых ранних стадиях их возникновения.

2. Создание долгосрочного взаимодействия с потребителем путем разделения затрат, рисков и информации.

3. Гибкость.

После выделения основных целей, этапов процесса внедрения и принципов бережливого производства, необходимым становится понять с помощью каких инструментов происходит его практическое внедрение. Авторы [4] обычно выделяют восемь основных инструментов внедрения бережливого производства, рассмотрим их краткую характеристику:

1. *Создание карты потока формирования ценности* – это простая и понятная графическая схема материальных и информационных процессов, выполнение которых необходимо, чтобы предоставить клиенту товар или услугу. Она позволяет наглядно предоставлять информацию о слабых местах потока и дает возможность анализа, который позволяет выявить существующие трудности на производстве наподобие побочных расходов или неэффективных процессов. А на основании проведенного анализа разрабатывается дальнейший план улучшений.

2. *Вытягивающее поточное производство (pull production)* – это такой способ организации

производства, где объем продукции на каждом этапе находится в зависимости от потребностей следующих этапов производства, а в дальнейшем и от спроса потребителей на данный товар или услугу. В идеальной реализации поточного производства должен сформироваться поток из одной товарной единицы, т.е. пока не появляется запрос от потребителя, производитель ничего не изготавливает. Таким образом каждое нижестоящее звено этой цепи определяет действия вышестоящего, потребитель «вытягивает» продукт с предыдущих ступеней потока производства.

3. *Канбан* – это оповещение работников (посредством разрешения или указания) о том, что необходимо начать производство или изъять некое количество продукции. Канбан в системе бережливого производства используется для планирования цикла изготовления и сбыта товара, начиная с прогнозирования спроса и постановки задания для работников и заканчивая распределением нагрузки на производственных мощностях. Необходимо соблюдать следующие принципы для оптимизации методики Канбан:

- не выпускать лишней продукции,

- не начинать производство раньше, чем это необходимо,

- инициировать производство лишь при наличии насущной потребности в продукции.

4. *Кайдзен* – это подход к управлению предприятием, основывающийся на непрерывном улучшении качества. Термин "кайдзен" означает внедрение в жизнь идей, основанных на здравом смысле с минимальными затратами. Реализация этой идеи является одним из первых шагов к внедрению бережливого производства. Ее сформулировал в 1950 году доктор Деминг. Внедрение этого принципа принесло большие доходы Японским компаниям. Заслуги Деминга были оценены по достоинству и он был награжден императором медалью, а через некоторое время Союз науки и техники Японии объявил приз им. Деминга за качество промышленных товаров. В каждом промышленном секторе создавались условия для обеспечения наивысшей эффективности и производительности достоинства данной системы были довольно высоко оценены. Школа мысли кайдзен настаивает на том, что постоянные преобразования выступают в качестве единственного пути к прогрессу. Преимущества системы наглядно показывает взлет экономики Японии. Это признают не только сами японцы, но и эксперты со всего мира.

5. *Внедрение системы "5S"* – это один из основных инструментов бережливого производства.

Система 5S имеет несколько главных аспектов:

1) Она основывается на отечественной теории и практике научной организации труда (НОТ), принципах упорядочения производственной среды, создании условий, способствующих повышению производительности, качества и безопасности труда

2) Этот опыт широко используется на японских предприятиях более 50 лет, а в последнее время – система "5S" используется во многих промышленно

развитых и развивающихся странах мира. Каору Исикава является одним из её создателей является японский теоретик и практик организации производства.

3) Это более чем десятилетний опыт внедрения на несколько десятках отечественных предприятий и в ряде организаций данной системы.

“5S” подразумевает проведение таких процедур как наведение чистоты и порядка, создание безопасных и максимально удобных условий труда, налаживание дисциплины и все это проводится с вовлечением всего персонала. Но важно понимать, что система “5S” это не периодическое проведение уборки офиса, а новая организация рабочей среды и совсем другое отношение к ней. Оно подразумевает постоянное поддержание высокоорганизованного, чистого и безопасного рабочего пространства.

Выделяются 5 основных принципов системы:

1. сэйри, или сортировка: отделение нужных предметов от ненужных, выбрасывание ненужных;

2. сэйтон, или наведение порядка: раскладывание нужных инструментов так, чтобы легко и быстро их находить и использовать;

3. сэйсо, или поддержание чистоты: уборка рабочего места, забота о гигиене и опрятности;

4. сэйкэцу, или стандартизация: условие, позволяющее выполнять предыдущие три правила методики;

5. сицукэ, или создание привычки: приучение себя к методичному и правильному следованию технологиям, стандартам производства и правилам внутреннего распорядка.

6. *SMED* («смена штампа за одну минуту») – это система позволяющая осуществить быструю перенастройку оборудования. Она подразумевает, что замена или переналадка оборудования должна совершаться максимально быстро, в диапазоне нескольких минут или даже секунд.

7. *TPM*, или *Total Productive Maintenance* – это методика эффективного обслуживания оборудования, к которому привлекается весь персонал. Цель методики заключается в максимально продуктивном и бережливом использовании техники путем профилактического ремонта и поддержания ее в рабочем состоянии. Главная задача TPM заключается в обнаружении и устранении дефектов оборудования прежде чем оно смогут вызвать проблемы. Для достижения этой задачи составляются графики профилактического техобслуживания, где прописываются в подробностях чистка, смазка, ремонт техники и т.д. В итоге достигается повышение показателя полной эффективности оборудования (ОПЕ).

8. *JIT*, или *Just-In-Time* («строго вовремя») – это способ бережливого использования материалов и сырья. На каждом этапе производства необходимые компоненты доставляются строго к нужному моменту. Соблюдение этого правила позволяет не переполнять склады и не накапливать недоделанные изделия.

Согласно исследованиям авторов [3] внедрение бережливого производства способно оказать

существенное влияние на множество бизнес-процессов, таких как:

- В 10-100 раз может сократиться продолжительность цикла изготовления

- В 5-50 раз могут сократиться случаи брака

- В 5-20 раз могут сократиться простои

- В 3-10 раз может увеличиться производительность

- В 2-5 раз могут сократиться складские запасы

- В 2-5 раз могут ускориться поставки новой продукции на рынок

Бережливое производство в России начали внедрять лишь в 2004 году и уже к 2007 году оно показало впечатляющие результаты. И тому есть не один пример:

- На 30% сократились затраты в областях нефтедобычи, приборостроения, сборки автомобильных узлов

- На 30% высвободились производственные площади в области приборостроения

- На 50% сократилось незавершенное производство в области нефтедобычи

- На 45% повысилась эффективность оборудования в области цветной металлургии

Lean-технологии в своей работе сегодня используют такие отечественные компании как ОК «Русал», ООО «Эксперт Волга», ЭПО «Сигнал», ПАО «КамАЗ», ООО «Орифлэйм Косметикс», ПГ «Группа Газ», ООО «ЕвроХим» и десятки других крупнейших организаций. Бережливое производство дает возможность компаниям без крупных инвестиций и используя в основном внутренние резервы достигать повышения производительности труда. Lean-система – это не только особый подход к производству благодаря которому возможно сделать производство более эффективным, но и создать более благоприятные условия для формирования корпоративной культуры, в которой сотрудники оказывают прямое воздействие на достижение компанией успехов.

Список литературы

Статьи из журналов и сборников:

1. Омельченко, И. Н. Система показателей оценки эффективности промышленного предприятия при внедрении бережливого производства [Текст] / Омельченко И.Н., Комарова С.Г., Лазарев С.В. // Менеджмент в России и за рубежом. - 2014.

2. ФБ.ру – Размещение и публикация статей: Бережливое производство и его инструменты [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://fb.ru/article/189365/berjlivoe-proizvodstvo-i-ego-instrumentyi-berjlivoe-proizvodstvo---eto> (дата обращения: 09.02.18).

3. Имаи, М. Кайдзен: Ключ к успеху японских компаний/ М. Имаи. – М.: Альпина Бизнес Бук, 2005. – 274с.

4. Интеллектуальный клуб 4brain [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://4brain.ru/blog/lean-berjlivoe-proizvodstvo> (дата обращения: 09.02.18).

УДК 621.762

Калайда Т.А., Кирсанкин А.А., Каплан М.А., Смирнов М.А., Севостьянов М.А.

СФЕРИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

Калайда Тамара Андреевна, студентка 2 маг. курса факультета инженерной химии, e-mail Kalayda_tamara@mail.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, 9;

Кирсанкин Андрей Александрович, к.ф.-м.н., с.н.с.;

Каплан Михаил Александрович, м.н.с., аспирант 2 курса;

Смирнов Максим Александрович м.н.с., аспирант 3 курса;

Севостьянов Михаил Анатольевич, к.т.н., заведующий лабораторией физико-химических основ металлургии цветных и редких металлов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, Москва, Россия

В статье показаны результаты исследований сферических металлических порошков коррозионностойких сталей 17-4PH, 310, 304L и 316L, полученных методом газовой атомизации, на содержание примесей газов в составе частиц и определена морфология частиц.

Ключевые слова: аддитивные технологии, газовая атомизация, коррозионностойкие стали, сферические порошки.

STAINLESS STEEL SPHERICAL POWDERS PRODUCED BY THE GAS ATOMIZATION METHOD

Kalayda T.A., Kirsankin A.A.*, Kaplan M.A.*, Smirnov M.A.*, Sevostyanov M.A.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* Institute of Metallurgy and Materials Science. A.A. Baykova Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The article reveals the results of researches of spherical metallic powders of stainless steel 17-4PH, 310, 304L, and 316L, produced by the method of gas atomization, on the content of gas impurities in the particles, and determined the morphology of the particles.

Keywords: additive manufacturing, gas atomization, stainless steel, spherical powders.

Для обеспечения современных требований производства необходимо совершенствовать технологию получения изделий. На сегодняшний день одними из самых перспективных технологий создания деталей являются аддитивные технологии, которые позволяют получать изделия со сложной геометрической формой. Также преимуществом данной технологии можно назвать отсутствие необходимости изготовления дополнительных оснасток [1].

Аддитивные технологии позволяют создавать изделия из разных материалов, в том числе из металлов и их сплавов. Самым распространенным аддитивным методом является селективное лазерное плавление, суть которого заключается в послойном последовательном расплавлении порошкового материала со сферической формой частиц при помощи лазерного излучения. Сферическая форма частиц порошка обеспечивает компактность и равномерность укладки частиц требуемого объема, что необходимо для изготовления качественных бездефектных изделий. Существует несколько способов получения сферических частиц порошков.

От способа получения металлических сферических порошков для аддитивных технологий будут зависеть их свойства. Способы получения сферических порошков условно разделяют на два подхода. Первый подход состоит из двух этапов. На первом этапе получают порошок нерегулярной формы, например, механическим измельчением или

гидрированием, а на втором – полученный порошок сфероидизируется в плазме. Другой подход заключается в получении сферического порошка из массивного образца сплава путем его распыления на мелкие капли. Этот процесс называют атомизацией.

Атомизация может быть осуществлена различными способами в зависимости от характеристик сплава и требований к получаемому порошку. Самым распространенным видом атомизации является газовая. Данным методом создают большинство порошков разных марок сталей, так как процесс позволяет получать сферические порошки с высокой производительностью [1]. В основе метода лежит получение металлических сферических частиц порошка путем распыления расплава на мелкие капли в потоке инертного газа с последующим их затвердеванием. За счет сил поверхностного натяжения капли расплава приобретают сферическую форму [2].

Наиболее используемыми сферическими порошками являются порошки коррозионностойких сталей, которые применяются во многих отраслях и производятся в больших объемах. Тем не менее использование сферических порошков коррозионностойких сталей для изготовления изделий аддитивными методами зачастую ограничивается свойствами порошка. В данной работе были определены свойства сферических порошков сталей марок 17-4PH, 310, 304L и 316L,

полученных методом газовой атомизации, которые во многом будут определять свойства конечного изделия, полученного аддитивными методами. Определение массовых долей газообразующих примесей в образцах сферических порошков коррозионностойких сталей проводили методом восстановительного плавления. Количество углерода устанавливалось в керамическом тигле в индукционной печи и детектировалось по количеству выделившегося углекислого газа в инфракрасной ячейке газоанализатора CS-600 фирмы Leco, а массовые доли кислорода и азота – в

потоке инертного газа-носителя, гелия, и детектировались в инфракрасной и кондуктометрической ячейках газоанализатора TC-600 фирмы Leco соответственно. Определение содержания водорода проводилось также с помощью инертного газа-носителя, только в качестве газа использовался аргон высокой чистоты. Детектирование водорода осуществлялось в кондуктометрической ячейке газоанализатора RHEN-602 фирмы Leco. Результаты представлены в таблице 1 [3].

Таблица 1. Массовая доля кислорода, азота, углерода и водорода в образцах порошков, % [3]

№	Марка стали	O	N	C	H
1	17-4PH	0,037 ± 0,003	0,11 ± 0,01	0,030 ± 0,001	0,0008 ± 0,0002
2	310	0,061 ± 0,001	0,14 ± 0,01	0,372 ± 0,003	0,0016 ± 0,0003
3	304L	0,066 ± 0,003	0,21 ± 0,01	0,030 ± 0,001	0,0016 ± 0,0004
4	316L	0,061 ± 0,005	0,077 ± 0,001	0,017 ± 0,001	0,0008 ± 0,0001

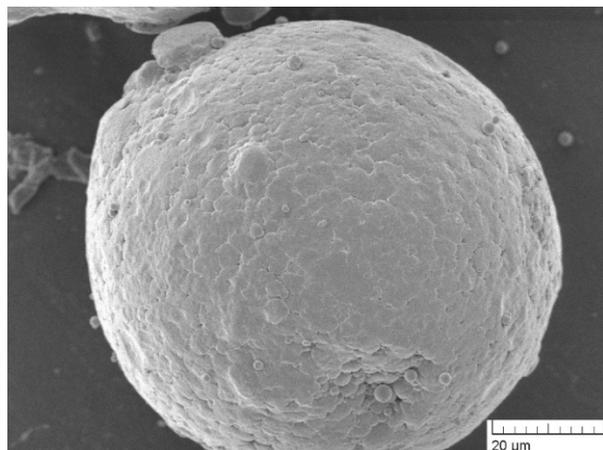
Как видно из таблицы содержание газообразующих примесей в порошках больше, чем в массивных образцах сталей, однако важно отметить, что свойства конечного изделия, полученного из порошка аддитивными методами, будут определяться в первую очередь условиями получения.

К недостаткам метода газовой атомизации можно отнести повышенное содержание примесей, таких как кислород, водород и азот, в сферических порошках сталей. Наличие кислорода и азота способствует уменьшению показателей вязкости и пластичности стали, а также может приводить к возникновению дефектов в виде раковин и трещин, а увеличенное количество водорода повышает хрупкость и способствует образованию флокенов в конечном изделии.

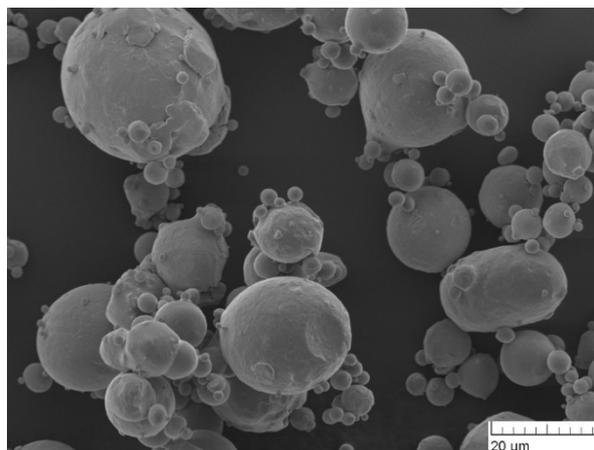
Важной характеристикой для порошков, которые в дальнейшем будут использованы в аддитивных технологиях, является текучесть. Негативным образом на текучесть сферических порошков могут влиять агломераты частиц и сателлиты на

поверхности частиц. В связи с этим методом сканирующей электронной микроскопии была определена морфология частиц. На рисунке ниже представлены СЭМ-изображения частиц порошков коррозионностойких сталей.

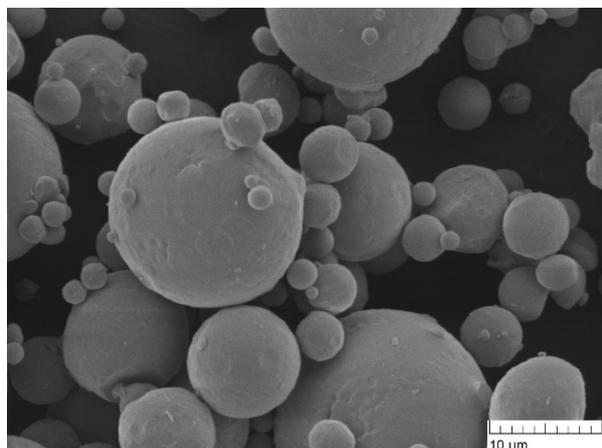
На СЭМ-изображениях (рис.1) видно, что все частицы имеют сферическую форму, однако присутствуют агломераты частиц и сателлиты, а на частицах порошков сталей 17-4PH и 310 встречаются также кратеры, связанные с соударением частиц во время затвердевания. У порошка стали 304L преобладают частицы двух размеров, что может потребовать просеивания в случае, когда для изготовления детали аддитивным методом будет необходимо преобладание частиц одного размера. Поверхность частиц стали 17-4PH имеет чешуйчатый вид, в углублениях наблюдаются мелкие частицы. Наличие дефектов на поверхности частиц и агломератов может потребовать при дальнейшем использовании порошков коррозионностойких сталей проведение дополнительной обработки.



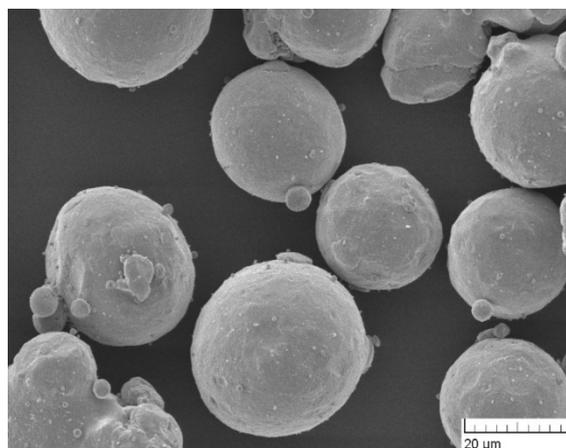
сталь 17-4PH



сталь 310



сталь 304L



сталь 316L

Рис 1. СЭМ-изображения частиц порошков сталей.

Также для исследования порошков был определен дисперсный состав с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec производителя Fritsch. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Дисперсный состав, мкм

№	Марка стали	Диапазон размера 80% частиц	Среднее значение
1	17-4PH	90 – 171	128
2	310	5 – 26	14
3	304L	6 – 52	24
4	316L	23 – 49	35

Размер частиц порошков всех сталей, за исключением 17-4PH, попадает в предпочтительный диапазон для аддитивных методов, который равен от 20 до 100 мкм. Частицы порошка стали марки 304L имеют бимодальное распределение с пиками в районе 13 и 32 мкм. В ходе исследования было выявлено, что порошок стали 316L имеет лучшую морфологию по сравнению с другими порошками, так как частицы имеют меньшее количество дефектов. По сравнению с другими порошками у частиц порошка стали 310 наибольшее количество дефектов в виде сателлитов и кратеров.

Таким образом, исследуемые порошки коррозионностойких сталей 17-4PH, 310, 304L и 316L, полученных методом газовой атомизации, не имеют серьезных дефектов в структуре, которые могли бы значительно повлиять на качество создаваемой детали методом лазерного плавления,

но при этом стоит учитывать особенности структуры и состава порошков.

В дальнейшем необходимо изучить наличие или отсутствие пор внутри частиц, определить насыпную плотность, как один из важнейших технологических параметров, и оценить текучесть порошков. Для оценки текучести порошка используют четыре основных метода: угол естественного откоса, коэффициент сжимаемости или отношение Хауснера, скорость вытекания, метод сдвиговой ячейки. Определение данных параметров позволит более полно охарактеризовать свойства сферических порошков, что важно для создания качественных изделий аддитивными методами.

Список литературы

1. Григорьев А.В., Разумов Н.Г., Попович А.А., Самохин А.В. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017 Т. 23 № 1, 247–255 сс.
2. Smirnov M A., Kaplan M.A., Sevostyanov M.A. Receiving finely divided metal powder by inert gas atomization. IOP Conf Ser Mater Sci Eng., 2018, v.347, pp.1-5.
3. Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Смирнов М.А., Калайда Т.А., Севостьянов М.А. Содержание примесей в образцах сферических порошков коррозионностойких сталей // Четвертый междисциплинарный научный форум // Сборник материалов Т. 3, Секция 5 «Конструкционные материалы», Москва, 2018 г, 130-131 сс.

УДК 338

Аверина Ю.М., Наумкина В.А., Зуева Е.Р.

УПРАВЛЕНИЕ РИСКАМИ ПАО «КАМАЗ»

Аверина Юлия Михайловна – к.т.н., доцент каф. ИМиЗК, председатель ОСМУСС РХТУ имени Д.И. Менделеева, e-mail: averinajm@mail.ru

Наумкина Виктория Андреевна - магистрант кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Зуева Екатерина Романовна – инженер научно-исследовательской части РХТУ им. Д. И. Менделеева
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Управление рисками возникает при потребности в принятии сложных решений. Оценивать риски необходимо на этапах разработки продукта, при изучении целесообразности внесения изменений, при выявлении отклонений, для организации рабочего пространства, то есть там, где есть, проблема выбора из нескольких вариантов и нет однозначных нормативных требований. Результат управления рисками заключается в выборе и реализации стратегии контроля значимых рисков. Задача в принятии правильных, сбалансированных решений.

Ключевые слова: управление рисками, КАМАЗ, риск-менеджмент, мониторинг факторов, диверсификация.

RISK MANAGEMENT OF KAMAZ PJSC

Averina J.M., Naumkina V.A., Zueva E.R.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Risk management occurs when the need for making complex decisions. It is necessary to assess risks at the stages of product development, when studying the feasibility of making changes, when deviations are detected, for organizing the working space, that is, where there is a problem of choosing from several options and there are no unambiguous regulatory requirements. The result of risk management is the selection and implementation of a significant risk control strategy. The task is to make the right, balanced decisions.

Keywords: risk management, KAMAZ, risk management, monitoring factors, diversification.

Основной целью предприятий на современном этапе деятельности становится стремление создавать собственный неповторимый продукт, не имеющий аналогов [1]. Для достижения этой цели предприятия осуществляют мероприятия по инвестированию собственных средств в инновации, финансируя собственные научные разработки и исследования, производят их внедрение в производство, а также продвигают на рынок [2].

На сегодняшний день существует множество определений понятия «риск». В самом общем виде риск – это вероятность отклонения планируемых результатов от поставленной цели вследствие неопределенности будущих событий [3].

Такие специфические аспекты автомобильной отрасли как, волатильность рынка, высокая конкуренция со стороны мировых производителей, рост требований к вариативности продукта, необходимость постоянного инвестирования в разработки, зависимость от поставщиков, сокращение жизненного цикла продукта и иные факторы, наряду с внедрением в экономику и промышленность глобально конкурентоспособных цифровых технологий, делают автомобилестроение подверженным широкому спектру рисков и, в то же время, обладающим значительным потенциалом для

технологического прорыва, обеспечивающего производство конкурентоспособной, востребованной и кастомизированной продукции нового поколения [4].

При разработке мероприятий по минимизации рисками предприятие может использовать различные методы управления рисками, своевременное применение которых, а также их рациональное сочетание способно значительно снизить вероятность наступления рискованного события либо минимизировать возможный ущерб.

Для снижения негативного воздействия потенциальных угроз и оптимизации благоприятных возможностей в ПАО «КАМАЗ» внедрена и успешно функционирует система управления рисками, рассматриваемая менеджментом ПАО «КАМАЗ» как важная часть системы кооперативного управления и нацеленная на обеспечение реализации стратегических и операционных целей ПАО «КАМАЗ», сохранение непрерывности деятельности бизнеса в долгосрочной перспективе.

Воздействие потенциальных угроз оценивается по двум параметрам: вероятности их возникновения и степени последствий для ПАО «КАМАЗ». Оценка параметров риска может носить качественный или количественный характер.

Основные методы управления рисками:

- Принятие риска (устранение возможных последствий наступления рискованной ситуации и покрытие убытков за свой счет);
- Избегание от риска (уклонение от деятельности, связанной с риском, т.е. отказ от каких-либо операций/вложений);
- Передача риска. Решение о передаче риска зависит от характера деятельности, важности связанной с риском операции и её финансовой значимости. Стандартные механизмы передачи рисков включают: страхование, передача рисков партнерам, аутсорсинг, диверсификация деятельности, хеджирование;

- Контроль/сокращение риска- контроль над уровнем риска (регулярный анализ информации о рисках), принятие мер по снижению вероятности наступления рискованного события и/или снижению возможного ущерба [5].

ПАО «КАМАЗ» уделяет особое внимание вопросам мониторинга влияния отдельных внешних внутренних факторов на деятельность компании, в отношении которых проводятся регулярная оценка мероприятий, призванных снизить вероятность и последствия реализации рисков для достижения стратегических целей.

Табл.1. Основные факторы риска

Описание риска	Действия по управлению риском
Снижение объема рынка РФ стран ближнего и дальнего зарубежья	<ul style="list-style-type: none"> • Диверсификация продуктового портфеля и рынков сбыта, выход на новые экспортные рынки, что также подразумевает механизм натурального хеджирования, который обеспечивает нивелирование влияния изменений курса национальной валюты на снижение конкурентоспособности продукции на мировых и внутренних рынках. • Реорганизация дилерской и сервисной сети, внедрение мероприятий по мотивации и стимулированию инвестиций со стороны дилеров, стимулирование потребительского спроса путем реализации программы финансирования клиентов совместно с банками, факторинговыми и лизинговыми компаниями. • Взаимодействие с органами власти по разработке и внедрению государственных программ поддержки автопроизводителей.
Усиление конкуренции со стороны азиатских автопроизводителей, АО «АЗ» УРАЛ, ОАО «МАЗ». Высокая конкуренция на целевых рынках экспорта	<ul style="list-style-type: none"> • Выпуск нового модельного ряда автомобилей КАМАЗ по потребительским свойствам и техническим характеристикам соответствующих европейским конкурентам. • Реализация программы повышения качества продукции, гарантийного и постгарантийного обслуживания. Осуществление мероприятий по снижению издержек(реинжиниринг, оптимизация производственных мощностей, бережливое производство, мероприятия по сбережению и замещению сырьевых и энергетических ресурсов, применение альтернативных материалов на литейном производстве), снижение себестоимости компонентной базы автомобиля, оптимизация расходов, повышение производительности труда. • Взаимодействие с органами власти по разработке и внедрению государственных программ поддержки автопроизводителей.
Снижение степени защиты рынка	<ul style="list-style-type: none"> • Усиление правовой работы по фактам нарушения законодательства об интеллектуальной собственности. Проведение маркетинговых мероприятий, поддерживающих сбыт оригинальных запасных частей. • Осуществление мероприятий по противодействию недобросовестного импорта и по продвижению интересов отрасли на законодательном уровне.
Прекращение программ государственной поддержки	<ul style="list-style-type: none"> • Взаимодействие с органами власти по разработке и внедрению гостпрограмм поддержки автопроизводителей.
Ценовое давление поставщиков металла, материалов и комплектующих изделий	<ul style="list-style-type: none"> • Консолидация закупок Группы организаций ПАО «КАМАЗ» с целью получения наилучших условий, выбор поставщиков на тендерной основе, реализация программы по повышению энергоэффективности производства. • Осуществление непрерывного мониторинга цен и складских запасов. • Осуществление мероприятий по локализации производства и диверсификации поставок комплектующих из различных регионов мира. Установление долгосрочных отношений с ключевыми поставщиками с использованием ценовых формул, поиск альтернативных поставщиков[6].

Суть риск-менеджмента заключается в своевременном выявлении, оценке и классификации внешних и внутренних рисков, свойственных как основной операционной деятельности, так и инвестиционной, с целью их оптимизации и получении максимальной выгоды от складывающихся ситуаций посредством скоординированных действий по управлению рисками, обеспечивая адаптивность ко внешней и внутренней среде и эффективность ее функционирования [7].

Совокупность долгосрочных целей и задач в деятельности предприятия и управления рисками в процессе ее осуществления, а также методов и способов их достижения, используемых предприятием с целью повышения эффективности и снижения негативного воздействия при наступлении рисков событий, образуют систему стратегического управления рисками. Построение этой системы играет первостепенную роль в обеспечении эффективного функционирования предприятия, повышении темпов его экономического развития и конкурентоспособности в условиях рыночной среды в среднесрочной и долгосрочной перспективе в процессе осуществления производственной деятельности.

Соглашение между Министерством образования и науки российской федерации и Публичным акционерным обществом "КАМАЗ" о предоставлении субсидии из федерального бюджета на реализацию комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства, выполняемого с участием ФГБОУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" № 074-11-2018-008 от «5» июня 2018 г. Договор № РХТУ-218-1/2017 на выполнение научно-

исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ (НИОКТР) по теме: «Разработка и создание высокотехнологичного производства городского коммунального электрического грузового автомобиля с расширителем пробега и с системой полуавтономного управления движением автомобиля» от 25.10.2017.

Список литературы

1. Аверина Ю.М., Графов Д.Ю., Моисеева Н.А., Рыбина Е.О. Топливные элементы для экологически чистого автомобильного транспорта//Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 14 (210). С. 9-12
2. Инновационный тип развития экономики России: Учебное пособие. – М.: РАГС, 2005.- 252с.
3. Есипов, В.Е. Риски в оценке: теория, методы измерения : учебное пособие /В.Е.Есипов, Г.А. Маховикова, С.К. Мирзаянов. - СПб.: Изд-во СПбГУЭФ, 2008. - 136 с.
4. Авдошин С. М. Информатизация бизнеса. Управление рисками/С.М. Авдошин Е. Ю. Песоцкая. – М.:ДМК Пресс,2011.-176с.
5. Лапченко Д.А. Методы оценки риска инвестиционных проектов / Д.А. Лапченко//Планово-экономический отдел.-2013.- №3.-с.23-36
6. Рыхтикова Н.А. Анализ и управление рисками организации: Учебное пособие / Н.А. Рыхтикова.- М.:Форум,2012.-420с.
7. Ермасова, Н.Б. Риск-менеджмент организации: учебно- практическое пособие /Н.Б.Ермасова .- М.: Научная Книга, 2008.- 240 с.

УДК 006.88

Пестрякова Е. А., Петракова А. Ю., Комарова С.Г.

СИСТЕМА ХАССП – АНАЛИЗ РИСКОВ И КРИТИЧЕСКИЕ КОНТРОЛЬНЫЕ ТОЧКИ

Пестрякова Елизавета Алексеевна, студентка 3 курса факультета инженерной химии; e-mail:

kalgina.elizaveta@bk.ru

Петракова Анастасия Юрьевна, студентка 3 курса факультета инженерной химии, e-mail:

petrakova.nastia2016@yandex.ru

Комарова Светлана Григорьевна, доцент кафедры Инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail:

komsvetka@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д.9,

Компании-производители пищевых продуктов, внедряя на своих предприятиях систему ХАССП, обеспечивают тем самым защиту своей продукции или торговой марки (бренда) при продвижении товара на рынке. Главная цель системы НАССР - предвидеть и предупреждать ошибки при помощи поэтапного контроля на протяжении всего жизненного цикла продукции.

Ключевые слова: система ХАССП, контрольные точки, производство пищевых продуктов

HACCP SYSTEM - HAZARD ANALYSIS AND CRITICAL CONTROL POINTS

Pestryakova E.A., Petrakova A. Y., Komarova S.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Companies-manufacturers of food products, introducing the HACCP system at their enterprises, thus provide protection of their products or brand in the promotion of goods on the market. The main purpose of the HACCP system is to anticipate and prevent errors through step - by-step control throughout the product life cycle.

Keywords: system HACCP, control points, food production

ХАССП – это концепция, которая предусматривает постоянную идентификацию, оценку и управление опасными факторами, значительно влияющими на безопасность продукции.

Эта система обеспечивает контроль на всех этапах жизненного цикла продукции пищевых продуктов. Особое внимание следует обратить на критические контрольные точки. В них отражаются все виды рисков, которые могут быть предотвращены или снижены до требуемого уровня. в результате использования установленных мер контроля.

Для внедрения системы ХАССП производителю недостаточно контролировать качество и методы производства своего продукта, также необходимо контролировать качество соблюдения принципов системы ХАССП у поставщиков сырья

Система ХАССП не даёт гарантию отсутствия рисков. Она предназначена для сведения возникновения рисков к минимуму, вызванных какими-то проблемами с безопасностью пищевой продукции.

Систему ХАССП можно считать эффективной системой управления производством, которая используется для уверенного продвижения

предприятия на рынке пищевых продуктов. Она обеспечивает защиту производственных процессов от биологических, химических, физических и других рисков загрязнения.

Принципы НАССР

По ГОСТ Р 51705.1-2001 «Системы качества. Управление качеством пищевых продуктов на основе принципов ХАССП. Общие требования» система ХАССП должна разрабатываться с учетом указанных требований [1]:

Организация работ

Ответственность за безопасность продукции несёт руководство организации. Так же в его обязанности входит определение политики и её осуществление, определение области распространения системы ХАССП. Необходимо определить виды продукции на которую распространяется система ХАССП, распределить по этапам жизненного цикла продукции требования.

В производстве пищевой продукции можно выделить следующие этапы жизненного цикла продукции: производство, хранение, транспортирование, продажа и потребление. Так же сюда включается сфера общественного питания.

Исходная информация для разработки системы НАССР

Для каждого вида продукции должна быть составлена информация, содержащая:

- нормативные документы, по которым будет изготавливаться продукция;
- наименование основного сырья;
- требования безопасности;
- условия хранения и срок годности продукции.

3. Опасные факторы и предупреждающие действия

Необходимо определить виды опасностей, которые могут возникнуть при производстве. После по каждому фактору потенциальной опасности проводят анализ риска, указывая его вероятность и последствия, которые он влечёт за собой.

Далее разрабатываются документированные предупреждающие действия, которые помогут свести к минимуму или устранить потенциальные опасности.

4. Критические контрольные точки

Определяются критические контрольные точки для каждого опасного фактора, по которым будет определяться состояние производства. Рекомендуется алгоритм определения критических контрольных точек методом «Дерева принятия решений» [1].

5. Критические пределы

Для выше разобранных критических контрольных точек следует установить критические пределы, которые будут включать в себя:

- допустимые пределы;
- критерии идентификации;
- критерии допустимого риска.

6. Система мониторинга

Необходимо установить функциональную систему мониторинга за каждой контрольной точкой, для получения актуальной информации об изменениях установленных показателей. Также надо определить регулярность мониторинга и документировать показатели приборов при выявлении нарушений.

7. Корректирующие действия

Должны быть установлены корректирующие действия, необходимые в случае нарушения. Корректирующие действия могут быть планируемыми, с занесением в рабочие листы и оперативными, применяемые по факту нарушения, после быстрого обсуждения сотрудников плана действий.

8. Внутренние проверки

Предприятие-изготовитель должно проводить внутренние проверки, как после внедрения системы ХАССП, так и во время производства с установленной периодичностью. Программа проверки может включать в себя:

- анализ поступивших жалоб;
- оценку соответствия процедур документации;
- проверку выполнения предупреждающих действий;
- анализ результатов проводимых мониторингов;
- актуализацию документов;
- оценку эффективности работы системы ХАССП.

9. Документация

Установлена необходимая документация системы ХАССП, включающая в себя основные документы, такие как: отчёты о работе; политика безопасности; информация о продукте и производстве; процедуры корректирующих действий и др.

Система ХАССП не может существовать сама по себе. Вместе с ней на производстве необходимо использование санитарных правил и норм, контроля концентрации вредных веществ и других требований для переработки пищевой продукции, а также высокая ответственность руководства организации.

После внедрения на производстве системы ХАССП проводится ее верификация. Задачей данной процедуры является оценка правильности работы ХАССП, ее соответствие входным требованиям и поставленным задачам, а также идентификация проблем, которые могли возникнуть при ее реализации.

В ГОСТ Р ИСО 22000-2007 «Системы менеджмента безопасности пищевой продукции. Требования к организациям, участвующим в цепи создания пищевой продукции» приведён план ХАССП[2]:

- опасности, угрожающие безопасности пищевой продукции;
- мероприятия по управлению рисками;
- критические пределы;
- корректирующие действия, при превышении критических пределов;
- распределение ответственности и полномочий;
- ведение записей при мониторинге.

Данный план разрабатывается для каждой контрольной точки, учитываются все особенности продукции, для которой установлена эта контрольная точка. Мы считаем этот план оптимальным для пищевых производств, так как он прост в составлении и эксплуатации. Благодаря ему можно оперативно отреагировать на выход показателя за критические пределы, поддерживая безопасность и качество выпускаемой продукции на заданном уровне.

Метод оценки критической точки

Нами была разработана простая и эффективная схема анализа процесса работы с критической точкой. Используя данную схему предприятие-изготовитель может быстро понять, что необходимо доработать или заменить в разработке критической точки. Схема представлена на рисунке 1.

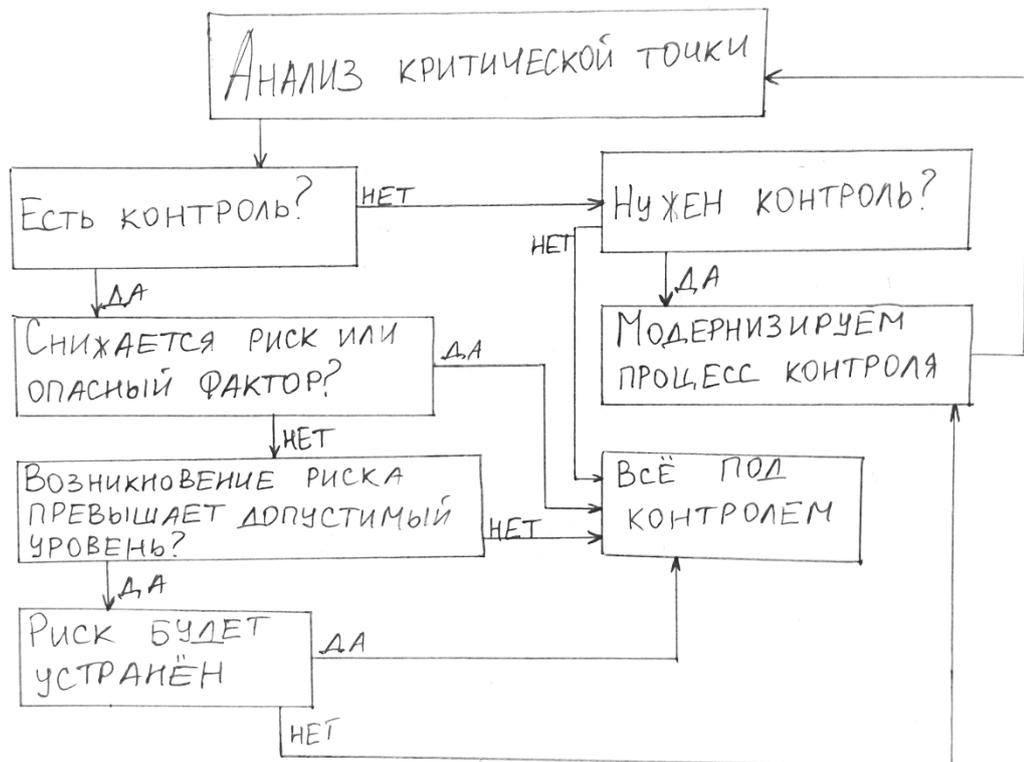


Рисунок 1 – Схема анализа критической точки

Сертификация системы ХАССП

Для подтверждения соответствия существующей на производстве системы безопасности пищевых продуктов ХАССП установленным в стандарте требованиям можно сертифицировать внедрённую систему. Процедура будет относиться к добровольной сертификации. Сертификацию проводит аккредитованный орган на проведение оценки соответствия производства системам безопасности ХАССП. По прохождении сертификации выдаётся сертификат и лицензия на знак соответствия.

Сертификат будет гарантировать потребителю соблюдение производителем всех необходимых требований безопасности. Что повысит конкурентоспособность продукта на рынке, а также даст возможность выхода на мировой рынок, так как во многих странах соблюдение стандартов ХАССП

являются обязательными для производителей пищевой продукции.

Список литературы

Национальные стандарты Российской Федерации:

1. ГОСТ Р 51705.1-2001 Системы качества. Управление качеством пищевых продуктов на основе принципов ХАССП. Общие требования [Текст]. -- Введ. 2001--07--01. -- Госстандарт России
2. ГОСТ Р ИСО 22000-2007 Системы менеджмента безопасности пищевой продукции. Требования к организациям, участвующим в цепи создания пищевой продукции

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.185:541.18

Коваль Е.М., Фролов А.С., Орлов М.А., Захаров Н.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В.

ВЛИЯНИЕ АЛЬГИНАТА КАЛИЯ НА ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$ **Коваль Елена Михайловна**, н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, Москва, 119991, Ленинский пр., 31;**Фролов Алексей Сергеевич**, студент, факультет естественных наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РФ, Москва, 125047, Миусская пл., 9;**Орлов Максим Андреевич**, студент, ОЗ-30, РХТУ им. Д.И. Менделеева; лаборант, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Захаров Николай Алексеевич**, д.ф.-м.н., гл. н.с., e-mail: zakharov@igic.ras.ru, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Шелехов Евгений Владимирович**, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС», РФ, Москва, 119049, Ленинский пр., 4;**Алиев Али Джавад Оглы**, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Матвеев Владимир Васильевич**, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;

Определено влияние природного биополимера альгината калия $[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$ на осаждение гидроксиапатита кальция $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ из водных растворов в системе $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$ (25⁰С). На основе данных физико-химического анализ установлены взаимосвязи состав – условия синтеза – структура – дисперсность – свойства для органоминеральных композитов гидроксиапатит кальция/альгинат калия с содержанием 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 масс. % альгината калия.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, альгинат калия, органоминеральные композиты, синтез, свойства.

THE POTASSIUM ALGINATE INFLUENCE ON HYDROXYAPATITE PRECIPITATION IN WATER SOLUTIONS OF SYSTEMS $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$ Koval E.M.¹, Frolov A.S.², Orlov M. A.^{1,2}, Zakharov N. A.¹, Sheleckov E. V.³, Aliev A. D.⁴, Matveev V. V.⁴¹ Kurnarov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia³ NITU "MISiS" Moscow, Russia⁴ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia

The natural potassium alginate (AP) biopolymer $[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$ influence on calcium hydroxyapatite (HA) $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ in water solutions of systems $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$ (25⁰С) precipitation estimated. On the base of physical and chemical analysis results the composition – synthesis conditions – structure – dispersity – properties interconnections for organic / inorganic compositions HA / AP with 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 w.% AP was estimated.

Keywords: calcium hydroxyapatite, potassium alginate, organic / inorganic compositions, synthesis, properties.

Создание композиционных материалов (КМ) на основе биосовместимых фосфатов кальция и биополимеров является актуальным направлением разработки материалов костных имплантатов с улучшенными характеристиками [1]. Гидроксиапатит кальция $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) - кристаллохимический аналог неорганической компоненты костной ткани млекопитающих. Он обладает характеристиками биосовместимости и биоактивности. Костная ткань, являясь природным наноразмерным органоминеральным композиционным материалом (ОМК), включает также в свой состав биополимеры (в основном, коллаген), клетки и др. нативные ткани. Моделирование природного ОМК – костной ткани достигается с использованием биополимеров,

позволяющих имитировать наиболее характерные свойства костной ткани.

Одним из перспективных представителей таких биополимеров является альгинат калия (АК). АК $[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$ является солью альгиновой кислоты, нашедшей широкое применение в фармацевтике, получается из морских водорослей и обладает рядом уникальных свойств, включающих биосовместимость, биоактивность, способность формировать структуру и определять характерные свойства КМ на его основе. Кроме того, АК обладает характеристиками терапевтического воздействия на органы и ткани млекопитающих. Это делает АК одним из перспективных материалов для создания КМ ГА/АК на его основе для использования в качестве материалов для костных имплантатов.

Перспективным подходом решения задачи создания КМ на основе ГА и биополимеров является совместное осаждение солей кальция, фосфора и биополимеров из растворов различного состава. Это позволяет в ходе решения задачи синтеза КМ найти подходы к моделированию процессов биоминерализации в ходе остеогенеза и создания методов направленного синтеза новых материалов с регулируемыми в ходе синтеза и последующей обработки свойств (например, размер и морфология кристаллов фосфатов кальция, их растворимость и др. характеристики). Ниже описан такой подход с использованием водных растворов в системах $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$ (25°C) для получения КМ ГА/АК, содержащих 0.1; 0.2; 0.3; 0.4 масс.% АК.

Реализованная процедура синтеза и выбранные значения рН и соотношений $\text{CaCl}_2\text{/(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4$ в исходных смесях соответствовали установленным ранее [2] оптимальным условиям образования ГА. В качестве прекурсоров использовали водные растворы CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и аммиака. АК ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$) вводили в виде 1% водного раствора. В ходе изучения систем $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-[C}_6\text{H}_7\text{KO}_6\text{]}_n\text{-H}_2\text{O}$ соблюдались условия, при которых содержание $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ во всех пробах составляло 0,05 моль/л; в исходных смесях отношение компонентов выдерживалось равным $n_1 = \text{CaCl}_2\text{/(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4 = 1,67$; значение рН поддерживалась в пределах 10-10.5; концентрация $[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$ находилась в области 0,001 – 0,004 моль/л, что соответствует отношению $n_2 = [\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0,1 - 0,4$. В ходе синтеза раствор АК добавляли в последнюю очередь, суммарный объем реагирующих смесей составлял в ходе экспериментов 200 мл, перемешивание происходило в продолжение 14 суток.

По окончании реакции синтеза в равновесных жидких фазах проводили измерение рН (прибор рН121). С целью установления химического состава твердых продуктов синтеза определяли содержание ионов Ca^{2+} (комплексометрический метод вытеснения в комбинации с комплексоном цинка с эриохромом черным Т в качестве индикатора [3]) и PO_4^{3-} (весовой хинолинмолибдатный метод) с целью установления соотношения $n_3 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ в образовавшихся твердых фазах. После декантации жидкой фазы образовавшийся осадок отфильтровали, промывали дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора и сушили на воздухе с целью получения образцов для физико-химического анализа.

Фазовый, химический состав и кристаллографические характеристики образующихся продуктов синтеза определяли с использованием РФА (автоматизированный рентгеновский дифрактометр ДРОН-4, CuK_α - излучение). Колебательные спектры определены для образцов в виде спрессованных дисков смеси продуктов синтеза с КВг с использованием ИК фурье-спектрометра (Nexus, Nicolet, США) в диапазоне $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ с шагом сканирования 1 см^{-1} .

Результаты химического анализа методом (И.В. Тананаева) остаточных концентраций и измерения рН свидетельствуют о практически полном взаимодействии исходных прекурсоров в продолжение выбранного времени (14 суток) синтеза, незначительном (на уровне погрешности эксперимента) содержании ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} в образующейся после отстаивания образовавшегося продукта синтеза жидкой фазе.

Рассчитанные отношения $n_4 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ в твердых фазах при выбранных условиях синтеза ($n_1 = 1.67$; рН 10-10.2 и времени перемешивания 14 суток) во всех проанализированных случаях составляли 1.67, что соответствует образованию фосфатов кальция со структурой ГА и стехиометрическим отношением Са/Р. На основании результатов химического анализа представляется возможным сделать вывод об образовании в ходе синтеза КМ ГА/АК составов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_x(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0.1 - 0.4$; $z = 6.8 - 10.8$.

ИК спектры продуктов синтеза характеризуются типичными для ГА полосами валентных (в области 1093 , 1038 и 963 см^{-1}) и деформационных (603 , 567 см^{-1}) колебаний группировок PO_4^{3-} в составе ГА. Деформационные колебания PO_4^{3-} проявляются в колебательном спектре поглощения при 604 , 566 , 470 см^{-1} . Полоса $\nu(\text{OH})$ в области 3570 см^{-1} , как и в спектрах нативных апатитов [2], характеризуется незначительной интенсивностью, относительная величина которой возрастает после термической обработки синтезированных образцов (рис. 1, b, c).

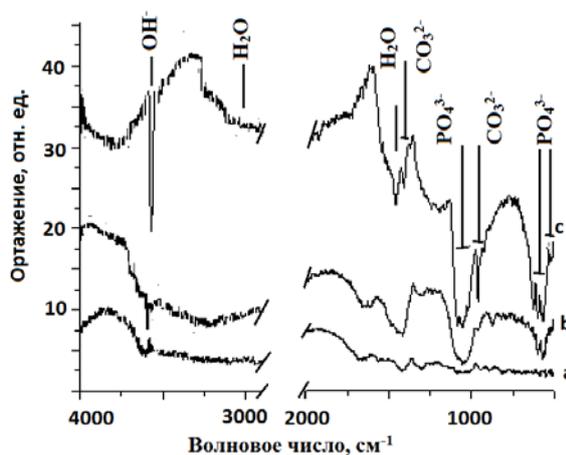


Рис. 1 ИК спектры отражения: а – альгината калия ($[\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_n$); б – композита состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_6]_x(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $x = 0,3$, $z = 6,8\text{-}10,8$ и с – композита, соответствующего случаю б, подвергнутого термическому воздействию (1000°C , 1ч)

Значительный фон в области $3500 - 2900\text{ см}^{-1}$ и полоса деформационных колебаний Н–О–Н приблизительно при 1671 см^{-1} обусловлены высокой адсорбционной способностью развитой поверхности нанокристаллического (НК) ГА в составе КМ. Полосы поглощения карбоната в составе синтезированных КМ фиксировались приблизительно в области 1500 , 1458 , 1420 и 875 см^{-1} . Сравнение полос поглощения для КМ,

полученных в настоящей работе, с литературными данными для иных типов апатитов [2] позволяет сделать вывод о преимущественном замещении ОН⁻ - групп апатита ионами карбоната и свидетельствует об образовании в ходе синтеза НК ГА преимущественно с А – типом замещений (т.е. замещение ОН – групп). Ввиду незначительного

содержания АК в составе КМ ГА/АК его спектральные характеристики не сказывались существенным образом на колебательных спектрах КМ. Это, как правило, характерно и для КМ на основе ГА и биополимеров иного состава при сопоставимом содержании последний в составе КМ.

Таблица 1. Кристаллографические и морфологические характеристики ГА в составе КМ ГА/АК

№ п/п	Параметры э.я., Å		Размер блока Коши, нм		Брутто формула*
	a	c	c	⊥c	
1	9.417	6.880	17.1	9.3	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ ·6.3H ₂ O
2	9.424	6.879	6.87	8.2	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ ·0,1[C ₆ H ₇ KO ₆] (OH) ₂ ·zH ₂ O
3	9.425	6.879	11.5	7.4	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ ·0,2[C ₆ H ₇ KO ₆] (OH) ₂ ·zH ₂ O
4	9.424	6.878	15.4	8.0	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ ·0,3[C ₆ H ₇ KO ₆] (OH) ₂ ·zH ₂ O
5	9.426	6.875	12.2	7.2	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ ·0,4[C ₆ H ₇ KO ₆] (OH) ₂ ·zH ₂ O

* Значения z находились по данным термического анализа в области 6.8 – 10.8.

Синтезированные в составе КМ ГА/АК апатиты по данным РФА (табл. 1) характеризовались как однородные твердые фазы на основе ГА (пр. гр. P6₃/m). Условия синтеза обеспечивали отсутствие в продуктах синтеза посторонних фаз (CaCO₃, CaO, Ca₃(PO₄)₃), свидетельствуя о полном прохождении реакции. Уширение дифракционных линий (рис. 2) свидетельствовало о нанокристаллическом состоянии ГА в составе КМ ГА/АК. Термическая обработка также не вызывала образования посторонних фаз, увеличивая, в то же время, степень кристалличности ГА и улучшая разрешение его дифракционных линий (рис. 2).

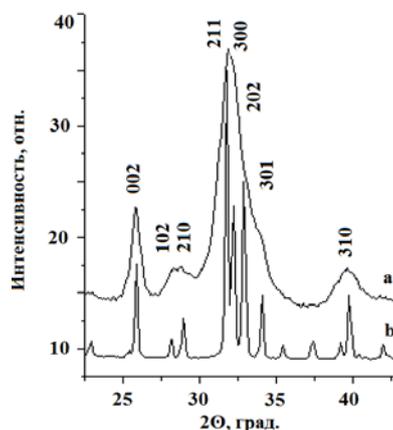


Рис. 2 Дифрактограммы а - Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂·[C₆H₇KO₆]_x(OH)₂·zH₂O, где x = 0.3; z=6.8-10.8 и b – того же образца, подвергнутого термической обработке (1000⁰C, 1 ч)

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности создания направленного синтеза биосовместимых наноразмерных ОМК на основе ГА и АК в системе CaCl₂-(NH₄)₂HPO₄-NH₃-[C₆H₇KO₆]_n-H₂O (25⁰C) и оценить характер влияния состава и метода получения на морфологию и степень дисперсности НКГА в составе КМ Ca₁₀(PO₄)₆·[C₆H₇KO₆]_x(OH)₂·zH₂O, x = 0.1 – 0.4, z = 6.8 – 10.8, перспективных для использования в медицинской практике в качестве костных имплантатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Список литературы

1. Dorozhkin S.V. Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics // ВІО. - 2011. Vol. 1. P. 1-51.
2. Elliot J.C. Structure, chemistry of apatites and other calcium orthophosphates. - Amsterdam: Elsevier Science., 1994. - 350 p.
3. Чумаевский Н.А., Орловский В.П., Ежова Ж.А. и др. Изучение условий образования гидроксипатита в системе CaCl₂-(NH₄)₂HPO₄-NH₃-H₂O (25⁰C) // Журн. неорган. химии. - 1992. Т. 37. № 7. С.881-883.
4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. - М.: Химия. 1970. – 172 с.

УДК 66.063.62

Ульянова Ю.В., Ермоленко Ю.В., Карманова Р.А., Гридина Н.Н., Максименко О.О., Гельперина С.Э.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОФЛЮИДНОГО ПРОЦЕССА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОПОЛИМЕРА МОЛОЧНОЙ И ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТ

Ульянова Юлия Вячеславовна, аспирантка, ведущий инженер кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов; e-mail: julian5594@mail.ru;

Ермоленко Юлия Валерьевна, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Максименко Ольга Олеговна, к.х.н., зам. начальника лаборатории систем доставки лекарственных средств;

Гельперина Светлана Эммануиловна, д.х.н., начальник лаборатории систем доставки лекарственных средств; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия; 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Карманова Рита Александровна, м.н.с. лаборатории систем направленного транспорта;

ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России, Москва, Россия;

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

Гридина Наталья Николаевна, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов;

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина», Москва, Россия;

119071, г. Москва, ул. Малая Калужская д.1.

Установлена зависимость размеров микросфер на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA) от соотношения скоростей потоков фаз, концентрации PLGA в органической фазе, вида и концентрации ПАВ в водной фазе. Увеличение концентрации PLGA в органической фазе и увеличение соотношения скоростей потоков ($Q_0/Q_в$) позволяет получить микросферы размером от 20 до 65 мкм с коэффициентом вариации от 6% до 9%, соответственно.

Ключевые слова: микросферы; сополимер молочной и гликолевой кислот (PLGA); микрофлюидика; межфазное натяжение.

EFFECTS OF PROCESS PARAMETERS ON CHARACTERISTICS OF PLGA MICROSPHERES FORMED BY THE MICROFLUIDIC METHOD

Ulianova Y.V., Ermolenko Y.V., Karmanova R.A. *, Gridina N.N. **, Maksimenko O.O., Gelperina S.E.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

** AN Kosygin Moscow State University of Design and Technology, Moscow, Russia

It was established, the sizes of PLGA microspheres depends on the flow rates ratio, PLGA concentration in the organic phase, type and concentration of surfactants in the aqueous phase. Increasing PLGA concentration in the organic phase and flow rates ratio (Q_0/Q_a) allows to obtain microspheres in the size range of 20-65 microns with a narrow size distribution (coefficient of variation from 6% to 9%). The reported study was funded by RFBR, project №19-015-00155.

Keywords: microspheres; poly-(lactic-co-glycolic acid) (PLGA); microfluidics; interfacial tension.

Введение

Инъекционные депо-формы на основе сополимеров молочной и гликолевой кислот (PLGA) позволяют обеспечить пролонгированное действие лекарственных средств и снизить их токсичность. Одним из ключевых параметров, определяющих скорость высвобождения активного ингредиента из микросфер, является их размер и полидисперсность [1]. Традиционные методы, основанные на эмульгировании, приводят к получению микросфер в широком диапазоне размеров. Напротив, микрофлюидные технологии позволяют точно контролировать поток жидкости в микромасштабе, преодолевая эти ограничения. Формирование капель в микрофлюидных устройствах зависит от геометрии каналов, реологических свойств эмульгируемых жидкостей и характеристик течения

фаз [2]. Целью нашей работы было установить зависимость размеров микросфер на основе PLGA от параметров микрофлюидного процесса. Особый интерес представляла возможность сравнения влияния различных по природе ПАВ на межфазное натяжение и процесс формирования капель.

Экспериментальная часть

Получение микросфер на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (PLGA). В работе применяли микрофлюидную установку производства Dolomite Microfluidics (Великобритания). В качестве органической фазы (ОФ) использовали раствор PLGA (Resomer® 756S, D,L-lactide/glycolide = 75:25; Mw 76 – 115 кДа, $\eta = 0.91$ дл/г, Evonik Röhm GmbH, Германия) в этилацетате с концентрацией 0,5, 1, 2 и 3%; в

качестве водной фазы (ВФ) – раствор поливинилового спирта (ПВС, 9-10 кДа, степень гидролиза 80%, Sigma-Aldrich, Германия) с концентрацией 0,5, 1, 2 и 3%. Полученные растворы фильтровали через мембранный фильтр из политетрафторэтилена с размером пор 0,45 мкм. Формирование микросфер проводили в режиме фокусировки потока в кварцевом чипе с шириной канала 100 мкм. Скорость потока ОФ (Q_o) поддерживали постоянной 2,5 мкл/мин, тогда как скорость потока ВФ (Q_v) изменяли в диапазоне от 30 до 140 мкл/мин. Микросферы собирали в приемник с 1% раствором ПВС при комнатной температуре и постоянном перемешивании при 370 об/мин в течение 60 минут, после чего суспензию микросфер оставляли перемешиваться при 400 об/мин в течение 12 ч. Сформированные микросферы промывали дистиллированной водой 3×25 мл. После этого суспензию замораживали (-80°C) и высушивали лиофильно. В качестве стабилизатора использовали помимо ПВС также фармацевтические ПАВ: Kolliphor® P188 (BASF, Германия), додецилсульфат натрия (SDS, Sigma-Aldrich, Германия), Твин 80 (Sigma-Aldrich, Германия).

Определение физико-химических параметров микросфер. Размер определяли с помощью оптического микроскопа High Speed Digital Microscope (Dolomite, Великобритания), морфологию – с помощью сканирующего электронного (растрового) микроскопа JSM-6510LV (JEOL, Япония). Анализ полученных данных проводили в программе ImageJ и Microsoft Excel 2010. Статистические данные (средний диаметр микросфер, стандартное отклонение, коэффициент вариации) получали при обработке не менее 200 микросфер.

Измерение межфазного натяжения. Определение межфазного натяжения в системе, состоящей из 1% раствора PLGA в этилацетате и 2% раствора ПАВ, проводили методом висящей капли на приборе для измерения контактного угла

EasyDrop DSA20E (KRÜSS GmbH, Германия) с системой автодозирования при температуре 20°C . Программное обеспечение DSA1.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Результаты и их обсуждение

В данной работе мы исследовали влияние таких параметров, как соотношение скоростей потоков ОФ и ВФ (Q_o/Q_v), концентрация PLGA в ОФ, а также вид и концентрация ПАВ в ВФ на процесс формирования капель в микроканале и на конечный размер микросфер.

Образование капель в микрофлюидном чипе происходило в режиме фокусировки потока: ОФ, состоящую из растворов PLGA различной концентрации в этилацетате, подавали во внутренний канал, тогда как ВФ, состоящая из 2% водного раствора ПВС, поступала с двух сторон во внешние каналы, тем самым обеспечивая отрыв капли в месте пересечения двух фаз. Скорость потока ОФ поддерживали постоянной 2,5 мкл/мин на протяжении всех экспериментов. Для изучения влияния отношения скоростей потоков и концентрации PLGA в ОФ на диаметр микросфер скорость потока ВФ варьировали от 30 мкл/мин до 140 мкл/мин. В результате проведенных экспериментов установлено, что с уменьшением Q_o/Q_v , то есть с увеличением расхода ВФ, размер микросфер уменьшался (рис. 1, А).

Следует отметить, что при большом значении Q_o/Q_v , равным 0,082, коэффициент вариации составлял порядка 10%. Это связано с тем, что диаметр капли в данном случае соизмерим с шириной канала, поэтому существенное влияние на гидродинамику капли оказывает пристеночный эффект [3]. Для низких значений Q_o/Q_v коэффициент вариации во всех образцах не превышал 6%, что указывает на узкое распределение по размерам (рис. 2).

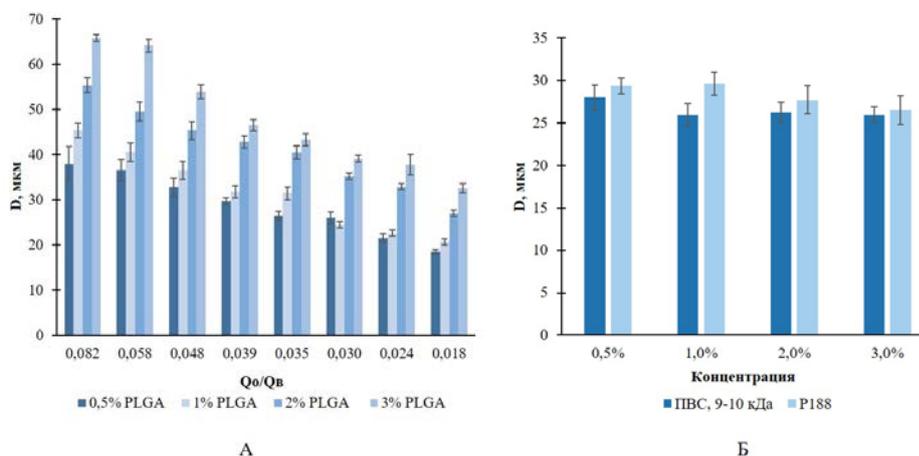


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра микросфер от отношения скоростей потоков (Q_o/Q_v) и концентрации PLGA в дисперсной фазе (А); зависимость среднего диаметра микросфер от концентрации ПАВ в ВФ (Б)

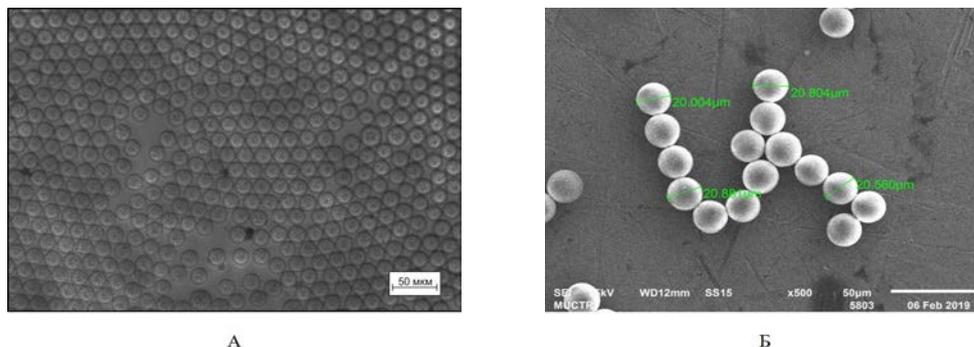


Рис. 2. Микрофотографии микросфер, полученные с помощью оптической микроскопии (А) и СЭМ (Б)

Известно, что на диаметр микрочастиц влияет концентрация полимера в дисперсной фазе [4]. Нами было проведено исследование зависимости размера микросфер от концентрации PLGA в ОФ. Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации PLGA средний диаметр микросфер увеличивался. Таким образом, например, при соотношении скоростей потоков 0,035 при изменении содержания PLGA от 0,5 до 3% можно получить микросферы с диаметром от 26 ± 2 мкм до 43 ± 2 мкм и коэффициентом вариации 6%.

Еще одним параметром, влияющим на процесс формирования капель, является состав непрерывной ВФ [5]. В качестве стабилизаторов эмульсии мы использовали четыре ПАВ различной природы: ПВС, Kolliphor® P188, SDS и Твин 80. Формирование капель проводили при скорости потока ОФ 2,5 мкл/мин, скорости потока ВФ 83 мкл/мин. Однако, при использовании SDS и Твин 80 отрыва капли в пределах выходного канала чипа не наблюдали, по сравнению с ПВС и Kolliphor® P188. Это может быть связано с тем, что на формирование капли, помимо исследуемых в этой работе параметров, влияет межфазное натяжение на границе раздела фаз: чем меньше его величина, тем раньше происходит отрыв капли. Значения измеренного межфазного натяжения на границе 1% раствора PLGA в этилацетате и 2% водного раствора используемых ПАВ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Межфазное натяжение (σ , мН/м) в гетерофазной системе жидкость-жидкость, состоящей из 1% раствора PLGA в этилацетате и 2% раствора ПАВ

ПАВ	σ , мН/м
Твин 80	2,71
SDS	2,46
Kolliphor® P188	2,24
ПВС	1,26

Интересно отметить, что значения межфазного натяжения для ПВС и Kolliphor® P188 оказались ниже, чем для других ПАВ, что, по-видимому, позволяет формировать капли в пределах выходного канала чипа. Исследованная нами зависимость размера микросфер от концентрации ПВС и

Kolliphor® P188, показала, что при увеличении концентрации ПАВ от 0,5 до 3% диаметр микросфер изменяется незначительно (рис. 1, Б).

Выводы

Таким образом, в результате исследования установлено, что на размер микросфер на основе высокомолекулярного PLGA существенное влияние оказывают следующие параметры: соотношение скоростей потоков водной и органической фаз и концентрация PLGA в органической фазе, тогда как концентрация ПВС и Kolliphor® P188 в водной фазе незначительно влияет на размер микросфер. Увеличение концентрации PLGA в органической фазе и увеличение соотношения скоростей потоков (Q_0/Q_B) позволяет получить микросферы размером от 20 до 65 мкм с коэффициентом вариации 6% и 9%, соответственно. Полученные результаты могут быть использованы при разработке депо-форм лекарственных веществ на основе микросфер из PLGA с помощью микрофлюидной технологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-015-00155.

Список литературы

1. Amoyav B., Benny O. Controlled and tunable polymer particles' production using a single microfluidic device // Appl. Nanosci. - 2018. - Vol. 8. № 4. - P. 905–914.
2. Wang J. et al. Droplet microfluidics for the production of microparticles and nanoparticles // Micromachines. - 2017. - Vol. 8. № 1. - P. 1–23.
3. Zhu P., Wang L. Passive and active droplet generation with microfluidics: a review // Lab Chip. - 2017. - Vol. 17. - P. 34–75.
4. Hung L.H. et al. PLGA micro/nanosphere synthesis by droplet microfluidic solvent evaporation and extraction approaches // Lab Chip. - 2010. - Vol. 10. № 14. - P. 1820–1825.
5. Kovalchuk N.M. et al. Effect of surfactant on emulsification in microchannels // Chem. Eng. Sci. - 2018. - Vol. 176. - P. 139–152.

УДК 621.357:669.268

Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Балабанова О.А., Душик В.В., Рыбкина Т.В.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Cr-W-P

Кузнецов Виталий Владимирович, д.х.н., профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»

Тележкина Алина Валерьевна, аспирант кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, e-mail: cianic-acid@yandex.ru;

Балабанова Ольга Алексеевна, студент 4 курса кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Минуская пл., д. 9.

Душик Владимир Владимирович, к.х.н., заведующий лабораторией гетерогенного синтеза тугоплавких соединений;

Рыбкина Татьяна Владимировна, младший научный сотрудник лаборатории гетерогенного синтеза тугоплавких соединений;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии РАН; Москва, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Покрытие сплавом Cr-W-P получено электрохимически из водно-диметилформамидного электролита в диапазоне плотностей тока 0,15-0,45 А/см². Показано, что при повышении плотности тока растет процентное содержание фосфора в покрытии, а содержание вольфрама значительно возрастает после проведения термической обработки. Максимальный выход по току достигается при плотности тока 0,35 А/см². Наводороживание исследуемых покрытий растет с повышением плотности тока осаждения, однако, его можно понизить, применяя термическую обработку. Пористость исследуемых покрытий понижается с увеличением плотности тока и становится минимальной после проведения термической обработки. Максимальная твердость исследуемых покрытий наблюдается при плотности тока осаждения 0,35 А/см² после термической обработки и 0,45 А/см² до термической обработки.

Ключевые слова: Электроосаждение, плотность тока, покрытие сплавом Cr-W-P, состав покрытия.

THE INFLUENCE OF CURRENT DENSITY OF DEPOSITION ON THE PROPERTIES OF THE COATING ALLOY Cr-W-P

Kuznetsov V.V., Telezhkina A.V., Balabanova O.A., Dushik V.V.*, Rybkina T.V.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia

Cr-W-P coating was deposited from the bath based on water-DMFA mixture at current density 0,15-0,45 A/cm². It was shown that at higher current density phosphorous content is increasing and tungsten content is decreasing. Maximum current efficiency was reached at 0.35 A/cm². Hydrogen absorption by the coatings is increasing at higher current densities, however hydrogen may be removed from the coatings by thermal treatment Porosity of the coatings is decreasing at higher current densities and reaches minimum value after thermal treatment. Maximum hardness was observed for coatings deposited at 0,35 A/cm² and subjected to thermal treatment and for coatings deposited at 0,45 A/cm² as-plated.

Keywords: Electrodeposition, current density, Cr-W-P alloy coating, composition of the coating

Введение

Катодная плотность тока является важным фактором при электроосаждении гальванических покрытий, во многом определяющим их свойства. Изменяя плотность тока осаждения, можно регулировать состав осаждаемого сплава, а также получать покрытие с заданными свойствами. В данной работе описано влияние катодной плотности тока осаждения на состав, выход по току, наводороживание, пористость и микротвердость исследуемых покрытий сплавом Cr-W-P, осажденных из водно-диметилформамидного электролита. Показаны условия получения покрытий с максимальным содержанием вольфрама и фосфора, получения покрытий с максимальным

выходом по току, минимальной пористостью и наводороживанием и максимальной микротвердостью.

Экспериментальная часть

Покрытия сплавом Cr-W-P были осаждены из водно-диметилформамидного электролита при плотностях тока 0,15, 0,25, 0,35, 0,45 А/см² в ячейке без разделения катодного и анодного пространства, на медные катоды площадью 1 см², с нерастворимым анодом из платинированного титана. Состав осажденных покрытий был исследован при помощи рентгеновского микроанализатора Link (Oxford), что позволяло проводить локальный химический анализ в нескольких точках

поверхности образца (аналитическая информация получается с участка поверхности диаметром ~ 1 мкм, аналитическая глубина зависит от плотности исследуемого материала и для металлов и сплавов составляет ~ 1 мкм). Данные о химическом составе, полученные не менее чем в 10 точках поверхности, усреднялись. Эксперимент проводили как для свежесоздаваемых образцов, так и для образцов, прошедших термическую обработку в воздушной атмосфере при 200°C в течение 2 часов. Данные о составе покрытий сведены в таблицу 1. Исходя из данных о химическом составе, вычисляли выход по току сплава при исследуемых плотностях тока осаждения. Наводороживание исследовали методом вакуум-нагрева, более детально описанном в [1], на основании полученных данных строили графики зависимости величины наводороживания от катодной плотности тока осаждения, как для свежесоздаваемых, так и для термообработанных покрытий. Пористость исследуемых покрытий, как до, так и после термической обработки, осажденных на сталь исследовали методом наложения фильтровальной бумаги, смоченной реактивом Уокера (на поверхность образца накладывали фильтровальную бумагу, пропитанную раствором, содержащим 3 г/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 20 г/л NaCl в течение 5 минут). О наличии сквозных пор и трещин в покрытии судили визуально по появлению синих точек на фильтровальной бумаге. Внешний вид образцов после испытаний на пористость приведен на рисунке 2.

Микротвердость исследуемых образцов как до, так и после термической обработки исследовали на приборе ПМТ-3 методом вдавливания алмазного пирамидального наконечника [2,3] с углом при вершине 136° и с острием при вершине радиусом не более 0,5 мкм. Применяемую нагрузку изменяли в

Таблица 1. Данные о составе покрытий сплавом Cr-W-P, осажденных при исследуемых плотностях тока как для термообработанных, так и для свежесоздаваемых образцов

$i, \text{A}/\text{cm}^2$	Элемент, %	C	O	P	Cr	W	Термическая обработка
0,15		12,37	26,22	6,28	45,55	9,56	-
0,25		13,35	16,22	8,02	59,6	2,79	-
0,35		6,87	10,28	9,52	69,98	3,33	-
0,45		7,07	12,11	9,85	64,65	6,31	-
0,15		6,76	15,96	7,87	61,25	8,18	+
0,25		8,23	21,33	7,12	49,64	14,36	+
0,35		16,7	20,25	9,04	45,86	8,14	+
0,45		13,55	17,43	6,17	43,38	19,46	+

Максимальное значение выхода по току наблюдается при плотности тока осаждения $0,35 \text{ A}/\text{cm}^2$. В этом случае выход по току составляет приблизительно 16%, значение выхода по току для покрытия сплавом Cr-W-P близко к значениям выхода по току для хромовых покрытий, осажденных из электролита, содержащего хромовый ангидрид.

Значение наводороживания исследуемых покрытий имеет максимальное значение при

пределах 2–200 г. Время наложения нагрузки составляло 10 с. После этого рассчитывали, зная величину диагонали отпечатка алмазного наконечника Виккерса, рассчитывали значение микротвердости, используя формулу:

$$H_{\mu} = 18,54(L/C^2), \quad (1)$$

где H_{μ} – значение микротвердости, ГПа;

L – нагрузка в г;

C – диагональ отпечатка в мкм.

Для получения достоверных значений микротвердости измерения проводили не менее, чем в 10 точках на поверхности образца без видимых сколов и дефектов покрытия; численные данные обрабатывали методами математической статистики.

Обсуждение результатов

Как видно из данных, представленных в таблице 1, с повышением плотности тока увеличивается содержание хрома и фосфора в покрытии. Максимальное содержание вольфрама можно наблюдать при низких плотностях тока. Исследуемые покрытия также содержат углерод, который включается в состав покрытия по причине использования водноорганического электролита и кислород, входящий в состав оксидов хрома и вольфрама в поверхностных слоях исследуемого покрытия. При проведении термической обработки в воздушной атмосфере на поверхность выходят оксиды вольфрама в различных степенях окисления [4], содержание вольфрама в покрытии увеличивается, содержание фосфора становится ниже, чем до термической обработки и достигает максимума при плотности тока осаждения $0,35 \text{ A}/\text{cm}^2$. Образование оксидов в поверхностных слоях также подтверждается увеличением содержания кислорода в покрытии после термической обработки в воздушной атмосфере.

плотности тока осаждения $0,45 \text{ A}/\text{cm}^2$ и составляет $64 \text{ cm}^3/\text{g}$. Значение наводороживания растет с повышением плотности тока осаждения. Содержание водорода в покрытии можно понизить путем проведения термической обработки в воздушной атмосфере при 200°C в течение 2 часов. Так для свежесоздаваемых образцов значение наводороживания составило $23\text{--}64 \text{ cm}^3/\text{g}$, а для образцов, прошедших термическую обработку $1\text{--}17 \text{ cm}^3/\text{g}$. Снижение наводороживания необходимо для

улучшения физико-механических свойств покрытий и снижения их водородной хрупкости.

Из представленных на рисунке 1 данных о пористости исследуемого покрытия сплавом Cr-W-P следует, что пористость снижается с увеличением плотности тока и практически отсутствует после проведения термической обработки образцов с осажденным покрытием в воздушной атмосфере.

$i, \text{A/cm}^2$	0,15	0,25	0,35	0,45	0,15	0,25	0,35	0,45
Термическая обработка	нет	нет	нет	нет	да	да	да	да
Внешний вид образца								

Рис. 1. Пористость исследуемых покрытий, изученная методом наложения фильтровальной бумаги

Исследования микротвердости по Виккерсу показали, что с микротвердость растет при проведении термической обработки при 200°C в воздушной атмосфере и максимальная микротвердость наблюдается для образца, осажденного при плотности тока 0,35 А/см², прошедшего термическую обработку и составляет 22,56 ГПа. Для образцов, которые не подвергались термической обработке максимальное значение твердости наблюдается при плотности тока осаждения 0,45 А/см² и составляет 17,6 ГПа. График зависимости твердости от плотности тока показан на рисунке 2.

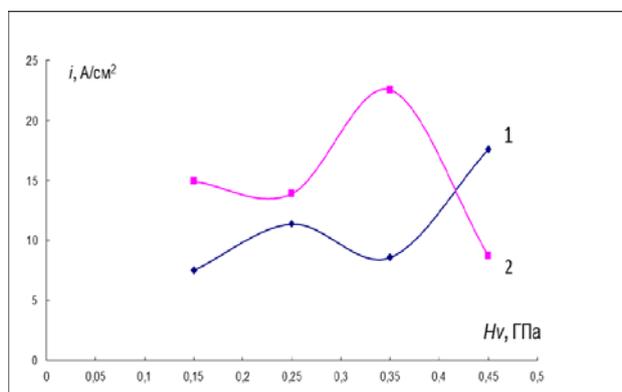


Рис. 2. Зависимость микротвердости исследуемых покрытий от плотности тока осаждения; 1- до термической обработки, 2 – после термической обработки

Это, по-видимому, можно объяснить образованием оксидной пленки на поверхности образца и зарастанием ей оголенных участков поверхности. Максимальная пористость наблюдается при низких плотностях тока осаждения и преимущественно на краях образца в силу повышенной плотности тока на этих участках.

Выводы

Регулируя плотность тока можно регулировать состав покрытия и его свойства, так при 0,35 А/см² наблюдается максимальный выход по току, микротвердость после термической обработки в воздушной атмосфере при заданной плотности тока составила ~22,56 ГПа, кроме того в данных условиях для исследуемого покрытия наблюдается минимальная пористость.

Список литературы

1. Тележкина А. В., Кузнецов В. В., Душик В. В., Жуликов В. В. О наводороживании покрытия сплавом Co-Cr-W // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32, № 7. — С. 62–64.
2. Тележкина А. В., Кругликов С. С., Душик В. В. и др. О физико-механических свойствах покрытия сплавом Co-Cr-W // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32, № 7. — С. 44–46.
3. Хрущев М.М., Беркович Е.С. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытаний на микротвердость. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 48
4. В. В. Кузнецов, А. В. Тележкина, Н. Е. Некрасова и др. О влиянии термической обработки на свойства покрытий сплавами Co-Cr-W и Cr-W-P // Практика противокоррозионной защиты. — 2018. — Т. 90, № 4. — С. 42–48.

УДК 541.8: 537.226

Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербачков В.В.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;**Акимова Ирина Алексеевна**, студент факультета естественных наук, e-mail: akimoshal@yandex.ru;**Плешкова Наталья Владимировна** к.х.н., научный исследователь Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия; e-mail: n.plechikova@qub.ac.uk;**Щербачков Владимир Васильевич**, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: shcherb@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;
В широком интервале концентраций и в интервале температур 20 – 85 °С определена удельная электропроводность (ЭП) растворов двух ионных жидкостей (ИЖ) 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил} имида и 1-бутил-3-метилимидазолий бис {(трифторметил) сульфонил} имида в диметилформамиде. Установлено, что при повышении концентрации удельная ЭП исследуемых ИЖ проходит через максимум. Показано, что в координатах приведенная ЭП (κ/κ_{max}) – приведенная концентрация (c/c_{max}) значения κ/κ_{max} для двух ионных жидкостей укладываются на единую кривую.

Ключевые слова: диметилформамид, ионные жидкости, удельная электропроводность.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF SOME IONIC LIQUIDS IN DIMETHYLFORMIDE

Artemkina Yu.M., Akimova I.A., Plechikova N.V.*, Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

*Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK

In a wide range of concentrations and in the temperature range of 20 - 85 °C the specific electrical conductivity (EC) of three ionic liquids (IL) solutions — trihexyltetradecyl-phosphonium chloride, 1-butyl-3-methylpyridinium bis {(trifluoromethyl) sulfonyl} imide and 1-butyl-3-methylimidazolium bis {(trifluoromethyl) sulfonyl} imide dimethylformamide was measured. It was established that with increasing concentration, the specific EC of the studied ILs passes through a maximum. It is shown that, in the coordinates, the reduced EC (κ/κ_{max}) is the reduced concentration (c/c_{max}), the κ/κ_{max} values for all ionic liquids fit on a single curve.

Key words: dimethylformamide, ionic liquids, specific electrical conductivity.

Несмотря на то, что ионные жидкости (ИЖ) и их растворы находят применение в различных химических процессах [1,2], строение растворов ионных жидкостей, а также их физико-химические свойства мало изучены. Имеющиеся в литературе данные по свойствам растворов ионных жидкостей не всегда согласуются между собой. Важнейшим вопросом химии ИЖ является их молекулярное состояние в растворах. В настоящее время, не существует четкого ответа на вопрос, в каком ион-молекулярном состоянии находятся ионные жидкости в разбавленных и в концентрированных растворах. Не ясно, в частности, будут ли растворы ИЖ проявлять закономерности, характерные для растворов слабых [3-6] или сильных [7-10] электролитов.

Проведенные кондуктометрические исследования концентрированных растворов ионных жидкостей в ацетонитриле (АН) и диметилсульфоксиде (ДМСО) [11-13] показали, что, как и в случае растворов неорганических электролитов [3-10] удельная ЭП к концентрированным растворам ИЖ в этих растворителях при увеличении концентрации ИЖ проходит через максимум. При этом в координатах κ/κ_{max} – c/c_{max} на единую кривую укладываются

расчетные величины κ/κ_{max} во всем исследованном в работах [11-13] интервалах концентраций и температур. Поэтому актуальным является проведение кондуктометрических исследований концентрированных растворов ИЖ в других полярных растворителях, в частности в диметилформамиде (ДМФА).

В настоящей работе в интервале температур 20 – 85 °С были проведены кондуктометрические исследования концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилимидазолий бис {(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ-2) в ДМФА. Ионные жидкости высушивались в сушильном шкафу при температуре 60 °С под вакуумом в течение трех часов. Удельная ЭП растворов измерялось с использованием цифрового моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц. Точность термостатирования растворов в кондуктометрической ячейке составляла $\pm 0,02$ °С. Для повышения точности измерений и с целью устранения влияния поляризационных процессов на электродах искомое сопротивление растворов определялось экстраполяцией его измеренного значения R к бесконечной частоте F в координатах

$R = 1/F$ [14]. Погрешность измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов не превышала 0,5 %.

При всех исследованных температурах удельная ЭП растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА при повышении концентрации проходит через максимум (рис. 1). Как следует из полученных данных (рис. 1), положение максимума удельной ЭП на оси

концентраций незначительно смещается в сторону более высоких концентраций при повышении температуры, т.е. характер концентрационной зависимости удельной электропроводности растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА совпадает с аналогичными зависимостями для растворов неассоциированных (сильных) электролитов [7-10].

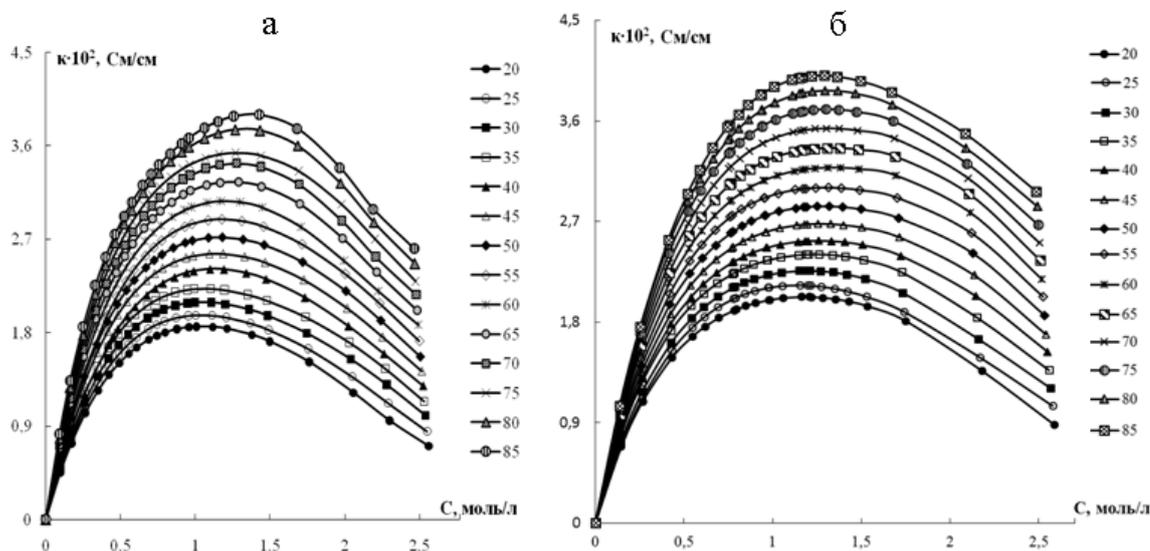


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМФА от концентрации; значения температур (°С) указаны на графике

Особый интерес представляет выяснение природы экстремума на концентрационных зависимостях ЭП (рис. 1). Максимум удельной ЭП растворов в ДМФА в зависимости от температуры наблюдается при концентрациях ИЖ-1 1,00 – 1,43 и ИЖ-2 1,16 – 1,32 моль/л. При этих концентрациях на одну молекулу иже приходится 6 – 8 молекул растворителя. Можно предположить, что при концентрациях, превышающих c_{max} , молекул растворителя уже не хватает для сольватации ИЖ, что приводит к межмолекулярной ассоциации и, следовательно, к уменьшению удельной ЭП [11-13].

Для обобщения значений удельной ЭП растворов ИЖ в ДМФА были использованы приведенная ЭП (отношение κ/κ_{max}) и приведенная концентрация (c/c_{max}) – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП κ_{max} [8-10,13]. Для всех концентраций и температур в работе были рассчитаны значения приведенной ЭП κ/κ_{max} и приведенной концентрации c/c_{max} для растворов ИЖ в ДМФА.

На рис. 2 представлены зависимости $\kappa/\kappa_{max} - c/c_{max}$ для растворов исследованных ИЖ в ДМФА. Из представленных на этом рисунке данных следует, что во всем исследованном интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{max} - c/c_{max}$ укладываются все значения приведенной ЭП. Значения κ_{max} и c_{max} для исследованных растворов ИЖ представлены в таблице.

Таблица. Значения κ_{max} и c_{max} для исследованных растворов ИЖ-IV и ИЖ-1 в ДМФА

t, °C	ИЖ-1		ИЖ-2	
	c_{max} , моль/л	κ_{max} , См/м	c_{max} , моль/л	κ_{max} , См/м
20	1,007	1,858	1,163	2,024
25	1,003	1,969	1,157	2,129
30	0,9980	2,090	1,195	2,259
35	1,103	2,224	1,265	2,405
40	1,098	2,412	1,260	2,528
45	1,093	2,558	1,254	2,678
50	1,181	2,718	1,250	2,835
55	1,176	2,893	1,316	3,003
60	1,172	3,069	1,311	3,183
65	1,168	3,243	1,307	3,358
70	1,164	3,413	1,303	3,534
75	1,160	3,515	1,299	3,705
80	1,434	3,747	1,295	3,872
85	1,431	3,895	1,291	4,007

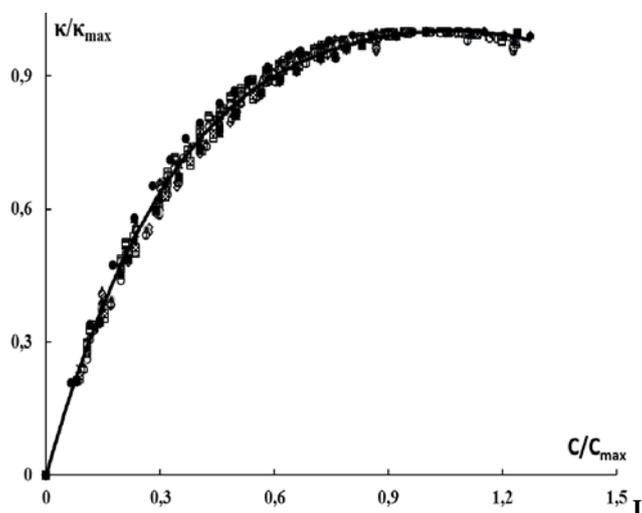


Рис. 2. Зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации для растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА

Представленная на рис. 2 зависимость описывается уравнением:

$$\kappa/\kappa_{\max} = 3,066 (c/c_{\max}) - 3,780 (c/c_{\max})^2 + 2,307 (c/c_{\max})^3 - 0,5924 (c/c_{\max})^4 \quad (1)$$

Проведенные нами расчеты показывают, что уравнение (1) может использоваться для оценки удельной ЭП растворов исследованных ИЖ в ДМФА в интервале температур 20 – 85 °С на основе значений κ_{\max} и c_{\max} , представленных в таблице. Погрешность такого расчета не превышает 5 – 7 %.

Список литературы

1. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. // Chem. Sic. Rev. 2008. V. 37. P. 123-150.
2. Асланов Л. А. Ионные жидкости в ряду растворителей. /Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Р.Л. Абрамычева. –М.: Изд-во МГУ, 2005. –272 с.
3. Артемкина Ю.М., Понамарева Т.Н., Кириллов А.Д., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов аммиака. // В сборнике: Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Москва, 2008. С. 83-90.
4. Понамарева Т.Н., Артемкина Ю.М., Барботина Н.Н., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных водных растворов муравьиной, уксусной и пропионовой кислот. // В сборнике: Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Москва, 2008. С. 91-98.

5. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Понамарева Т.Н., Кириллов А.Д. Электропроводность системы аммиак-вода //Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 321–323.
6. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность системы ассоциированный электролит – вода. //Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1573–1575.
7. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Понамарёва Т.Н. Электропроводность концентрированных водных растворов пропионовой кислоты, пропионата натрия и их смесей. //Электрохимия. 2008. Т. 44. № 10. С. 1275–1280.
8. Щербаков В.В. Закономерность электропроводности концентрированных водных растворов сильных электролитов. //Электрохимия. 2009. Т. 45. № 11. С. 1394–1397.
9. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Электропроводность систем гидроксид щелочного металла – вода. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 1034-1036.
10. Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Саркисян А.Э., Щербаков В.В. Закономерности в электропроводности концентрированных водных растворов сульфатов некоторых переходных металлов. //Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. № 2 (142). С. 29-34
11. Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле //Успехи в химии и химической технологии. -М.: 2008. Т. 22. № 3. С. 49-52.
12. Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон. Электропроводность концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний хлорида в ацетонитриле. //Успехи в химии и химической технологии. -М.: 2011. Т. 25. № 2. С. 41-45.
13. Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде. // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. Т. 32. № 7. С. 35-37.
14. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures //J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 3. P. 209-219.

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Коваль Е.М., Захарова Т.В.

БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НАТИВНЫХ ОБЪЕКТОВ

Захаров Николай Алексеевич, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: zakharov@igic.ras.ru, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Коваль Елена Михайловна**, н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, Москва, 119991, Ленинский пр., 31;**Шелехов Евгений Владимирович**, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС», РФ, Москва, 119049, Ленинский пр., 4;**Фролов Алексей Сергеевич**, студент, факультет естественных наук, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РФ, Москва, 125047, Миусская пл., 9;**Орлов Максим Андреевич**, студент ОЗ-30, РХТУ им. Д.И. Менделеева; лаборант, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Алиев Али Джавад Оглы**, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Матвеев Владимир Васильевич**, к.ф.-м.н., ст.н.с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, РФ, 119991, Москва, Ленинский пр., 31;**Захарова Татьяна Владимировна**, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, РФ, Москва, 119991, Ленинский пр., 31;

Приведены сравнительные характеристики синтетического карбоната кальция (CaCO_3 , КК) и КК нативных объектов (морские моллюски, яичная скорлупа Работы выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований., коралл), проведена оценка влияния условий образования на физико-химические характеристики синтетических и биогенных КК.

Ключевые слова: карбонат кальция, синтетический, биогенный, условия образования, свойства.

BIOMINERALIZATION OF NATIVE OBJECTS CALCIUM CARBONATE

Zakharov N. A. ¹, Orlov M. A. ^{1,2}, Frolov A.S. ², Sheleckov E. V. ³, Koval E.M. ¹, Aliev A. D. ⁴, Matveev V. V. ⁴, Zakharova T.V. ¹¹ Kurnarov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia³ NITU "MISIS" Moscow, Russia⁴ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia

Comparative characteristics of synthetic calcium carbonate (CaCO_3 , CC) and native objects CC (sea mollusks, egg, coral) presented, the assessment of influence of physical and chemical properties of synthetic and biogenic CC was carry out.

Keywords: calcium carbonate, synthetic, biogenic, synthesis conditions, properties.

Внимание к изучению кристаллизации карбоната кальция (CaCO_3 , КК) вызвано широко распространёнными природными процессами кальцификации и биоминерализации: от бактерий до млекопитающих [1]. Биоминералы типа органика - неорганика, являющиеся биокомпозитами различного типа, включают большую группу биологических объектов [2]. Среди биологических минералов КК занимает особое место, поскольку он входит в состав костей и панцирей животных. При этом неорганический материал (КК), оказывается, связанным с биополимерами [3].

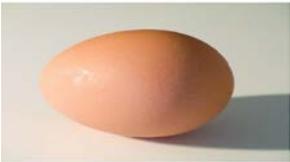
Яичная скорлупа является типичной природной композиционной органоминеральной керамикой, содержащей около 5% органики и 95% компонентов кальцита [4]. Биоминерализация яичной скорлупы происходит под влиянием макромолекул, являющихся полианионными поликислотами, имеющими высокое сродство к кальцию [4]. Панцири морских организмов состоят из КК, обычно в полиморфных модификациях кальцита либо арагонита. Морфологические и структурные свойства КК в ходе биоминерализации

контролируются органическими добавками. Так, протеины, выделенные из панцирей морских моллюсков, показали способность оказывать влияние на кристаллическую структуру и морфологию кристаллов КК в ходе биоминерализации даже в пределах различных слоев панциря (внутренние, внешние) [5]. Например, протеины, экстрагированные из слоев перламутра, индуцировали образование КК с морфологией арагонита, тогда как образование призматического слоя контролировалась иными протеинами.

Изучение и моделирование процессов биоминерализации является актуальным направлением материаловедения, связанным с созданием методов синтеза материалов (в частности, КК) с регулируемыми характеристиками для различных областей применения.

Как видно (табл.1), образующиеся в ходе биоминерализации КК нативных объектов, могут отличаться от синтетических по типу структуры и размерам составляющим его кристаллов. При этом параметры элементарной ячейки сходны для обоих типов объектов.

Таблица 1. Сравнительные характеристики синтетического и природных КК.

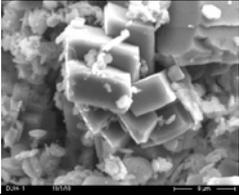
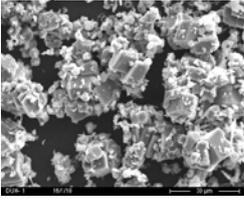
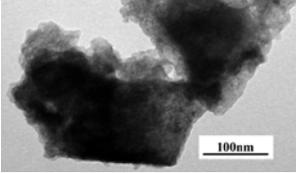
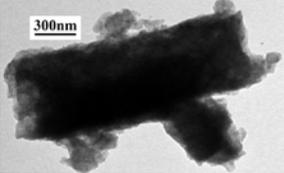
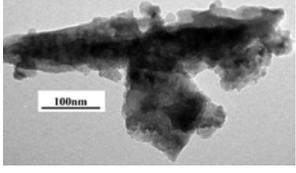
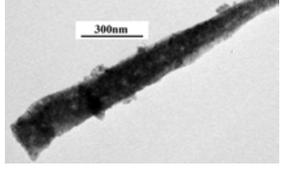
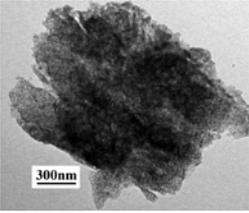
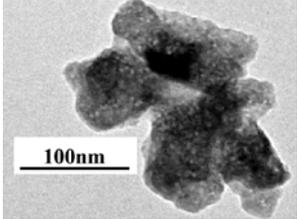
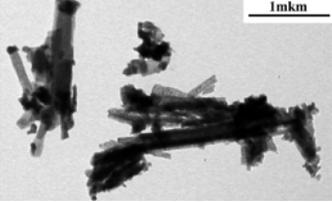
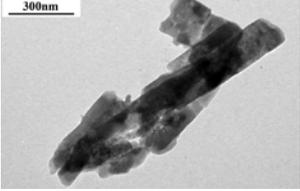
№ п/п	Тип образца	Состав образца	Кристаллографические характеристики			
			Параметры элементарной ячейки, Å			Диаметр блока Коши, нм
			A	b	c	
1	Синтетический образец получен сливанием растворов Na_2CO_3 и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нативных условиях (37°C)	CaCO_3 , кальцит, 100 %	4.988(1)	-	17.059(1)	283.2
2	Скорлупа яйца 	CaCO_3 , кальцит, 100 %	4.988(5)	-	17.033(6)	115
3	Коралл 	CaCO_3 , арагонит, 100 %	5.747(8)	4.961(3)	7.966(7)	66
4	Раковина морского моллюска 	CaCO_3 , кальцит, 100 %	4.953(5)	-	16.907(5)	92.6
5	Морская звезда 	CaCO_3 , арагонит, 100 %	5.747(5)	4.964(1)	7.966(9)	43.9

Кристаллы кальцита (тригональная сингония) синтетического КК имеют более правильную, по сравнению с природным кальцитом скорлупы яйца и раковины моллюска (табл. 2), форму. Кристаллам арагонита коралла и покрова морской звезды, даже в наномасштабе, характерна вытянутая игольчатая форма.

Механические характеристики кальций фосфатной керамики, к сожалению, не способны обеспечить ее использование в качестве остеозамещающего материала в зонах, работающих под нагрузкой. Растущее в последние десятилетия внимание исследователей в аспекте остеозамещения все чаще привлекают материалы природного

происхождения, в частности, скелет натуральных кораллов. Уникальные свойства этого материала во многом определяются химическим составом, а также и рельефом поверхности: высокой степенью пористости (до 50%), большим размером пор, их взаимосвязанностью и структурной регулярностью. При этом существенно, что скорость биорезорбции коралла практически совпадает со скоростью неостеогенеза. Отметим, что в литературе описан положительный клинический опыт использования кораллов различных семейств в качестве остеозамещающего материала при различных патологических состояниях опорно-двигательного аппарата и лицевого скелета.

Таблица 2. Картины электронной микроскопии (СЭМ - 1 и ПЭМ - 2, 3, 4, 5) синтетических (1) и природных (2, 3, 4, 5) карбонатов кальция.

<p>1а. КК получен в нативных условиях (37⁰С), сливанием растворов CaCl₂ и Na₂CO₃ (кальцит).</p> 	<p>1б. КК получен в нативных условиях (37⁰С), сливанием растворов CaCl₂ и Na₂CO₃ (кальцит).</p> 
<p>2а. Скорлупа яйца (кальцит).</p> 	<p>2б. Скорлупа яйца (кальцит).</p> 
<p>3а. Коралл (арагонит).</p> 	<p>3б. Коралл (арагонит).</p> 
<p>4а. Раковина морского моллюска (кальцит).</p> 	<p>4б. Раковина морского моллюска (кальцит).</p> 
<p>5а. Морская звезда (арагонит).</p> 	<p>5б. Морская звезда (арагонит).</p> 

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Список литературы

1. Mann S. Biom mineralization principles and concepts in bioinorganic materials chemistry: Oxford University Press; - 2001. - 401 p.
2. Dujardin E., Mann S. Bio-inspired materials chemistry // *Advanced Materials*. - 2002. - Vol. 14. - № 11. - P. 1-14.

3. Hunter K.G. Interface aspects of biomineralization // *Current Opinion Solid State & Materials Sci.* - 1996. - V. 1. - P. 430-435.

4. Aras J.L., Fernandes S.M. Biomimetic process through the study of mineralized shells // *Materials Characterization*. - 2003. - Vol. 50. - P. 189-195.
5. Feng L.Q., Pu G., Pei Y. et al. Polymorph and morphology of calcium carbonate crystals induced by proteins extracted from mollusk shell // *J.Crystal Growth*. - 2000. - Vol. 216. - P. 459-465.

УДК 544.015.22

Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ОТ pH СИСТЕМЫ ДЛЯ ДИСПЕРСИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ n-АЛКАНОВ C₂₃H₄₈ И C₂₈H₅₈

Иванова Дарья Дмитриевна, обучающаяся факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, кафедра химико-фармацевтических и косметических средств; e-mail: ivanovad.97@mail.ru

Киенская Карина Игоревна, доцент кафедры технологии химико-фармацевтических и косметических средств, кандидат химических наук;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Курьяков Владимир Николаевич, старший научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН, кандидат физико-математических наук;

*Институт проблем нефти и газа РАН. 119333, Москва, Россия, ул. Губкина, д.3

В статье приводятся результаты исследований зависимости дзета-потенциала дисперсий индивидуальных n-алканов C₂₃H₄₈ и C₂₈H₅₈ методом электрофоретического рассеяния света. Размер частиц n-алкана в дисперсии около 100 нм. Эмульсия приготовлена методом ультразвукового диспергирования без использования поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: эмульсия, n-алкан, дзета-потенциал, электрофоретическое рассеяние света.

STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE ZETA-POTENTIAL ON THE pH SYSTEM FOR THE DISPERSIONS OF INDIVIDUAL PARAFFINS C₂₃H₄₈ AND C₂₈H₅₈

Ivanova Daria Dmitrievna, Kienskaya Kerina Igorevna, *Kuryakov Vladimir Nikolaevich

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

The article presents the results of studies of the dependence of zeta potential on pH for dispersions of individual paraffins C₂₃H₄₈ and C₂₈H₅₈ using the method of light scattering. The particle size of paraffin in the dispersion is about of 100 nm. The emulsion is prepared by ultrasonic dispersion without the use of surfactants.

Keywords: Emulsion, dispersion, n-alkan, zeta-potential, electrophoretic light scattering.

Введение

В большинстве случаев дисперсные системы, в виде макро- и наноэмульсий, а также суспензий, не образуются самостоятельно из-за отсутствия сродства между дисперсионной средой и дисперсной фазой, поэтому для их устойчивости используются различные стабилизаторы. n-Алканы являются гидрофобными веществами. Молекулы таких веществ неполярны и не смешиваются с полярным растворителем, каким является вода. Следовательно, теоретически, невозможно приготовить дисперсии n-алкана в воде без использования стабилизаторов, таких, как поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры и др. Ранее исследуемые дисперсии индивидуальных n-алканов, приготовленные методом ультразвукового диспергирования без использования стабилизаторов, оставались устойчивыми в течение года. Характерный радиус частиц n-алкана в дисперсии, измеренный методом динамического рассеяния света, около 100 нм, а ζ-потенциал дисперсий для различных индивидуальных n-алканов варьировался от -20 до -50 мВ [1-4]. Образцы дисперсий различных индивидуальных n-алканов, на которых проводили исследования зависимости различных свойств дисперсной фазы от температуры, в большом диапазоне температур дисперсии также оставались устойчивыми, что, несомненно, нуждается в

объяснении. Эффект стабильности эмульсий м/в ранее наблюдался для некоторых органических масел. Было обнаружено в работах [5 -7], что капли углеводородного масла, диспергированные без какого-либо эмульгатора в водной фазе, также были заряжены отрицательно. В них предполагается, что вероятной причиной отрицательных поверхностных зарядов является специфическая адсорбция гидроксильных ионов из-за образования водородной связи между гидроксильными ионами и молекулами воды в пограничном слое. Результаты показали, что капли масла заряжены отрицательно и величина их ζ-потенциала сильно зависит от pH и ионной силы водной фазы. Таким образом, выявлено, что электрофоретическая подвижность практически не зависит от типа специфического неполярного масла. Самопроизвольная зарядка гидрофобных поверхностей также может быть объяснением для стабильности коллоидных систем, отличных от эмульсий, например дисперсных систем содержащих n-алканы. В n-алканах возможны фазовые переходы при изменении температуры, и при комнатной температуре, при которой проводились все измерения, дисперсная система представляет собой суспензию. Для подтверждения или опровержения теории представленной выше были проведены исследования.

Экспериментальная часть

Для приготовления исходных концентрированных образцов дисперсии использовали 10 мл бидистиллированной воды и 1 мг индивидуальных *n*-алканов $C_{23}H_{50}$ и $C_{28}H_{58}$ (0,01 % весовой), смесь нагревали на водяной бане и диспергировали при температуре выше температуры плавления *n*-алкана. Для приготовления навесок компонентов использовались аналитические весы SartoriusBP301S (0.1 мг, Германия). Ультразвуковое диспергирование проводили на диспергаторе УЗДН-А (75 Вт, 22 кГц, Россия) с погружным титановым активатором. Использовались *n*-алканы AcrosOrganics, чистотой не менее 98%.

Для определения зависимости дзета-потенциала от pH системы были приготовлены два образца, которые для измерений разбавлялись в 4 раза дистиллированной водой. Измерения pH для кислой и щелочной области проводили на отдельных образцах дисперсий. Изменение водородного показателя проводили добавлением раствора серной кислоты для получения области значений в кислой среде, и добавлением раствора гидроксида калия для

получения области значений щелочной среды. Значения pH контролировались pH-метром перед каждым измерением ζ -потенциала. Измерение дзета-потенциала были выполнены на оборудовании Photocor Compact-Z (Россия) под углом 20 градусов, длина волны лазера 654 нм, мощность лазера 20 мВт.

Для определения поверхностного натяжения дисперсии использовался метод отрыва кольца, электропроводность была определена на оборудовании Photocor Compact-Z (Россия), и измерялась совместно с ζ -потенциалом дисперсий.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 – А показана зависимость ζ -потенциала частиц *n*-алкана $C_{23}H_{48}$ от pH. Как видно из рисунка, в нейтральной области значений pH частицы *n*-алкана имеют высокий ζ -потенциал (40 мВ) и заряжены отрицательно. Учитывая нейтральность молекулы *n*-алкана, высокие значения электрокинетического потенциала нуждаются в объяснении.

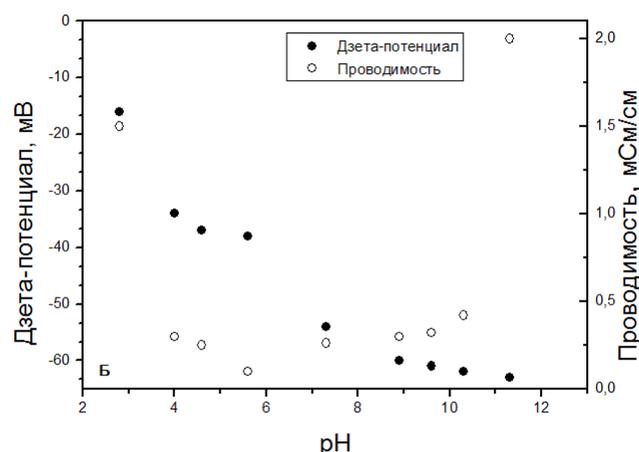
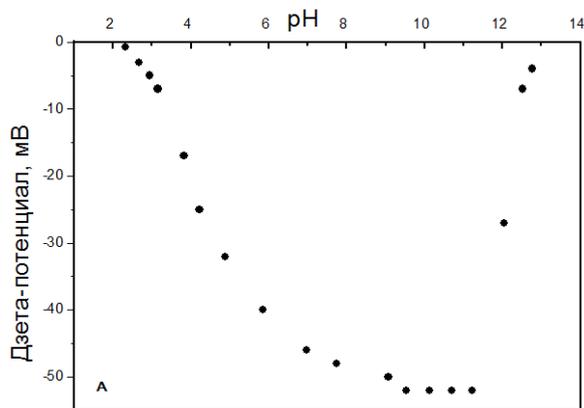


Рисунок 1. А - зависимость ζ -потенциала частиц *n*-алкана $C_{23}H_{48}$ от pH, Б- зависимость ζ -потенциала частиц *n*-алкана $C_{28}H_{58}$ и электропроводности от pH.

Для получения дисперсий *n*-алкана в воде в отсутствие ПАВ в качестве диспергирующего оборудования используется ультразвуковая установка. Мощность ультразвука достаточно велика, что приводит к предположению о том, что под его воздействием и сопутствующим нагреванием возможно разрушение молекул *n*-алкана и высвобождение из него незначительных количеств дифильных молекул – высокомолекулярных ароматических карбоновых кислот, эфиров их производных. Такие водорастворимые ионогенные молекулы, адсорбируясь на частицах *n*-алкана, создают двойной электрический слой (ДЭС), что приводит к возникновению высокого дзета-потенциала.

Для подтверждения этой гипотезы были измерены значения поверхностного натяжения и электропроводности дисперсий *n*-алканов. Как оказалось, поверхностное натяжение дисперсии *n*-

алкана в воде оказалось равным $72,4 \text{ мДж/м}^2$, а электропроводность варьировалась в пределах 20-40 мкСм/см. Данные значения практически не отличаются от значений для дистиллированной воды (при 20 °С), что не дает возможности считать высказанное предположение об адсорбции ПАВ верным.

Анализируя литературные данные, посвященные эмульсиям типа в/м [5 - 7], было обнаружено, что ДЭС может создаваться за счет адсорбции H^+ и OH^- ионов. По-видимому, в данном случае и в нейтральной среде под воздействием ультразвука такая адсорбция имеет место.

На рисунке 1 - Б показана зависимость ζ -потенциала и электропроводности дисперсной системы $C_{28}H_{58}$ от pH. При проведении исследования, измерение данных для кислой и для щелочной области значений pH, изначальный ζ -потенциал системы составил -43 мВ в нейтральной среде. За

исключением снижения ζ -потенциала, вследствие разницы измерений во времени, результаты схожи с полученными для *n*-алкана $C_{23}H_{48}$, представленными выше. Так же для данной дисперсии *n*-алкана $C_{28}H_{58}$ была измерена зависимость электропроводности от рН, представленная на рисунке 1 - Б. На графике видно, что практически во всем диапазоне рН электропроводность варьируется около 20-40 мкСм/см и увеличивается только в сильно щелочной области, что обусловлено повышением ионной силы за счет добавления КОН. Низкая электропроводность системы так же указывает на отсутствие в системе, содержащей бидистиллированную воду и *n*-алкан, различных стабилизаторов и различных солей, анионы которых могли бы адсорбироваться на границе раздела фаз и образовывать заряд на частицах *n*-алкана, обуславливающий отрицательный ζ -потенциал дисперсии. Что также подтверждает теорию адсорбции именно гидроксильных ионов на границе раздела фаз.

Таким образом, полученные данные показывают, что капли углеводов имеют отрицательный заряд в диапазоне рН исследуемых водных растворов. Дзета-потенциал эмульсионных капель становится более отрицательным с увеличением рН. Происхождение отрицательного значения дзета-потенциала углеводородных капель обусловлено селективной адсорбцией ионов ОН, которая приводит к тому, что избыточный отрицательный заряд собирается вблизи неполярной границы раздела углеводород вода. Возможно, существует закономерность в отношении *n*-алканов с ростом числа атомов углерода в молекуле углеводорода, увеличение отрицательных значений дзета-потенциала происходит с ростом количества атомов углерода в молекуле, для подтверждения этой теории необходимо провести исследования еще нескольких эмульсий *n*-алканов.

В течение нескольких дней после проведения эксперимента, в образцах с сильнокислой и сильнощелочной средами, начали образовываться белые хлопья, что свидетельствует о происходящей агрегации частиц *n*-алкана, в связи с тем, что дзета-потенциал снизился, и стабильность системы была утеряна.

Обнаруженный эффект, полученный в работах [5-7], имеет фундаментальное значение, так как стабильность таких эмульсий типа м/в составляет всего 5-10 минут. Такого времени существования недостаточно для применения, и такие системы имеют интерес только с научной точки зрения. Полученные же дисперсии *n*-алканов были стабильны в течение года, что является одним из важных критериев прикладного значения систем. Парафиновые эмульсии уже применяются в качестве гидрофобизаторов поверхностей, а также в качестве теплоносителей с повышенной эффективностью, так называемых РСМ-материалов (материалов, изменяющих фазу) [8,9]. В этих случаях дисперсные системы готовят с применением стабилизаторов, что позволяет увеличить массовую концентрацию *n*-

алканов в дисперсии. Но их добавление так же влияет на применение, так как различные ПАВ создают дополнительное переохлаждение дисперсии, в отличие от систем без стабилизатора. Эффект переохлаждения *n*-алкановых капель в эмульсиях мы также наблюдали на образцах с размером капель до 50 нм радиус [2]. Такое явление является нежелательным при использовании данных систем в качестве теплоносителей, так как увеличенный гистерезис температур при охлаждении существенно влияет на качество данного материала. Даже незначительная добавка ПАВ, концентрацией ниже ККМ может привести к понижению температур фазовых переходов.

Список литературы

1. Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н. Изучение влияния ограниченной геометрии на фазовые переходы *n*-алкана $C_{25}H_{52}$ представленного в виде наноэмульсии // Успехи химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том ХХХІІ, № 7 (203). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 15 с.
2. Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н. Исследования фазовых переходов в эмульсиях индивидуальных *n*-алканов $C_{19}H_{40}$ и $C_{23}H_{58}$ и их смесях // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том ХХХІ, № 4 (185). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 88 с.
3. Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D., Tricosane ($C_{23}H_{48}$) and Octacosane ($C_{28}H_{58}$) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, - 2018. - Vol. 347.
4. Kuryakov V.N., Ivanova D.D. International Journal of Nanoscience, 2019, DOI: 10.1142/S0219581X19400325, статья принята в печать.
5. X. Xin et al, Influence of CTAB and SDS on the properties of oil-in-water nano-emulsion with paraffin and span 20/Tween 20 // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2013, V. 418, P. 60–67
6. J.Stachurski, M. Michalek, The Effect of the ζ -Potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion // Journal of colloid and interface science, 1996, Vol. 184, P. 433–436
7. Marinova et al. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions, Langmuir, 1996, 12(8), P. 2045-2051
8. H. Akeiber et al. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, Vol. 60, P. 1470
9. M. Delgado et al. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, Vol 16 P. 253.

УДК 543-4:543.054:543.427.4

Прокопенко Ю.Р., Кузнецов В.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СТРОНЦИЯ(II) И БАРИЯ(II) СООСАЖДЕНИЕМ ДЛЯ ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Прокопенко Юлия Романовна, студент 3 курса факультета естественных наук, e-mail: julia_@mail.ru;
Кузнецов Владимир Витальевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Аналитическая химия», e-mail: kuzn@muctr.ru;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В данной работе показана возможность применения приёма концентрирования соосаждением с использованием органических реагентов для определения содержания стронция(II) и бария(II) в пробах с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Ключевые слова: стронций, барий, нитхромазо, соосаждение, рентгенофлуоресцентный анализ.

RESEARCH OF POSSIBILITIES OF CONCENTRATION OF STRONTIUM(II) AND BARIUM(II) BY COPRECIPITATION FOR X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION

Prokopenko Y.R., Kuznetsov V.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This paper is dedicated to the possibility of application of concentration by using coprecipitation with organic reagents to determine the content of strontium(II) and barium(II) in samples using X-Ray Fluorescence Spectroscopy.

Keywords: strontium, barium, nitchromazo, coprecipitation, X-Ray Fluorescence method.

Общая характеристика метода

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных методов физического анализа, используемый для обнаружения и определения веществ с целью получения данных об их элементном составе, то есть его элементного анализа.

Данный метод анализа, используют для определения элементов от Be до U с концентрацией, лежащей в диапазоне от 0.0001% до 100% в пробах различного происхождения. Особенностью метода является возможность качественного анализа одновременно с определением количественного состава достаточно малых образцов проб с погрешностью $\sim 10^{-2}\%$. С помощью РФА можно определять элементы, находящиеся в виде порошков, твердых и жидких материалов [1]. РФА является неразрушающим методом определения элементного состава — анализ пробы проводится без разрушения образца.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на получении и анализе характеристического спектра, получаемого при облучении исследуемых проб рентгеновским излучением.

Этот метод спектрометрии построен на зависимости интенсивности вторичного флуоресцентного излучения пробы от концентрации элемента в образце. При облучении образца потоком рентгеновского излучения, возникает характеристическое излучение атомов, которое пропорционально количеству веществ в пробе

(количественная характеристика). Излучение разлагается в спектр и при помощи детекторов и электроники измеряется его интенсивность. Качественный и количественный анализ может получать математической обработкой полученного спектра: по спектральному составу вторичного излучения получают сведения о качественном составе исследуемого образца. Это возможно в связи с наличием собственных характеристических линий у каждого элемента.

Характеристическое излучение является результатом высокоэнергетических переходов электронов в электронных оболочках атомов. Переход электронов из L-слоя в K-слой (L→K-переход) соответствует излучению самой «мягкой», т.е. наиболее длинноволновой линии K α . Переход M→K соответствует излучению более «жесткой» линии K β , далее следует линия K γ (N→K-переход) и т.д. Все эти линии появляются благодаря тому, что в первоначальном состоянии атом имел дырку в K-оболочке. Принято все линии (K α , K β , K γ и т.д.) объединять в так называемую K-серию. Аналогично, если первоначальная дырка образована в L оболочке, то переходы электронов с внешних оболочек также дадут линии L α (M→L-переход), L β (N→L-переход) и т.д., которые образуют L-серию. [2]

В данной работе для аналитического концентрирования элементов был использован метод соосаждения их в виде хелатов с органическими реагентами в присутствии индифферентных соосаждителей [3]. Он основан на

соосаждении микрокомпонентов в виде комплексов с органическим соосадителем. Удобен в тех случаях, когда для анализа требуются твердые образцы вещества.

Эффективность соосаждения с органическими коллекторами очень высока: практически полное выделение микрокомпонента возможно даже для систем, в которых соотношение микро- к макрокомпоненту составляет 1:10¹⁵ [4].

Для исследования концентратов в данной работе использовался рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор EDX3600B (Skuyay, USA).

Приемы работы и обработки данных эксперимента

В ходе исследовательской работы была проведена серия опытов с использованием реагента нитхромазо (рис. 1). Способ концентрирования стронция соосаждением с реагентом нитхромазо, однако со спектрофотометрическим окончанием, впервые описан в работе [5].

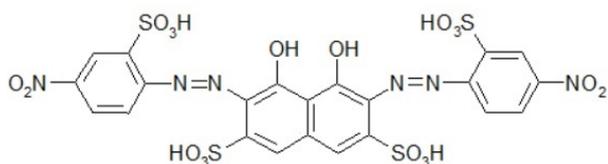


Рис 1. Реагент нитхромазо

Методика эксперимента

В химический стакан объемом 100 мл поочередно вносили растворы солей исследовавшихся элементов, реагент, буферный раствор, раствор соли органического катионного красителя и индифферентный соосадитель-пленкообразователь поливинилбутираль в виде спиртового раствора. После добавления каждой позиции смесь тщательно перемешивалась. Для стабилизации образовавшегося золь добавляли 0,12 мл 1%-го раствора желатина. По окончании добавления всех компонентов образовавшийся золь выдерживали 15 мин и затем фильтровали через круглый бумажный фильтр, изготовленный из фильтровальной бумаги «синяя лента». Высушенные концентраты использовали в качестве излучателя, регистрировали интенсивность излучения при определенных значениях энергии и длины волны, указанных в таблице 1.

Таблица 1. Энергии и длины волн Sr и Ba [2]

Эл-т	Е, кэВ	λ, Å
Sr	Kα= 14,165; Kβ=15,836	Kα=0,875; Kβ=0,782
Ba	Lα=4,466; Lβ=4,828; Lγ=5,531; Lτ=3,954	Lα=2,776; Lβ=2,567; Lγ=2,242; Lτ=3,135

Для Sr(II) лучших результатов удалось достичь при использовании реагента нитхромазо в комбинации с родамином 6Ж при pH=12. Ионы Sr(II), взаимодействуя с нитхромазо в щелочной среде, образуют комплексное соединение, структура которого приведена на рис. 2 (Ba(II) аналогично) [6].

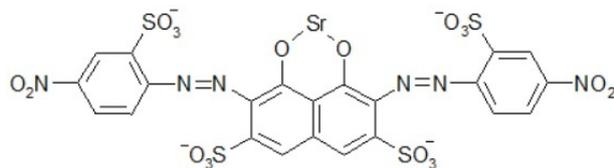


Рис 2. Комплекс Sr(II) с нитхромазо, образующегося в щелочной среде, pH=12.

Объемы использованных для соосаждения реагентов, а также их концентрации, указаны в таблице 2. Спектр, полученный при анализе концентрата методом РФА, представлен на рис. 3.

Таблица 2. Объемы используемых реагентов при соосаждении Sr(II)

№	Компонент	Объем, мл
1	Sr(II), 1 мкг/мл	10
2	NaOH, 10 ⁻² М	5
3	H ₂ O, дист.	5
4	Нитхромазо, 0,1%	2
5	Желатин, 1%	1
6	Родамин 6Ж, 0,1%	4
7	ПВБ, 6,3*10 ⁻⁴ %, этанол	0,12

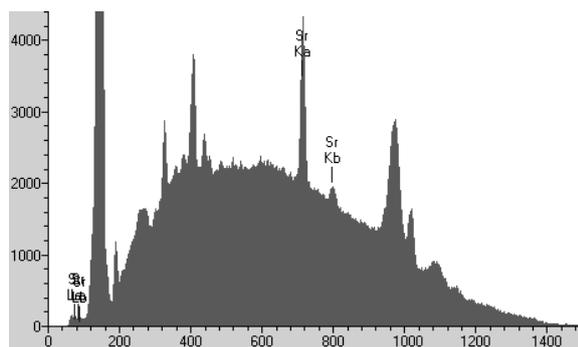


Рис 3. Рентгенофлуоресцентный спектр Sr(II), 10 мкг; Нитхромазо 0,1%, 2 мл + родамин 6Ж 0,1%, 4мл; pH=12

Для Ba(II) лучшим оказалось сочетание нитхромазо с бриллиантовым зеленым при pH=5.

Ионы Ba(II), вступая в реакцию с нитхромазо в кислой среде, образуют комплексное соединение, структура которого приведена на рис. 4 (Sr(II) аналогично) [5].

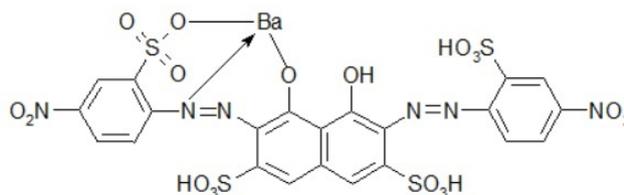


Рис 4. Комплекс Ba(II) с нитхромазо, образующегося в кислой среде, pH=5.

Объемы использованных для соосаждения реагентов указаны в таблице 3. Спектр, полученный при анализе концентрата методом РФА, представлен на рис. 5.

Таблица 3. Объемы используемых реагентов при сосаждении Ва(II)

№	Компонент	Объём, мл
1	Ва(II), 1 мкг/мл	10
2	Ацетатный буферный р-р	5
3	H ₂ O, дист.	5
4	Нитхромазо, 0,1%	2
5	Желатин, 1%	1
6	Бриллиантовый зелёный, 2%	2
7	ПВБ, 6,3*10 ⁻⁴ %, этанол	0,12

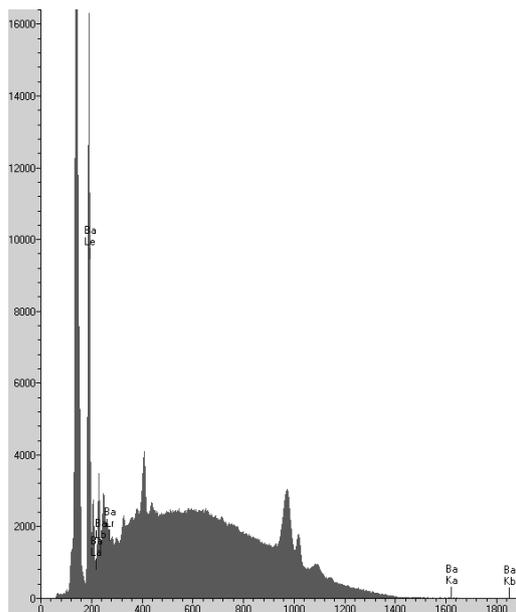


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентный спектр Ва(II), 10 мкг; Нитхромазо 0,1%, 2 мл + бриллиантовый зелёный 2%, 2мл; pH=5

В обоих случаях наблюдалось равномерное распределение осадков по поверхности фильтра. Это является показателем образования мелких частиц

осаждаемого вещества. После оптимизации условий, метод предполагается использовать для концентрирования и определения Sr(II) и Ва(II) в пробах морской воды.

Выводы

1. Методом рентгенофлуоресцентного анализа изучено сосаждение комплексов Sr(II) и Ва(II) с органическим реагентом нитхромазо. Исследовано влияние используемых реагентов, а также условий осаждения на интенсивность пиков.
2. Практически подтверждена возможность сосаждения ионов Sr(II) и Ва(II) с этими реагентами, использование которых позволяет получать пригодные для исследования рентгенофлуоресцентным методом концентраты-излучатели.

Список литературы

1. Лосев Н. Ф., Смагунова А. Н. Основы рентгеноспектральнофлуоресцентного анализа – М.: Химия, – 1982. – С. 10–17.
2. Van Grieken R., Markowicz A.A. (Eds.) Handbook of X-Ray Spectrometry 2nd edition, Revised and Expanded - Marcel Dekker, 2002, 985 pages
3. Пат. RU2623194C1, РФ: Кузнецов В.В., Шалимова Е.Г., Агудин П.С., Беспалов Е.Л., Способ рентгенофлуоресцентного определения микроэлементов с концентрированием сосаждением. 22.06.2017, Бюл. N 18.
4. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.. Концентрирование следов элементов. - М.: «Наука», 1988 - 268 с.
5. Кузнецов В.В. Нитхромазо как реагент на ионы стронция и бария в среде смешанных растворителей.-Дисс...канд. хим. наук: МХТИ им. Д.И.Менделеева. 1969. -178 с. С.134.
6. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М., Атомиздат, 1971, 352 стр.

УДК 661.8...242

Алексеев А.-М.В., Василькова О.В., Колмогорцева В.В., Мышакин М.Д., Шарипов М.Ю.

СИНТЕЗ ПЕРОКСОКОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Алексеев Анна-Мария, студент 3 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, кафедра химико-фармацевтических и косметических средств, e-mail: a.m.alekseenko13@gmail.com;

Василькова Ольга Валерьевна, студент 2 курса магистратуры факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, кафедра химии и технологии органического синтеза;

Колмогорцева Вероника Владимировна, студент 3 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, кафедра химии и технологии органического синтеза;

Мышакин Максим Денисович, студент 3 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, кафедра химии и технологии органического синтеза;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь д.9.

Шарипов Михаил Юрьевич, к.х.н., ассистент кафедры химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; н.с. Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия.

Предложен подход к синтезу ряда координационных соединений металлов с органическими пероксидами.

Ключевые слова: пероксиды, комплексные соединения, металлы, лиганды.

SYNTHESIS OF PEROXOMETAL COMPLEXES

Oleksiienko Anna-Mariia¹, Vasilkova Olga Valerievna¹, Kolmogortseva Veronika Vladimirovna¹, Myshakin Maksim Denisovich¹, Sharipov Mikhail Yuryevich^{1,2}

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²Institute of General and Inorganic Chemistry RAS N.S. Kurnakova, Moscow, Russia.

Proposed an approach to the synthesis of a number of coordination metal compounds with organic peroxides.

Keywords: peroxide, complex compounds, metals, ligands

В последние десятилетия наблюдается непрерывный рост интереса к изучению химии пероксокомплексов с металлами, благодаря расширению области применения таких комплексов в качестве окислителей в органической химии. Посредством каталитического окисления осуществляется подавляющее число методов превращения органических соединений в полезные химические вещества, такие как диолы, эпоксиды, спирты и карбонильные соединения [1]. Оксидные и пероксидные соединения переходных металлов играют важную роль в окислении органических субстратов: пероксидные комплексы металлов катализируют окисление олефинов, аренов, фенолов, спиртов, фосфинов и сульфидов [2]. Каталитическая активность пероксокомплексов металлов зависит от типа атома металла, числа пероксидных лигандов, связанных с катализатором, и природы других лигандов в координационной сфере [3]. Кроме этого, реакции окисления, опосредованные пероксокомплексами металлов, привлекли большое внимание в области биоорганической и биологической химии, поскольку считается, что пероксокомплексы металлов играют ключевую роль в окислительной трансформации органических субстратов металлоферментами и модельными соединениями [4]. Пероксокомплексы железа были предложены в качестве модельных соединений

биомолекул цитохром Р450 [5]. Пероксосоединения марганца (III) присутствуют в качестве реакционноспособных промежуточных соединений в марганецсодержащих ферментах, таких как марганец супероксиддисмутаза, каталаза и генерирующий кислород комплекс фотосистемы II [6].

В биомиметических исследованиях пероксокомплексы железа с гемовыми и негемовыми лигандами были синтезированы и охарактеризованы [7], а их реакционная способность широко исследована в окислительных нуклеофильных реакциях [5]. Было продемонстрировано, что пероксо-порфириновые комплексы железа $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Por})(\text{O}_2)]^-$ являются нуклеофилами и, таким образом, могут вступать в реакции с такими электрофилами, как уксусный ангидрид, ацилгалогениды, диоксид углерода и диоксид серы [8]. В случае пероксокомплексов марганца (III) было получено несколько различных рентгенокристаллических структур, таких как пероксопорфириновый комплекс марганца (III), $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})(\text{O}_2)]^-$ (TPP = мезо-тетрафенилпорфирин) [9] (рис. 1, а) и мономерные пероксокомплексы марганца (III) с негемовым лигандом $\text{Tr}^{\text{ipr}2}$, ($\text{Tr}^{\text{ipr}2}$ = трис(3,5-дизопропил-1-пиразолил)борат) [10] (рис. 1, б) и макроциклическим тетраденатом ТМС лигандом, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMC})(\text{O}_2)]^+$ [11] (рис. 1, с).

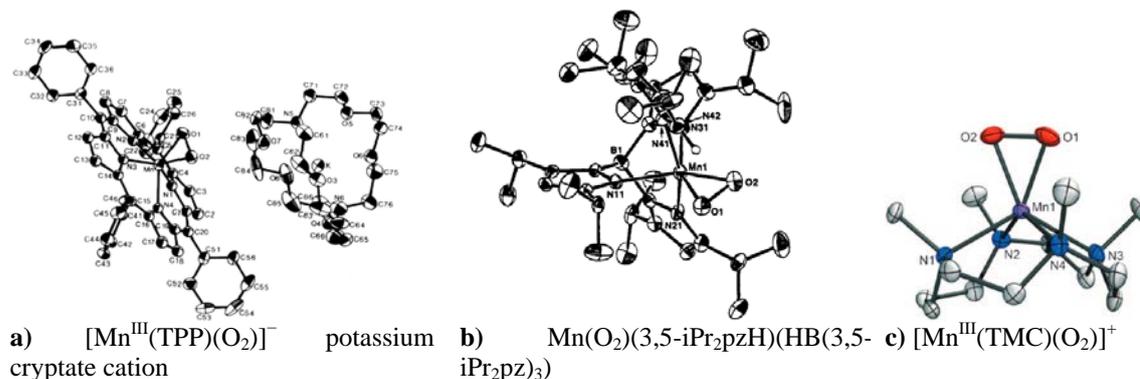


Рисунок 1. Рентгенокристаллические структуры пероксокомплексов марганца

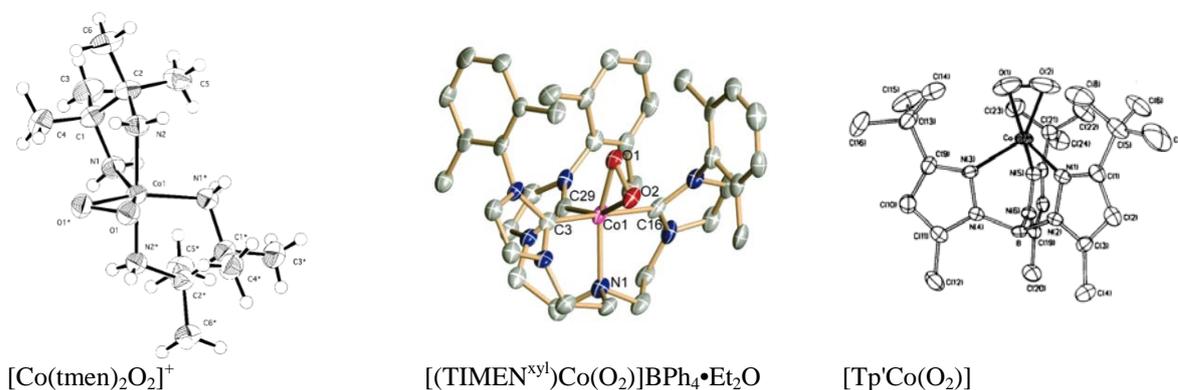


Рисунок 2. Рентгенокристаллические структуры пероксокомплексов кобальта

Помимо пероксокомплексов железа (III) и марганца (III), под воздействием активированного молекулярного кислорода или H_2O_2 может быть синтезирован ряд пероксокомплексов кобальта (III) [12] (рис. 2). Рентгеноструктурный анализ показал, что могут образовываться как ($\eta 1$), так и ($\eta 2$) пероксокомплексы кобальта (III).

Отдельного внимания заслуживают алкил- и арил-пероксокомплексы металлов (M-O-O-R) [13], являясь аналогами гидропероксокомплексов металлов, их сходство к биологическим мишеням в ряде случаев на порядок выше. Таким образом, подобные соединения являются ключевыми в широком спектре биологических процессов,

связанных с кислородом [14]. Реакции окисления с участием алкилпероксокомплексов металлов, особенности их структуры и реакционной способности вызывают все больший интерес исследователей. Алкилпероксокомплексы металлов являются ключевым промежуточным звеном многих реакций в органической химии, однако, лишь небольшое число алкилпероксокомплексов переходных металлов были выделены и охарактеризованы, поскольку они в большинстве своем являются нестабильными структурами [15]. Так, например, были получены и охарактеризованы комплексы кобальта, марганца, никеля и меди (рис. 3).

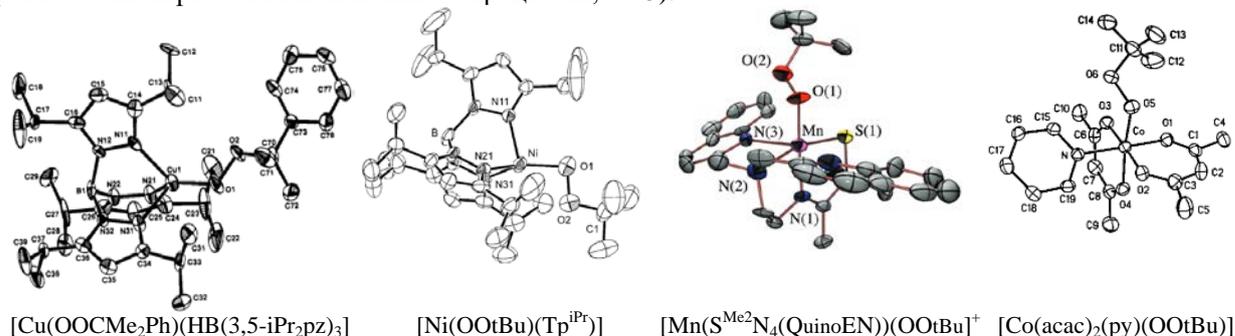


Рисунок 3. Рентгенокристаллические структуры алкил- и арил-пероксокомплексов металлов

Предполагается, что данные комплексные соединения являются ключевыми интермедиатами в ряде металлоферментных реакций. Кроме того, подобные комплексы могут давать $\text{ROO}\cdot$ и $\text{RO}\cdot$

радикалы при нагревании и могут быть использованы в качестве окислителей [15].

Хорошая стабильность представленных выше комплексов, позволила выделить данные соединения в чистом виде, охарактеризовать и исследовать их

свойства. В последующем они были использованы в качестве катализаторов и окислителей [1, 2] в органическом синтезе, и в качестве модельных соединений ферментов [4-6, 14].

Предполагается, что повышение стабильности органических пероксидов возможно посредством формирования координационных связей органических пероксидов с различными металлами - синтез пероксокомплексов (схема 1).

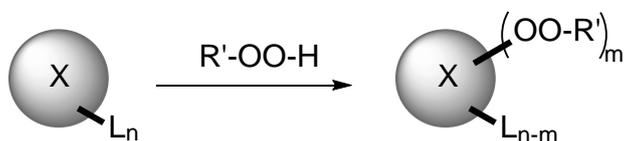


Схема 1. Синтез стабильных пероксокомплексов

Синтез ряда координационных соединений металлов с органическими пероксидами и установление особенностей их строения и свойств позволит исследовать природу взаимодействия пероксогрупп с различными металлами и влияние координационных связей на стабильность органических пероксосоединений.

Хотя общепринято, что металлы играют важную роль в образовании радикальных частиц, ответственных за инициирование реакций окисления, и в разложении органических гидропероксидов, образующихся в процессах окисления, полное механистическое понимание в большинстве случаев отсутствует, ввиду нестабильности образующихся пероксидных интермедиатов. Такая информация имеет решающее значение с фундаментальной точки зрения, а также для улучшения существующих, и разработки новых каталитических систем.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых - кандидатов наук МК-2947.2019.3.

Список литературы

1. Katsuki T. Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts // Coordination Chemistry Reviews. — 1995. — № 140. — С. 189-214.
2. Curci R., Edwards J.O. Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant. — 9. — Venezia : Springer, Dordrecht, 1992. — 287 с.
3. Da Silva J.A.L., da Silva J.J.R.F., Pombeiro A.J.L. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations //

Coord. Chem. Rev.. — 2011. — № 255. — С. 2232-2248.

4. Costas M., Mehn M. P., Jensen M. P., Que L. Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models, and Intermediates // Chem. Rev.. — 2004. — № 104. — С. 939-986..

5. Curci R., Edwards J.O. Oxovanadium complexes in catalytic oxidations. — Toulouse : Springer, 200. — 305 с..

6. Jackson T. A., Karapetyan A., Miller A.-F. and Brunold T. C. Probing the Geometric and Electronic Structures of the Low Temperature Azide Adduct and the Product-Inhibited Form of Oxidized Manganese Superoxide Dismutase // Biochemistry. — 2005. — № 44. — С. 1504-1520.

7. Girerd J.-J., Banse F., Simaan A.J. Characterization and Properties of Non-Heme Iron Peroxo Complexes // Biochemistry. — 2001. — № 97. — С. 145-177.

8. Schappacher M., Weiss R. Formation of an iron(IV)-oxo "picket-fence" porphyrin derivative via reduction of the ferrous dioxygen adduct and reaction with carbon dioxide // J. Am. Chem. Soc.. — 1985. — № 107. — С. 3736-3738.

9. VanAtta B., Strouse C.E., Hanson L.K., Valentine J.S. Peroxo(tetraphenylporphinato)manganese(III) and chloro(tetraphenylporphinato)manganese(II) anions. Synthesis, crystal structures, and electronic structures. // J. Am. Chem. Soc.. — 1987. — № 109. — С. 1425-1434.

10. Kitajima N., Komatsuzaki H., Hikichi S., Osawa M. A Monomeric Side-On Peroxo Manganese(III) Complex: Mn(O₂)(3,5-iPr₂pzH)(HB(3,5-iPr₂pz)₃) // J. Am. Chem. Soc.. — 1994. — № 116. — С. 11596-11597.

11. Seo M.S, Kim J.Y, Annaraj J, Kim Y, et al. [Mn(tmc)(O₂)]⁺: a side-on peroxido manganese(III) complex bearing a non-heme ligand. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2007. — № 45. — С. 377-380.

12. Jacobsen E.N. Transition metal-catalyzed oxidations: asymmetric epoxidation // Comprehensive Organometallic Chemistry II. — 1995. — № 12. — С. 1097-1135.

13. Special thematic issue. Bioinorganic Enzymology // Chem. Rev. — 1996. — № 96. — С. 2237-2238.

14. Kitajima, N.; Katayama, T.; Fujisawa, K.; Iwata, Y. et al. Synthesis, molecular structure, and reactivity of (alkylperoxo) copper (II) complex // J. Am. Chem. Soc. . — 1993. — № 115. — С. 7872.

УДК 544.77.023.522

Шабанова Н.А., Белова И.А., Попов К.И.

БИНАРНЫЕ СМЕСИ КОЛЛОИДНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА: МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Шабанова Надежда Антоновна, д.х.н., профессор кафедры коллоидной химии;

Белова Ирина Александровна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: irinabelova@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Попов Константин Иванович, д.х.н., заведующий лабораторией,

PJSC "Fine Chemicals R&D Centre";

Россия, 107258, Москва, ул. Краснобогатская, д. 42, офис 1

Показана возможность исследования агрегативной устойчивости бинарных смесей "мягких" коллоидов - коллоидного кремнезема (Людокс ТМ-40) и водорастворимого полиакриламида (Магнофлок М-351). Характер гистограмм распределения частиц в бинарных смесях позволяет сделать вывод о взаимодействии частиц кремнезема с макро клубками полиакриламида по механизму гетерокоагуляции.

Ключевые слова: коллоидный кремнезем, полиакриламид, гетерокоагуляция, распределение частиц.

BINARY MIXTURES OF COLLOIDAL SILICA AND WATER-SOLUBLE POLYACRYLAMIDE: DYNAMIC LIGHT SCATTERING METHOD

Shabanova N.A., Belova I.A., Popov K.I.*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*PJSC "Fine Chemicals R&D Centre", Moscow, Russia

The possibility of studying the aggregative stability of binary mixtures of "soft" colloid colloidal silica (Ludox TM-40) and water-soluble polyacrylamide (Magnoflok M-351) is shown. The character of the histograms of the distribution of particles in binary mixtures allows us to conclusion on the interaction of silica particles with macrocoins of polyacrylamide according to heterocoagulation mechanism.

Keywords: colloidal silica, polyacrylamide, heterocoagulation, distribution of particles.

Золь-гель технология позволяет получать нанокompозитные материалы, состоящие из нанометровых частиц неорганической и органической природы. Подобные материалы могут обладать необычными механическими, электрическими, оптическими, термическими и другими свойствами. Использование как минимум бинарных зольей открывает новые возможности получения композитных материалов из частиц органической и неорганической природы типа "ядро-оболочка" ("core-shell") [1, 2]. Большой интерес вызывают исследования по модифицированию нанодисперсного кремнезема водорастворимыми полимерами. В данной работе показаны возможности метода динамического рассеяния света для изучения свойств бинарных смесей "мягких" коллоидов" – гидрозоль кремнезема и водорастворимого полиакриламида [3-6].

Объекты исследования и методики эксперимента

Объектами исследования выбраны гидрозоль кремнезема марки Людокс (Ludox TM-40) и полиакриламид марки Магнафлок М 351 (произведен Allied Colloids Limited, England). Средний радиус частиц гидрозоль кремнезема по данным метода адсорбционного титрования Сирса

$8,2 \pm 0,3$ нм. Средняя молекулярная масса полимера по данным вискозиметрии $5,0 \cdot 10^5$ Да, диаметр клубков (в среде 0,5 М NaCl) ~60 нм. Для получения растворов полиакриламида навеску полимера (4,0 г) помещали в колбу объемом 1л, добавляли дистиллированную воду (500 мл), выдерживали при комнатной температуре в течение двух-трех суток. Далее перемешивали на магнитной мешалке при температуре 30 °С до полного растворения полимера, доводили объем воды в колбе до метки. Аликвоты раствора полимера вводили в исходные золи и их смеси, в количестве, необходимом для установления концентрации 1,0 г/л. Ионную силу создавали хлоридом натрия марки х.ч.

Исходные и бинарные системы исследовали методом динамического рассеяния света (ДРС). Метод ДРС основан на измерении интенсивности рассеяния света локальными флуктуациями показателя преломления среды при хаотическом броуновском движении частиц. Исследования проводили на приборе Zetatrac (Microtrac Co, USA) с длиной волны падающего излучения 780 нм, углом рассеяния 180^0 и температуре 25 °С. Время измерения 90 сек. Каждое измерение проводили в трех последовательных повторностях, после чего находили среднее значение и определяли

стандартное отклонение. Форму частиц принимали сферической. Показатель преломления жидкой фазы соответствовал преломлению дистиллированной воды 1,333, для частиц полимера М-351 – 1,49; для SiO_2 – 1,46. Параллельно измеряли величину дзета-потенциала частиц. Концентрация полимера в образцах составляла 1,0 г/л, концентрация кремнезема 65,0 г/л. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Microtrac FLEX 10.5.4. Средний размер частиц определяли по данным среднечислового и объемного распределения.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов исследования

Характерные кривые распределения показаны на рисунках 1 и 2.

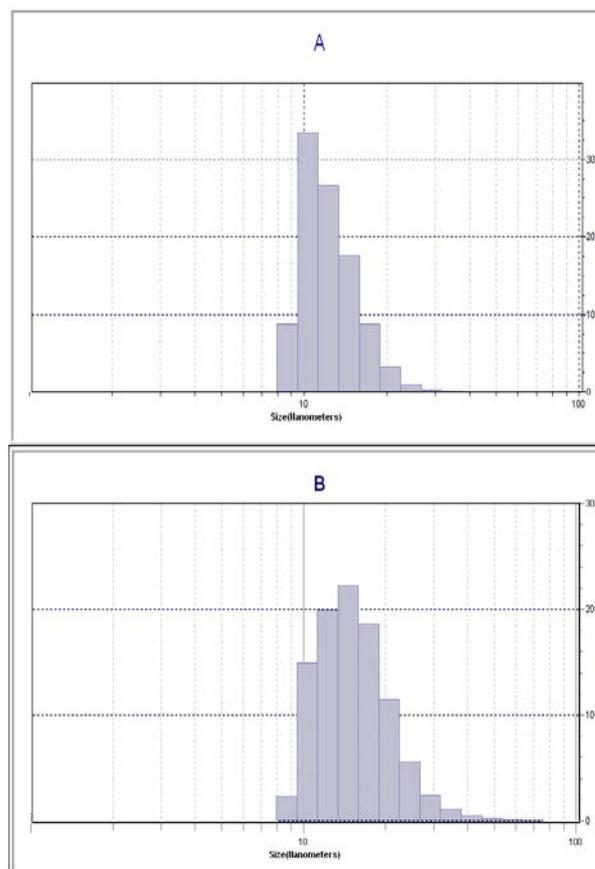


Рис. 1. Гистограммы среднечислового (А) и среднеобъемного (В) распределения частиц в смеси золь SiO_2 (65,0 г/дм³) и полиакриламида М-351 (1,0 г/дм³) при pH 9,5

Анализ гистограмм среднеобъемного распределения частиц по размерам показал, что для полиакриламида наблюдается мономодальное среднечисловое распределение частиц по размерам в довольно узком диапазоне от 15 до 40 нм со средним значением гидродинамического диаметра 20 нм. Аналогичная мономодальная картина наблюдается и для среднеобъемного значения. Дзета-потенциал частиц отрицателен и равен – 49 мВ, что вполне закономерно в связи с существованием продуктов гидролиза амидных групп (карбоксилата натрия). Гидрозолю кремнезема также имеет мономодальное

распределение как в среднечисловом, так и в среднеобъемном выражении. Среднечисловое значение гидродинамического радиуса составляет 9 нм, а среднеобъемное – 11 нм. Дзета-потенциал частиц отрицателен и равен – 40 мВ.

Как показано на рис. 1, смешение гидрозоля кремния и полиакриламида при pH 9,5 не приводит ни к появлению бимодального распределения, ни к образованию более крупных частиц. Дзета-потенциал несколько уменьшается до – 30 мВ. Повышение ионной силы до 0,1 моль/л и затем до 0,3 моль/л приводит к монотонному росту средних радиусов частиц системы, которые начинают существенно превышать радиусы частиц исходного полимера (рис. 2). В случае среднеобъемных значений наблюдаются три фракции со средними значениями 52, 390 и 1540 нм. При этом мелкие частицы численно преобладают, но значительная масса дисперсной фазы уже сосредоточена в крупных частицах. Таким образом, в системе отмечается агрегация. При меньшей концентрации электролита (0,1 моль/л NaCl) мономодальное распределение сохраняется как для среднечисловых, так и для среднеобъемных значений гидродинамического диаметра. Примечательно, что увеличение концентрации NaCl в гидрозоле кремнезема также ведет к увеличению средних радиусов дисперсии, тогда как в случае полиакриламида радиусы частиц остаются неизменными.

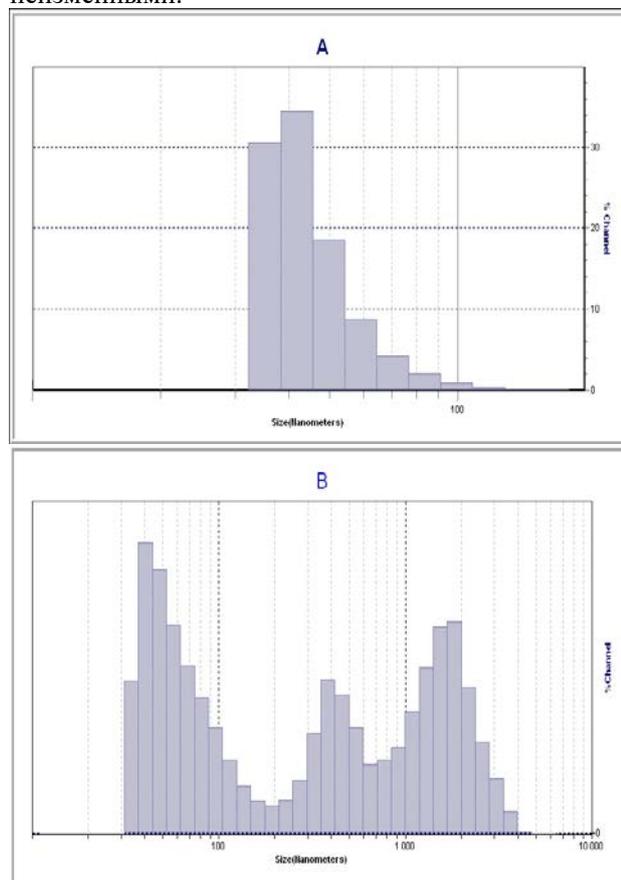


Рис. 2. Гистограммы среднечислового (А) и среднеобъемного (В) распределения частиц по радиусам в смеси золь SiO_2 и полиакриламида М-351 (1,0 г/л) в присутствии 0,3 моль/дм³ NaCl при pH 9,5

Заключение

Исследования, проведенные методом динамического рассеяния света, позволяют говорить о возможности исследовать агрегативную устойчивость бинарных смесей мягких коллоидов: коллоидного кремнезема и водорастворимого полиакриламида. Гибкоцепные макромолекулы полиакриламида в водной среде находятся в состоянии статистических макроклубков, соизмеримых по размеру с частицами кремнезема имеют отрицательный заряд поверхности, что обеспечивает агрегативную устойчивость бинарной системы. Введение электролита приводит к уменьшению электростатического отталкивания и гетерокоагуляции наночастиц кремнезема на макроклубках полиакриламида.

Список литературы

1. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.
2. Furusawa, Anzai C. Heterocoagulation behaviour of polymer latices with spherical silica // *Colloid Surf.* – 1992. – V. 63. – P. 103-111.
4. Li H., Han J., Panioukhine A., Kumacheva E. Heterocoagulated Colloids to Core-Shell Particles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 255. – P. 119-128.
5. Maroto J. A., Nieves F.J. Optimization of the heterocoagulation process of polymer colloids with different particle size // *Colloids Surf A.* – 1995. – V. 96. – P. 121-133.
7. Шабанова Н.А., Белова И.А. Закономерности формирования ассоциатов водорастворимых полимеров и коллоидного кремнезема на ранних стадиях золь-гель процессов // *Физика и химия стекла.* – 2012. – Т. 38. №2. – С. 294-298.

УДК 544.31.031

Ожогина А.Н., Соловьев С. Н.

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА НИКЕЛЯ (II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Ожогина Александра Николаевна, студентка 4 курса кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;

Соловьев Сергей Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, e-mail: snsol@muctr.ru;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Калориметрическим методом анализа были измерены энтальпии растворения $\text{NiSO}_4(\kappa)$ в воде при 298.15 К при различных значениях концентраций. Получены значения энтальпий разбавления водных растворов NiSO_4 при 298.15 К. Получены характеристики ионной ассоциации в водных растворах NiSO_4 . Определена стандартная энтальпия образования иона никеля.

Ключевые слова: калориметрический метод, энтальпия растворения, энтальпия разбавления, энтальпия образования, ион никеля, водные растворы, ионная ассоциация.

STANDARD ENTHALPY OF NICKEL (II) ION FORMATION IN AQUEOUS SOLUTION

Ozhogina A.N., Solovyev S.N.

Federal Institute of Higher Education D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

The enthalpies of dissolution of $\text{NiSO}_4(\kappa)$ in water at 298.15 K at various concentrations were measured by calorimetric analysis. The enthalpies of dilution of aqueous solutions of NiSO_4 were obtained at 298.15 K. The characteristics of ionic association in aqueous solutions of NiSO_4 were obtained. The standard enthalpy of nickel ion formation is determined.

Keywords: calorimetric method, dissolution enthalpy, dilution enthalpy, formation enthalpy, nickel ion, aqueous solutions, ion association.

Введение

При просмотре базовых российских и зарубежных справочников [1,2] бросается в глаза тот факт, что многие термодинамические величины не имеют погрешностей, не определялись уже очень долгое время или же вовсе отсутствуют. Учитывая то, что точность термохимических данных играют ключевую роль в химической промышленности, да и в химии в целом, становится очевидно, что основной целью термохимии на сегодняшний день должно быть проведение реформы справочников, их доскональная проверка и полное усовершенствование справочных материалов. В связи с этим, было принято решение переопределить энтальпию образования иона Ni^{2+} , а вместе с тем определить энтальпии растворения $\text{NiSO}_4(\kappa)$ в воде при 298.15 К и характеристики ионной ассоциации в водных растворах NiSO_4 .

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента была использована высокочувствительная калориметрическая установка [3] с изотермической оболочкой. Тепловое значение калориметра было определено при заполнении его 180,0 г воды и составило $2,801 \pm 0,01$ Дж/Ом. Проверка надежности работы установки проводилась путем определения энтальпии растворения хлорида калия. В результате полученная величина совпала с надежным

литературным источником, что дает полное право утверждать о технической исправности установки[4].

В работе использовались два препарата $\text{NiSO}_4(\kappa)$. Первый был синтезирован из безводного образца $\text{NiCl}_2(\kappa)$, который в свою очередь был получен из кристаллогидрата этой соли марки "х.ч." обезвоживанием при нагревании в токе сухого хлороводорода. Образец $\text{NiCl}_2(\kappa)$ обрабатывался концентрированным раствором H_2SO_4 .

После окончания реакции (прекращение выделения HCl) раствор упали вали досуха. Остаток прокаливали на песчаной бане, затем растворяли при нагревании в небольшом количестве воды, затем фильтровали. Фильтрат упаривают при 70-80°C до появления первых кристаллов и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги.

Второй препарат был получен при осторожном прокаливании кристаллогидрата сульфата никеля марки "х.ч." в течение длительного времени (около двух часов). Содержание воды в образцах безводного $\text{NiSO}_4(\kappa)$, найденное титрованием по методу Фишера, не превышало в обоих образцах 0,05 масс % при точности методики 0,01%.

Полученные образцы безводного сульфата никеля кристаллического представляли собой светло - жёлтые кристаллы, зеленеющие на воздухе

вследствие поглощения воды. Хранились препараты безводного $\text{NiSO}_4(\text{к})$ в сухом боксе над открытой поверхностью P_4O_{10} . Результаты измерений энтальпий растворения при двух концентрациях приведены в таблице 1.

В таблице приняты следующие обозначения: t_0 – начальная температура опыта; δ – поправка на теплообмен; $\Delta R_{\text{испр.}}$ – исправленный подъем

температуры в опыте (изменение сопротивления); $m_{\text{соли}}$ – масса навески $\text{NiSO}_4(\text{к})$; Q – количество теплоты в опыте за счет растворения; $\Delta H_{\text{раств.}}$ – энтальпия растворения.

В таблице 2 представлены результаты измерений энтальпий разбавления растворов NiSO_4 различной концентрации до примерно одинаковой (20,0; 10,0; 5,00; 2,50 мл).

Таблица 1. Результаты измерений энтальпий растворения $\text{NiSO}_4(\text{к})$ в воде при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Ом	$\Delta R_{\text{испр.}}$, Ом	$m_{\text{соли}}$, мг	Q , Ом	$-\Delta H_{\text{раств.}}$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
10032,18	-0,52	-10,36	50,24	29,02	89,4
10027,37	0,44	-9,48	45,81	26,55	89,7
10020,56	0,68	-10,10	49,16	28,30	89,1
10027,49	-0,05	-11,21	54,29	31,40	89,5
10039,11	0,27	-11,34	55,07	31,77	89,3
$\Delta H_{\text{ср}} = -89,4 \pm 0,1$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$			$m_{\text{ср}} = 0,0018$		
10045,91	0,68	16,49	80,27	46,20	89,1
10031,82	-0,16	16,78	81,56	47,01	89,2
10037,13	-0,08	17,49	85,21	48,99	89,0
10029,69	-0,08	17,62	85,94	49,37	88,9
10018,23	-0,55	16,34	79,13	45,76	89,5
$\Delta H_{\text{ср}} = -89,2 \pm 0,1$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$			$m_{\text{ср}} = 0,0030$		

Таблица 2. Энтальпия разбавления водных растворов NiSO_4 при 298,15 К

t_0 , Ом	δ , Дж	$\Delta R_{\text{испр.}}$, Ом	Q , Дж	$\Delta H_{\text{разб.}}$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
$m_{\text{нач}} = 0,278; m_{\text{кон}} = 0,0035$ (2,5 мл)				
10020,18	0,105	-0,342	0,959	-1,38
10021,37	0,127	-0,352	0,987	-1,42
10022,44	0,134	-0,332	0,931	-1,34
10020,95	0,096	-0,340	0,952	-1,37
$\Delta H_{\text{ср}} = -1,38 \pm 0,02$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$				
$m_{\text{нач}} = 0,139; m_{\text{кон}} = 0,0035$ (5,0 мл)				
10018,21	-0,056	-0,328	0,917	-1,32
10020,76	-0,078	-0,337	0,945	-1,36
10020,36	-0,094	-0,318	0,890	-1,28
10015,18	-0,102	-0,330	0,924	-1,33
$\Delta H_{\text{ср}} = -1,32 \pm 0,02$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$				
$m_{\text{нач}} = 0,0695; m_{\text{кон}} = 0,0035$ (10,0 мл)				
10027,29	0,094	-0,256	0,716	-1,03
10029,42	0,083	-0,261	0,730	-1,05
10015,87	-0,075	-0,251	0,702	-1,01
10011,61	-0,066	-0,253	0,709	-1,02
$\Delta H_{\text{ср}} = -1,03 \pm 0,02$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$				
$m_{\text{нач}} = 0,0348; m_{\text{кон}} = 0,0035$ (20,0 мл)				
10017	-0,047	0,145	0,407	-0,585
10018,14	-0,064	0,148	0,414	-0,595
10030,92	0,028	0,143	0,400	-0,574
10028,81	0,036	0,145	0,406	-0,583
$\Delta H_{\text{ср}} = -0,584 \pm 0,004$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$				

Обработка и обсуждение результатов

По второму приближению Дебая – Хюккеля, которое было освещено в работе [5], были рассчитаны энтальпии разбавлений растворов от

начальной концентрации до конечной. Эти рассчитанные энтальпии и полученные ранее экспериментальные значения были сведены в таблицу 3.

Таблица 3. Энтальпия разбавления растворов при 298,15 К

$m_{\text{нач.}}$	$m_{\text{кон}}$	$\Delta H_{\text{разб.экспер.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{разб.Д.Х.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{разб.эксп}} - \Delta H_{\text{разб.Д.Х.}}$ кДж/моль
0,278	0,0035	-1,38 ± 0,02	-3,05 ± 0,40	1,67 ± 0,40
0,139	0,0035	-1,32 ± 0,02	-2,67 ± 0,35	1,35 ± 0,35
0,0695	0,0035	-1,03 ± 0,02	-2,07 ± 0,30	1,04 ± 0,30
0,0348	0,0035	-1,584 ± 0,004	-1,30 ± 0,20	0,72 ± 0,20

Энтальпия диссоциации была найдена по следующему выражению [5]:

$$[m_2 \Delta H_1 - m_1 \Delta H_2 + 0,002 M_r m_1 m_2 (\Delta H_1 - \Delta H_2)] \times \Delta H_{\text{дисс}}^2 + \\ + [2 \Delta H_1 \Delta H_2 (m_1 - m_2) + 0,001 M_r m_1 m_2 (\Delta H_2^2 - \Delta H_1^2) \Delta H_{\text{дисс}}] + \\ + \Delta H_1 \Delta H_2 (m_2 \Delta H_2 - m_1 \Delta H_1) = 0,$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – разницы между экспериментально найденной энтальпией разбавления и энтальпией разбавления, найденной по теории Дебая-Хюккеля; m_1 и m_2 – начальные концентрации растворов при разбавлении; M_r – молярная масса воды (растворителя); $\Delta H_{\text{дисс}}$ – энтальпия диссоциации ионных пар.

Энтальпия ассоциации при этом находилась следующим образом:

$$\Delta H_{\text{дисс}} = -\Delta H_{\text{асс}}$$

Она оказалась равна 5 ± 1 кДж/моль. Степень диссоциации находили по соотношению:

$$\Delta H_i = (1 - \alpha_i) \times \Delta H_{\text{дисс}}^{m_i}$$

Степень диссоциации с большой точностью оказалась равна 1 (0,998).

Зная степень диссоциации, можно рассчитать константу ассоциации по следующему уравнению:

$$K_{\text{асс}} = \frac{(1 - \alpha) (1000 + M_r m (1 + \alpha)) f_{\text{им}}}{\alpha^2 m f_{\pm}^2 M_r}$$

С учетом, что $f_{\text{им}} = 1$; $f_{\pm}^2 = 0,9$ (оценка по теории Дебая-Хюккеля) [6].

$$K_{\text{асс}} = 500 \pm 10$$

Следовательно: $K_{\text{дисс}} = 0,002$.

Расчет стандартной энтальпии образования иона Ni^{2+} .

Для двух случаев (при $m = 0,0018$ и $m = 0,0030$) рассчитаем значение энтальпии образования бесконечно разбавленного раствора по следующей формуле [7]:

$$\Delta H_{\infty}^0 = \Delta H_{\text{жк}} + (1 - \alpha) \Delta H_{\text{дисс}} + \Delta H_{\text{Д-Х}, m_1 \rightarrow 0}$$

Принимая, что

$$\alpha_{0,0018} \alpha_{0,0030} \cong 1, \text{ а значит } (1 - \alpha) \Delta H_{\text{дисс}} \approx 0,$$

получим 2 значения для ΔH_{∞}^0 :

$$1) \Delta H_{\infty}^0 = (-89,4 \pm 0,1) + (-0,42 \pm 0,05) = \\ = -89,82 \pm 0,1 \text{ кДж/моль,}$$

$$2) \Delta H_{\infty}^0 = (-89,2 \pm 0,1) + (-0,50 \pm 0,05) = \\ = -89,7 \pm 0,1 \text{ кДж/моль.}$$

Среднее значение по двум вышеприведенным расчетам составило:

$$\Delta H_{\infty}^0 = -89,75 \pm 0,1 \text{ кДж/моль}$$

Стандартная энтальпия образования NiSO_4 в водном растворе можно выразить следующим образом:

$$\Delta_f H_{\text{NiSO}_4(\text{p-р.ст.сост})}^0 = \Delta_f H_{\text{NiSO}_4(\text{к})}^0 + \Delta H_{\infty}^0$$

С другой стороны:

$$\Delta_f H_{\text{NiSO}_4(\text{p-р.ст.сост})}^0 = \Delta_f H_{\text{Ni}^{2+}(\text{p-р.ст.сост})}^0 + \Delta_f H_{\text{SO}_4^{2-}(\text{p-р.ст.сост})}^0$$

Для кристаллического сульфата никеля будем использовать следующее справочное значение:

$$\Delta_f H_{\text{NiSO}_4(\text{к})}^0 = -873,5 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$$

Тогда получаем:

$$\Delta_f H_{\text{NiSO}_4(\text{p-р.ст.сост})}^0 = (-873,5 \pm 0,5) + (89,75 \pm 0,15) = \\ = -963,3 \pm 0,5 \text{ кДж/моль}$$

Для энтальпии образования сульфат иона также будем использовать справочное значение:

$$\Delta_f H_{\text{SO}_4^{2-}(\text{p-р.ст.сост})}^0 = -911,0 \pm 0,2 \text{ кДж/моль}$$

Тогда становится возможным рассчитать искомое значение стандартной энтальпии образования иона никеля:

$$\Delta_f H_{\text{Ni}^{2+}(\text{p-р.ст.сост})}^0 = \Delta_f H_{\text{NiSO}_4(\text{p-р.ст.сост})}^0 - \\ - \Delta_f H_{\text{SO}_4^{2-}(\text{p-р.ст.сост})}^0 = (-963,3 \pm 0,5) - \\ - (-911,0 \pm 0,2) = -52,3 \pm 0,5 \text{ кДж/моль.}$$

При этом в справочнике Глушко можно найти значение стандартной энтальпии образования иона никеля равную $-53,1 \pm 2,5$ кДж/моль [8].

Список литературы

- 1) Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / [под ред. В. П. Глушко]. Москва: изд-во «Наука», 1978-1982.
- 2) CODATA Key Values for Thermodynamics. Eds. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev, V.A. Washington: Hemisphere.-1989. 285p.
- 3) Шаталов К. И. Термодинамические характеристики образования $\text{K}_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$, $(\text{NO}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$, $(\text{ClOF}_2)_2[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ и $\text{Ca}[\text{NiF}_6]_{(\text{к})}$ при 298,15 К: дис. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. 75 с.
- 4) Термические константы веществ: / [под ред. В. П. Глушко]. М.: ВИНТИ, 1965-1982. Вып. 10, ч. 2. 441 с.
- 5) Соловьев С. Н., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф. Относительно использования теории Дебая-Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов // Ж. физ. химии. 1976. т. 50, №10. С. 2719-2720
- 6) Соловьев С. Н., Хекало Т. В. Определение термодинамических характеристик ассоциации электролитов в растворе на основе 64 термохимических измерений // Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1989. № 158. С. 129–138.
- 7) Коруннов А. А. Термодинамические характеристики образования некоторых комплексных соединений золота (V), никеля (IV) и марганца (IV): дис. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 73 с.
- 8) Термические константы веществ: / [под ред. В. П. Глушко]. М.: ВИНТИ, 1965-1982. Вып. 1-10.

УДК 547.83 + 535.31

Полякова А.С., Панченко П.А., Фёдоров Ю.В., Фёдорова О.А.

ИЗУЧЕНИЕ КАТИОНОЗАВИСИМОГО РЕЗОНАНСНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КРАУНСОДЕРЖАЩЕЙ БИСХРОМОФОРНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ 4-МЕТОКСИ- И 3,4-ДИМЕТОКСИСТИРИЛ-1,8-НАФТАЛИМИДА

Полякова Анна Сергеевна*, студентка 6 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, инженер-исследователь ИНЭОС РАН, Москва e-mail: ania.poliakova@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Мнусская площадь, д. 9

Панченко Павел Александрович д.х.н., с.н.с, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Фёдоров Юрий Викторович д.х.н., в.н.с., ИНЭОС РАН, Москва

Фёдорова Ольга Анатольевна д.х.н., профессор, заведующая лабораторией Фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН, профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва;

119334, Москва, ул. Вавилова, д 28

Разработка оптических хемосенсоров на катионы металлов представляет собой важную задачу современной химии. В данной работе описан синтез и сенсорные свойства бисхромфора на основе 4-метокси и 3,4-диметоксистирил-1,8-нафталимида.

Ключевые слова: оптические сенсоры, нафталиимид, краун-эфир.

STUDYING OF CATION-DEPENDENT RESONANT ENERGY TRANSFER IN CROWN-CONTAINING BISCHROMOPHORIC SYSTEM BASED ON 4-METHOXY-AND 3,4-DIMETOXYSTYRYL-1,8-NAFTALIMIDE

Polyakova A.S.¹², Panchenko P.A.¹², Fedorov U.V.², Fedorova O.A.¹²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow, Russia.

The development of optical chemosensors for metal cations is an important task of modern chemistry. This paper describes the synthesis and sensory properties of a bischromophore based on 4-methoxy and 3,4-dimethoxystyryl-1,8-naphthalimide.

Key words: optical sensors, naphthalimide, crown ether.

Целью настоящей работы являлось создание бис(нафталиимидного) FRET-сенсора. Данный тип сенсоров хорошо зарекомендовал себя для измерения концентрации катионов металлов в биологических средах *in vitro*, так как они обладают свойствами ратиометрических измерений [1]. Еще одной их отличительной особенностью является то, что при переносе энергии, она переходит к хромофору, флуоресцирующему более длинноволново, чаще всего затрагивая так называемое терапевтическое окно 600-1200 нм, в котором глубина проникновения в клетки ткани наибольшая, а поглощение системы минимально [1]. В нашей системе в качестве донора энергии выступает остаток 4-метокси-1,8-нафталимида, а

рецептором служит фрагмент *N*-фенилазидитиа-15-краун-5-эфира. В роли акцептора энергии был выбран 3,4-диметоксистирилнафталиимид, обладающий длинноволновой эмиссией порядка 600 нм. Чтобы проверить, может ли данная пара работать по механизму Ферстера, были построены спектры перекрывания поглощения соединения **1**, описанного в [2] и флуоресценции **2** ранее представленного в [3], который не содержит краун-эфирный фрагмент, способствующий тушению флуоресценции посредством фотоиндуцированного переноса электрона. Как видно из рисунка 1, спектры имеют достаточно большое перекрывание, удовлетворяющее условию для протекания переноса энергии по Ферстеру.

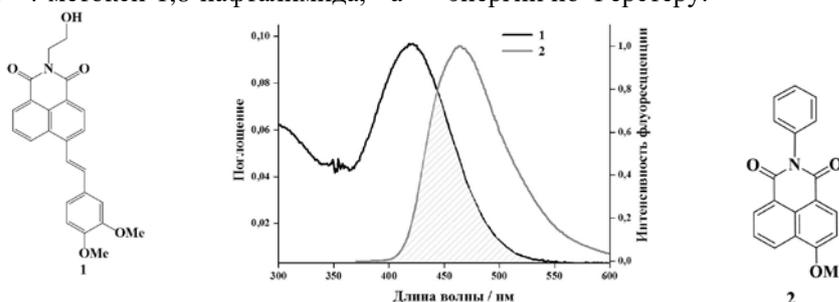
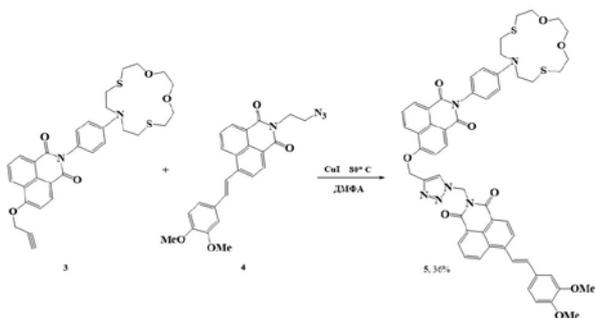


Рис.1. Спектры перекрывания поглощения **1** и флуоресценции **2**(длина волны возбуждения 360 нм). Концентрация: все соединения $5 \cdot 10^{-6}$ М

Данная FRET-пара (**3**) была получена в результате клик-реакции по известной методике [4] между пропаргильным производным **3** и азидом **4** по следующей схеме 1:

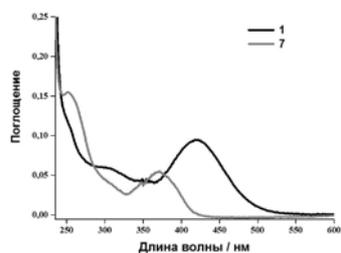
Схема 1



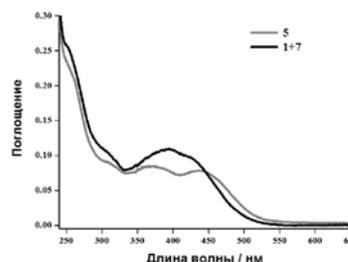
Соединения **3** и **4** нагревали в ДМФА в атмосфере аргона при 80 °С с диизлпропилэтиламино и йодидом меди в течение 25 часов. Выход бисхромофора **5** составил 36%. В свою очередь, пропаргильное производное **3** было получено путем нагревания 4-нитронафталимида (**6**) из [5] с пропаргильным спиртом и K_2CO_3 в ДМФА в атмосфере аргона при 80 °С. Вторая составляющая бисхромофора – 3,4-диметоксистирил-нафталиимид **4** был получен по методу аналогичному в [1]. Следующим этапом работы было изучение спектрально-люминесцентных свойств соединения **5**. В качестве сравнения спектральных характеристик были взяты соединения **1** и **7**, описанное в [5] и их эквимольная смесь. Как видно из рис. 2А и В, спектр поглощения **5** показывает наличие двух полос с максимумами при 375 и 440 нм. Положение и интенсивность характерных полос в бисхромофоре, по существу, такие же, как и в

эквимольной смеси **1** и **7** (рис. 2 В), но поглощение нафталиимидного фрагмента, отвечающему внутримолекулярному переносу заряда в соединении **1**, наблюдается при немного более высоких длинах волн. Это красное смещение может быть связано с включением электроноакцепторной триазольной группы в N-бутильный заместитель **1**, что усиливает перенос заряда. В свою очередь, максимумы флуоресцентного излучения **1** и **7** появляются при близких значениях к 1, однако спектр последнего намного шире и существенно охватывает ИК-область (рис.2Б). В случае эквимольной смеси при возбуждении светом на 360 нм в основном поглощает **7**, что приводит к тому, что полоса излучения имеет те же характеристики, что и у отдельного нафталиимидного красителя, однако, как видно из графика 2А, в 360 нм при такой же оптической плотности поглощает соединение **1**, поэтому можно наблюдать второй, меньшей по интенсивности пик флуоресценции соединения **1** при 620 нм (рис.2Г). Интересно отметить, что спектр конъюгата **5**, в котором две фотоактивные единицы ковалентно связаны, оказался другим (рис. 2Г). При возбуждении при 360 нм **5** демонстрирует только характерную полосу стирилового производного **1**, тогда как флуоресценция нафталимида **7** полностью гасится. По-видимому, в данном конъюгате может происходить эффективная передача энергии от краунсодержащего нафталиимидного фрагмента-донора к стирилу-акцептору, так как площадь спектров перекрывания донора и акцептора достаточно велика (рис.1А).

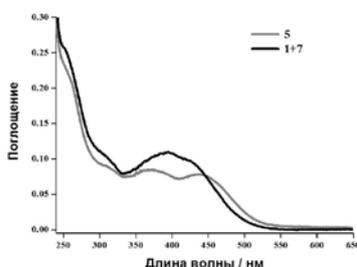
А



Б



В



Г

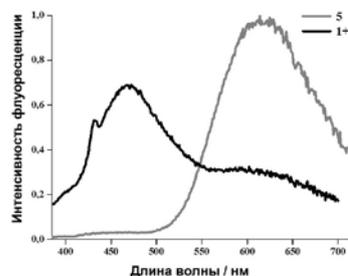


Рис. 2. Спектры поглощения (А и В) и спектры флуоресценции (Б и Г) соединений **1**, **5**, **7** и эквимольной смеси **1+7** (в воде). Длина волны возбуждения 360 нм для **5**, **7**, **1+7** и 450 нм для **1**. Концентрация: все $5 \cdot 10^{-6}$ м.

На следующем этапе работы были изучены сенсорные свойства производного **5** по отношению к иону Ag^+ в HEPES буфере при pH 7,3, так как монохромофор **7** проявлял селективность именно по отношению к серебру в данных условиях [5]. Как видно, добавление катионов серебра не влияет на

максимумы полосы поглощения комплекса (рис.3А). Данные из графика 3Б показывают, что интенсивность флуоресценции на длине волны возбуждения 360 нм при добавлении катионов серебра увеличилась лишь в 1,5 раза.

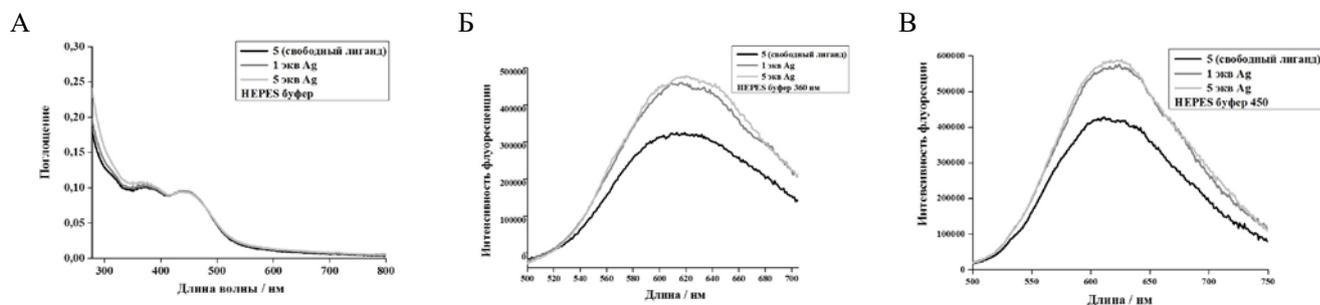


Рис. 3. Спектры поглощения(А), флуоресценции на длине волны возбуждения 360 нм(Б) и 450 нм (В) соединения 5 при различных добавках эквивалентов серебра. Концентрация соединения $5 \cdot 10^{-6}$ М.

Полоса флуоресценции при длине волны возбуждения 450 нм (рис. 3В) соответствует эмиссии одного стирилового фрагмента, так как на данном диапазоне поглощает только его часть молекулы. Так как оптические плотности комплекса на длинах волн 360 и 450 нм приблизительно одинаковы (рис.2Б), то интенсивность флуоресценции акцептора при 100% переносе энергии должна быть одинакова как при длине волны возбуждения 360 нм, так при 450 нм. То есть при 100% поглощении только акцептора на 450 нм, интенсивность его флуоресценции будет 400000 (рис.3 В, свободный лиганд). В свою очередь, донор и акцептор поглощают на 360 нм по 50% света каждый (рис 2А), поэтому флуоресценция акцептора будет соответствовать 200000, а в реальной системе **5** на 360 нм мы наблюдаем эмиссию в 300000 (рис. 3Б, свободный лиганд). Следовательно, можно сделать вывод, что из этих 300000 две третьих приходится на флуоресценцию от прямого возбуждения акцептора на 360 нм и одна третья на флуоресценцию акцептора посредством переноса энергии с донора. Таким образом, эффективность переноса энергии в данной системе приблизительно равна 50 %. Поэтому наблюдается разгорание флуоресценции при добавлении катионов серебра лишь в 1,5 раза, так процесс переноса энергии отчасти блокирует фотоиндуцированный перенос электрона с атома азота краун-эфирного фрагмента на нафталиимидную часть молекулы, который гасит флуоресценцию. В данной системе, по-видимому, РЕТ и FRET процессы сопоставимы по скоростям и являются конкурирующими каналами релаксации. Кроме того, интенсивность флуоресценции свободного лиганда при возбуждении на 450 нм также является зависимой от добавки металла (рис.3В), происходит её увеличение в 1,5 раза. Это связано с тем, что происходит вторичный фотоиндуцированный перенос электрона с атома азота рецептора на нафталиимидную часть стирила. Возможность протекания 100% переноса энергии была доказана теоретическими расчетами в рамках индуктивно-резонансной модели переноса энергии Ферстера [6]. Расчеты были проведены с молекулой **2**, в которой отсутствует краун-эфирный остаток, что соответствует случаю, когда катион металла связывается с рецептором и подразумевается, что

РЕТ-процесс полностью блокируется. По данным расчетов значение константы скорости переноса энергии составило $k_{\text{FRET}}=6,46 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Вычисленное значение Φ_{FRET} составило 99,98%, что подтверждает тот факт, что эффективность переноса энергии в молекуле **5** может достигаться от 50 до 100 %.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-33-20111), исследования спектрально-люминесцентных свойств проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИХЭОС РАН.

Список литературы

- Gollavelli, G., & Ling, Y.C. Magnetic and fluorescent graphene for dual modal imaging and single light induced photothermal and photodynamic therapy of cancer cells // *Biomaterials*. 2014. № 35(15), С 4499–4507.
- М.А. Захарко, А.Н. Архипова, П.А. Панченко, О.А. Фёдорова. Синтез новых стириловых производных 1,8-нафталимида // *Успехи химии и химической технологии*. 2016. № 30(11), С 33–35.
- Сергеева А.Н. Синтез и исследование флуоресцентных гибридных систем на основе 1,8-нафталимида // диссертация, канд.хим.наук.2015. Москва. С 60.
- Panchenko, P. A., Grin, M. A., Fedorova, O. A., Zakharko, M. A., Pritmov, D. A., Mironov, A. F., Feofanov, A. V. A novel bacteriochlorin-styrylnaphthalimide conjugate for simultaneous photodynamic // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017. № 19(44), С 30195–30206.
- Pavel A. Panchenko, Anna S. Polyakova, Yuri V. Fedorov, Olga A. Fedorova. Chemoselective detection of Ag⁺ in purely aquatic solution using fluorescence «turn-on» probe based on crown-containing 4-methoxy-1,8-naphthalimide // *Mendellev Commun*. 2019. 29, С 155 – 157.
- Medintz I., Hildebrandt N. FRET - Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications // *Wiley*. 2014. С 105 – 163.

УДК 541.8: 537.226

Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Плешкова Н.В., Щербачков В.В.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРЕДЕЛЬНАЯ ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;**Акимова Ирина Алексеевна**, студент факультета естественных наук, e-mail: akimoshal@yandex.ru;**Плешкова Наталья Владимировна** к.х.н., научный исследователь Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия; e-mail: n.plechkova@qub.ac.uk;**Щербачков Владимир Васильевич**, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: shcherb@muctr.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

С использованием литературных данных в интервале температур 20 – 80 °С определены статическая диэлектрическая проницаемость, время дипольной диэлектрической релаксации и предельная высокочастотная (ВЧ) электропроводность (ЭП) диметилформамида (ДМФА). Показано, что при повышении температуры удельная низкочастотная ЭП разбавленных растворов некоторых ионных жидкостей увеличивается прямо пропорционально ВЧ ЭП ДМФА.

Ключевые слова: диметилформамид, ионные жидкости, диэлектрическая проницаемость, время диэлектрической релаксации, высокочастотная электропроводность.

DIELECTRIC CHARACTERISTICS AND ULTRA HIGH-FREQUENCY CONDUCTIVITY OF DIMETHYLFORMAMIDE

Artemkina Yu.M., Akimova I.A., Plechkova N.V., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK

Using the literature data in the temperature range of 20–80 °C, the static dielectric constant, dipole dielectric relaxation time, and limiting high frequency (HF) electrical conductivity (EC) of dimethylformamide (DMF) were determined. It is shown that as the temperature rises, the specific low-frequency EC of dilute solutions of some ionic liquids increases in direct proportion to the HF EC of DMF.

Key words: dimethylformamide, ionic liquids, dielectric constant, dielectric relaxation time, high-frequency electrical conductivity.

Физико-химические свойства растворов электролитов в полярных растворителях в значительной степени определяются свойствами самих полярных растворителей. Поэтому важным вопросом теории растворов электролитов является установление количественной взаимосвязи между свойствами растворов и растворителей. В проведенных ранее исследованиях водных и неводных растворов неорганических электролитов было установлено, что при повышении температуры удельная электропроводность (ЭП) к этим растворам увеличивается прямо пропорционально предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП растворителя κ_{∞} [1,2]:

$$\kappa = K \kappa_{\infty} = K \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{\tau} \quad (1)$$

В уравнении (1) ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) растворителя, ϵ_0 – абсолютная ДП вакуума, τ – время дипольной диэлектрической релаксации полярного растворителя.

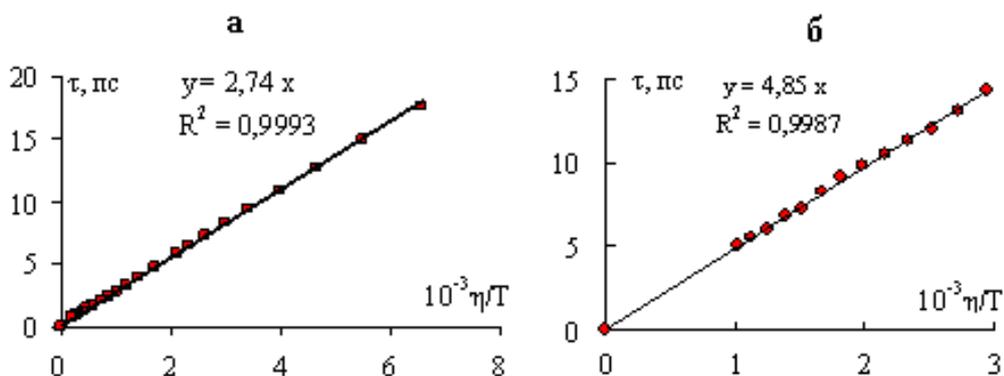
Для проверки выполнения описываемой уравнением (1) пропорциональности необходимы надежные значения предельной ВЧ ЭП растворителя, которая определяется отношением его статической ДП к времени диэлектрической релаксации [3], уравнение (1). Если величины статической ДП

полярных растворителей достаточно точно измерены и могут быть взяты из справочника [3], то полученные различными авторами величины времени релаксации большинства полярных растворителей даже при температурах 20 – 25 °С существенно различаются. Это не позволяет получить надежные величины предельной ВЧ ЭП полярных растворителей.

Время дипольной релаксации полярной молекулы τ , имеющий вид сферы радиуса a и находящейся в среде с вязкостью η , описывается уравнением Дебая [4]:

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT} \quad (2)$$

В этой формуле k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Таким образом, τ прямо пропорционально отношению η/T . Для проверки выполнения выражения (2) в широком интервале температур были использованы наиболее надежные данные по времени дипольной релаксации, полученные для воды в интервале температур –4 до +60 °С [5] и в интервале температур от 0 до 260 °С [6,7]. На рис. 1а приведена зависимость $\tau = f(\eta/T)$ воды в интервале температур 0 – 260 °С.

Рис. 1. Зависимость времени дипольной релаксации воды (а) и ДМФА (б) от отношения η/T

Как следует из представленных на рис. 1а данных, температурная зависимость времени дипольной релаксации воды подчиняется уравнению:

$$\tau = 2,74 \cdot 10^3 \eta/T, \quad (3)$$

(вязкость в этом уравнении в мПа·с), которое может быть использовано для оценки τ воды в широком интервале температур на основе значений ее вязкости.

Зависимость $\tau=f(\eta/T)$ для ДМФА была построена на основе значений времен релаксации и вязкости, приведенных в работах [4, 8-10]. В результате выполнения описываемой уравнением (2) пропорциональности представляется возможным для расчета времени дипольной релаксации ДМФА использовать уравнение:

$$\tau = 4,85 \cdot 10^3 \eta/T. \quad (3)$$

В табл. 1 представлены полученные в результате анализа литературных данных [4,8-14] по свойствам ДМФА величины статической ДП ϵ_s , рассчитанные по уравнению (3) времена диэлектрической релаксации τ и по уравнению (1) - значения предельной ВЧ ЭП κ_∞ этого растворителя.

Таблица 1. Статическая ДП ϵ_s , время диэлектрической релаксации τ и предельная ВЧ ЭП κ_∞ ДМФА

t, °C	ϵ_s	τ , пс	κ_∞ , См/м
20	37,9	14,1	23,8
25	37,0	13,1	25,0
30	36,1	12,2	26,2
35	35,3	11,3	27,6
40	34,5	10,5	29,0
45	33,7	9,8	30,5
50	32,9	9,1	32,0
55	32,1	8,5	33,7
60	31,4	7,9	35,3
65	30,7	7,4	36,9
70	30,0	6,9	38,3
75	29,4	6,5	39,8
80	28,8	6,2	40,9

Для проверки выполнения описываемой уравнением (1) пропорциональности удельной ЭП растворов величине предельной ВЧ ЭП ДМФА в настоящей работе были проведены кондуктометрические исследования разбавленных диметилформамидных растворов тригексилтетрадецил-фосфоний хлорида и 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил} имида. Ионные жидкости высушивались в сушильном шкафу при температуре 60 °С под вакуумом в течение трех часов. Удельная ЭП растворов измерялась с использованием цифрового моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц. Точность термостатирования растворов в кондуктометрической ячейке составляла $\pm 0,02$ °С. Для повышения точности измерений и с целью устранения влияния поляризационных процессов на электродах искомое сопротивление растворов определялось экстраполяцией его измеренного значения R к бесконечной частоте F в координатах $R - 1/F$ [15,16]. Погрешность измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов не превышала 0,5 %.

Зависимость удельной ЭП диметилформамидных растворов тригексилтетрадецил-фосфоний хлорида и 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил} имида от предельной ВЧ ЭП растворителя приведена на рис. 2.

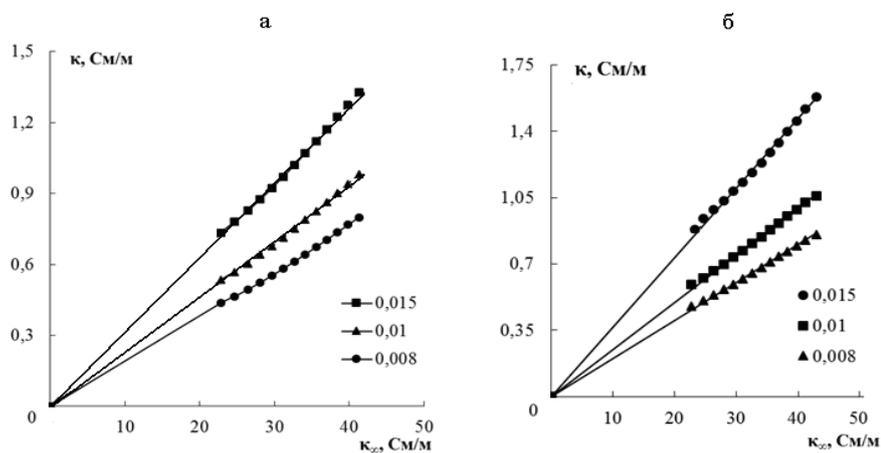


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП растворов тригексилтетрадецил-фосфоний хлорида (а) и 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметил)сульфонил} имида от предельной ВЧ ЭП диметилформамида

Из представленных на рис. 2 зависимостей следует, что, как и в случае водных растворов электролитов [17,18], при повышении температуры удельная ЭП диметилформамидных растворов тригексилтетрадецил-фосфоний хлорида и 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметил)сульфонил} имида возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя. Этот факт свидетельствует о том, что температурная зависимость удельной ЭП исследуемых растворов ионных жидкостей определяется диэлектрическими свойствами растворителя.

Список литературы

- Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986-988.
- Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Ермаков В.И. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей М.: –Saarbrücken, Palmarium Academic Publishing. 2012.
- Щербаков В.В. Влияние температуры и давления на диэлектрические характеристики и предельную высокочастотную электропроводность воды. //Электрохимия. 1998. Т. 34. № 11. С. 1349-1353.
- Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей: Справочник. М.:Изд-во.МАИ.1999. –856 с.
- Kaatze U. Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature //J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. P. 371.
- Любимов Ю.А., Набоков О.А. Комплексная диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая релаксация воды вдоль кривой существования //Ж. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1435-1436.
- Nabokov O.A., Lubimov Yu.A. The dielectric relaxation and the percolation model of water //Mol. Phys. 1988. 65. № 6. P. 1473-1482.
- E. S. Verstakov, P. S. Yastremskii, Yu. M. Kessler. Dielectric and structural properties of aqueous solutions of dimethylformamide and dimethyl sulfoxide//in Journal of Structural Chemistry . - 1980. – P. 636-639

- P.W. Khirade, Ajay Chaudhari, S.N. Helambe. Temperature – dependent dielectric relaxation of 2-ethoxyethanol, ethanol and 1-propanol in dimethylformamide solution using the time-domain technique//Journal of solution chemistry. – 1999. – Vol.28, №8. – p. 1031 – 1043.
- S.M. Puranik, Ashok C. Kumbharkhane, Suresh C. Mehrotra. Dielectric study of dimethyl sulfoxide – water mixtures using the time-domain technique//J.Chem. Soc. Faraday Trans. – 1992. – 88(3). – p. 433 – 435.
- Fadeeva Yu.A., Shmukler L.E., Safonova L.P. Intermolecular interactions in orthophosphoric acid—N,N-dimethylformamide system according to viscometric data. //Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 54, No. 10, pp. 2325—2329.
- Shukla R.K., Kumar A., Awasthi N., Srivastava U., Gangwar V.S. Viscosity of the binary liquid mixture of acetonitrile and N,N-dimethylformamide // Exp. Therm. Fluid Sci. 37 (2012) 1
- Mohammad A.A., Alkhalidi K.H.A.E., AlTuwaim M.S., Al-Jimaz A.S. Viscosity of the binary liquid mixture of N,N-dimethylformamide and hexan-1-ol // J. Chem. Thermodyn. 56 (2013) 106
- Ghosh G., M.N. Roy. Viscosity of the binary liquid mixture of N,N-dimethylformamide and benzaldehyde // J. Teach. Res. Chem. 17 (2010) 15
- Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures //J. Solut. Chem. 1980. V. 9. № 3. P. 209-219.
- Щербаков В.В., Ксенофонтова Н.А., Воробьев А.Ф. Некоторые аспекты учета частотной зависимости сопротивления при кондуктометрических измерениях. //Электрохимия. 1982. Т. 18. № 8. С. 1089.
- Щербаков В.В., Ермаков В.И., Артёмкина Ю.М. Диэлектрические характеристики воды и электропроводность водных растворов электролитов. //Электрохимия. 2017. Т. 53. № 12. С. 1479-1486.
- Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности воды для описания зависимости удельной электропроводности водных растворов 1-1 электролитов от концентрации и температуры. //Электрохимия. 1992. Т. 28. № 2. С. 210-216.

УДК 544.773:546.74:665.93

Магжанов Р.Х., Яровая О.В., Чжо Зин Хтве

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОЙ СОЛИ НА РАЗМЕР ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Магжанов Рушан Халитович, аспирант 2-го года обучения кафедры коллоидной химии, e-mail: ruh7899@gmail.com;

Яровая Оксана Викторовна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;

Чжо Зин Хтве, магистр 1 курса факультета естественных наук

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д.9

Методом химического восстановления из жидкой фазы были получены высокодисперсные частицы металлического никеля при разной концентрации исходной соли. С помощью оптической микроскопии были сделаны микрофотографии синтезированных частиц. На основании этих микрофотографий были рассчитаны и построены зависимости эквивалентного диаметра частиц от разной концентрации хлорида никеля при разном времени хранения. Благодаря полученным результатам была показана возможность получения частиц металлического никеля с требуемыми размерами.

Ключевые слова: никель, высокодисперсные частицы, электропроводящие клея, оптическая микроскопия

ESTIMATION OF THE ORIGINAL SALT CONCENTRATION EFFECT ON THE SIZE OF THE HIGHLY DISPERSED PARTICLES OF METAL NICKEL OBTAINED BY THE CHEMICAL RECOVERY FROM A LIQUID PHASE

Magzhanov R.K., Yarovaya O.V., Kyaw Zin Htwe

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Fine particles of metallic nickel at different concentrations of the initial salt were obtained using the method of chemical reduction of the liquid phase. Micrographs of the synthesized particles were made using optical microscopy. On the basis of these microphotographs, the dependences of the equivalent particle diameter on different concentrations of nickel chloride at different storage times were calculated and constructed. Thanks to the obtained results, it was shown that it is possible to obtain particles of metallic nickel with the required dimensions.

Keywords: nickel, highly dispersed particles, electrically conductive adhesives, optical microscopy

В последние десятилетия использование электропроводящих клеев (ЭПК) получило широкое распространение в микроэлектронике. ЭПК могут использоваться для уплотнения, электрического экранирования, соединения различных электронных компонентов, крепления и пайки. В отличие от других типов клеев, электропроводящие клеи помимо связывания двух поверхностей, должны образовывать между ними электрическое соединение. Эта двойная функциональность обычно достигается в композитной форме путем диспергирования проводящих частиц в изолирующую клеевую матрицу [1].

По сравнению с традиционной технологией пайки оловом/свинцом (Sn/Pb) технология проводящего клеевого соединения предлагает много преимуществ, таких как: более низкая чувствительность к термомеханическим напряжениям из-за более высокой гибкости, чем у соединений с припоем; более низкая температура отверждения, позволяющая использовать термочувствительные или нерастворимые

материалы; простая обработка и, следовательно, более низкая стоимость; а также экологичность [1].

Электропроводящие клеевые композиции можно разделить на два типа: изотропные и анизотропные. Анизотропные проводящие клея демонстрируют однонаправленную проводимость и могут принимать форму пасты или пленки, так как имеют низкие концентрации проводящего наполнителя. По мере увеличения концентрации проводящего наполнителя в полимерной матрице начинает формироваться сдвиг в направлении проводимости от 1-мерной к 3-мерной. ЭПК, которые демонстрируют проводимость в трех направлениях, называют изотропными [2]. Проводящие частицы в обоих типах композиций должны обладать определенным комплексом свойств. Одной из важнейших характеристик (особенно для анизотропных клеев) является размер таких частиц, который определяет толщину клеевого соединения.

В качестве наполнителя в электропроводящих клеях в основном используются частицы серебра. Однако в последние годы ведется разработка полной

или частичной замены серебра на другой более дешевый проводящий металл. Одним из таких металлов является никель [3]. В современных клеевых композициях используются частицы металлов диаметром от 1 до 10 мкм. По классической классификации такие системы относятся к микрогетерогенным и их синтез представляет собой достаточно сложную задачу. Хорошо отработаны методы синтеза грубодисперсных систем, также в литературе описаны методики синтеза зольей металлов. Нахождение простой и удобной методики синтеза высокодисперсных частиц металлического никеля с заданными эксплуатационными свойствами является актуальной задачей.

Для получения высокодисперсных частиц металлического никеля был выбран метод химического восстановления из жидкой фазы. Данный метод является одним из основных для получения наночастиц металлического никеля, поскольку позволяет получать системы с воспроизводимыми свойствами и узким распределением частиц по размерам [4]. В общем виде данный метод получения состоит из следующих стадий: приготовление системы, содержащей соль никеля и при необходимости раствор полимера и/или ПАВ в качестве стабилизатора и добавление восстанавливающего агента, также возможно применение солей

благородных металлов в качестве зародышеобразователей.

В работах, посвященных синтезу высокодисперсных частиц металлического никеля, приведены результаты экспериментов, проведенных в присутствии различных стабилизаторов [5 - 10], однако данные о синтезе частиц при их отсутствии крайне отрывочны. Данная работа была посвящена изучению влияния условий синтеза и времени хранения полученных систем на размер частиц никеля при отсутствии стабилизаторов.

В качестве источника никеля в данной работе использовался хлорид никеля, в качестве восстановителя - боргидрид натрия, который для предотвращения гидролиза стабилизировали добавками гидроксида натрия. Частицы получали в водной среде без использования стабилизаторов. Предыдущими экспериментами было установлено, что для обеспечения максимально полного восстановления ионов никеля необходим избыток боргидрида натрия 3,5 моль/моль [11].

Была проведена серия экспериментов с девятью концентрациями раствора хлорида никеля, лежащими в диапазоне от 1 до 20 ммоль/л. С помощью оптического микроскопа марки «Биомед», оснащенного камерой «Levenhuk C310 NG», были получены микрофотографии синтезированных частиц никеля при разном времени прошедшем после синтеза: после 20 минут, 40 минут, через 2 дня и неделю (рисунок 1).

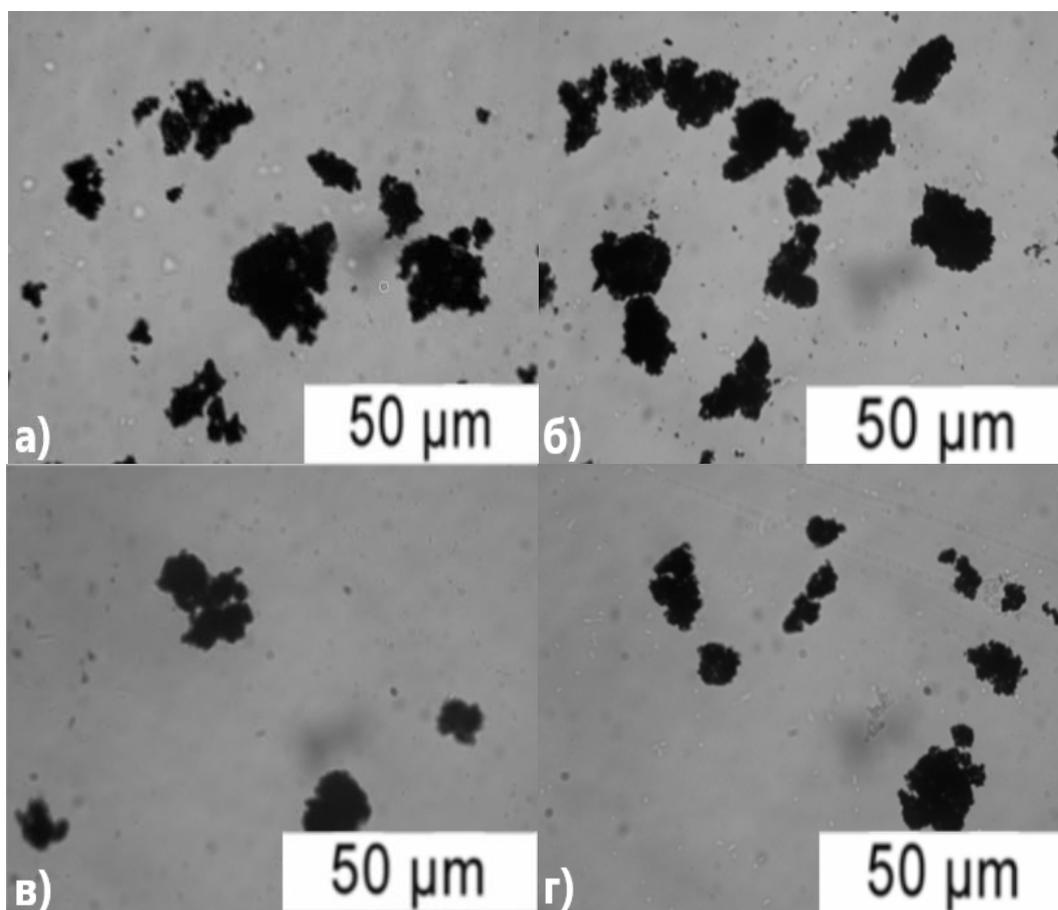


Рис. 1. Микрофотографии частиц никеля, полученных при концентрации хлорида никеля – 12,5 ммоль/л: а) 20 минут после синтеза, б) 40 минут после синтеза, в) 2 дня после синтеза, г) неделя после синтеза

На основании полученных микрофотографий были рассчитаны размеры частиц. Репрезентативность результатов обеспечивалась использованием нескольких фотографий, полученных в разных участках нанесенного образца. В качестве величины размера частиц был выбран эквивалентный диаметр [12]. Была проведена статистическая обработка рассчитанных эквивалентных диаметров и получены гистограммы распределения частиц по размерам.

На основании гистограмм были рассчитаны наивероятнейшие диаметры частиц и построены зависимости наивероятнейших размеров от концентрации исходной соли (на рисунке 2 приведен пример такой зависимости для частиц, выдержанных в течение недели после синтеза). По полученным результатам можно сделать вывод о том, что в диапазоне концентраций исходной соли от 5 до 20 мМ спустя неделю после синтеза размер частиц никеля не превышает 10 мкм.

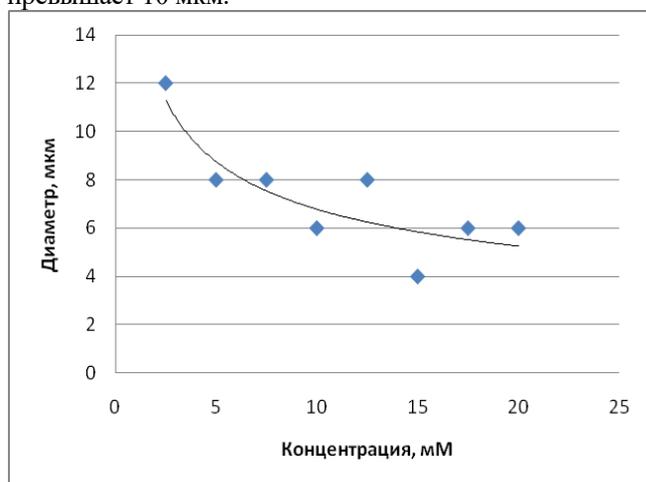


Рис. 2. Зависимость наивероятнейших эквивалентных диаметров частиц никеля от концентрации хлорида никеля спустя неделю после синтеза

Таким образом, в ходе работы была показана принципиальная возможность получения частиц металлического никеля с требуемыми размерами методом химического восстановления. Получены данные о влиянии концентрации исходной соли на размер высокодисперсных частиц металлического никеля, полученных методом химического восстановления из жидкой фазы в отсутствие стабилизаторов.

Список литературы

1. Erol Sancaktar. Electrically Conductive Epoxy Adhesives / Lan Bai // *Polymers* – 2011, 3. – P. 427–466.
2. Ephraim Trinidad. Evaluation of Hybrid Electrically Conductive Adhesives // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Applied Science

in *Chemical Engineering (Nanotechnology)* – 2016. – 125 p.

3. Chang-Kyu Chung. Effects of Conductive Particles on the Electrical Stability and Reliability of Anisotropic Conductive Film Chip-on-Board Interconnections / Gi-Dong Sim, Soon-Bok Lee, and Kyung-Wook Paik // *IEEE Transactions on components, packaging and manufacturing technology* – 2012, Vol. 2, № 3. – P. 359 – 366.

4. Bönemann H. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications / Richards R. M. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 2455 – 2480.

5. Vidyadhar Singh. Structural and magnetic properties of polymer-stabilized tetragonal Ni nanoparticles / V. Srinivasa and S. Ram // *Philosophical Magazine* - April 2010, Vol. 90, No. 11. – P. 1401–1414.

6. Tanushree Bala. Block copolymer mediated stabilization of sub-5 nm superparamagnetic nickel nanoparticles in an aqueous medium / Robert Denis Gunning, Munuswamy Venkatesan, Jeffrey F Godsell, Saibal Roy and Kevin M Ryan // *Nanotechnology* – 2009, 20. – 11 p.

7. Giselle G. Couto. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties / João J. Klein, Wido H. Schreiner, Dante H. Mosca, Adilson J.A. de Oliveira, Aldo J.G. Zarbin // *Journal of Colloid and Interface Science* – 2007, 311. – P. 461–468.

8. Ajeet Kumar. Controlled synthesis of size-tunable nickel and nickel oxide nanoparticles using water-in-oil microemulsions / Amit Saxena, Arnab De, Ravi Shankar and Subho Mozumdar // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* – 2013, 4. – 9 pp.

9. Нарсева, Г.В. Получение наночастиц никеля / Г.В. Нарсева, А.Л. Новожилов, А.В. Серов // *Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VII Международная конференция / Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ - 2007. - 510с.*

10. K. M. A. Naque. Synthesis of nano-nickel by a wet chemical reduction method in the presence of surfactant (SDS) and a polymer (PVP) / M. S. Hussain, S. S. Alam and S. M. S. Islam // *African Journal of Pure and Applied Chemistry* - May 2010, Vol. 4(5). – P. 58–63.

11. Магжанов Р.Х., Яровая О.В., Соколова А.Н. Выбор экспериментальных методов для исследования кинетики формирования высокодисперсных частиц металлического никеля в процессе химического восстановления / *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII, №7.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева

12. Гаврилова Н. Н. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.

УДК 544.31.031

Ожогоина А.Н., Соловьев С. Н.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНА СУРЬМЫ (III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Ожогоина Александра Николаевна, студентка 4 курса кафедры общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;

Соловьев Сергей Николаевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, e-mail: snsol@muctr.ru;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

С помощью калориметрического метода анализа предпринята попытка определения энтальпии образования иона сурьмы (III) в водном растворе. Оценка энтальпии образования иона Sb^{3+} производилась двумя способами: на основе анализа энтальпий растворения кристаллических хлорида и фторида сурьмы (III) до состояния бесконечно разбавленных растворов. Переопределена стандартная энтальпия образования хлорида антимонилла с целью ее уточнения.

Ключевые слова: калориметрический метод, энтальпия растворения, энтальпия образования, фторид сурьмы (III), хлорид сурьмы (III), ион сурьмы (III), водные растворы, бесконечно разбавленные растворы.

DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPY OF THE FORMATION OF ANTIMONY (III) ION IN WATER SOLUTION

Ozhogina A.N., Solovyev S.N.

Federal Institute of Higher Education D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Using a calorimetric analysis method attempted to determine the enthalpy of formation of antimony (III) ion in aqueous solution. The evaluation of the enthalpy of formation of the Sb^{3+} ion was carried out in two ways: based on the analysis of the enthalpies of dissolution of crystalline chloride and antimony (III) fluoride to a state of infinitely dilute solutions. The standard enthalpy of formation of antimony chloride was redefined to clarify it.

Keywords: calorimetric method, enthalpy of dissolution, formation enthalpy, antimony (III) fluoride, antimony (III) chloride, antimony (III) ion, aqueous solutions, infinitely diluted solutions.

Введение

Значения термодинамических данных (энергия Гиббса, энтропия и энтальпия) тех или иных веществ необходимы для понимания хода, глубины и направленности реакций, калибровки оборудования и т.д. Однако, многие данные из наиболее авторитетных отечественных и зарубежных справочников [1,2] недостаточно точны и надежны, да и сами справочники были выпущены более 50 лет назад, а более современные издания лишь копируют предыдущие значения. Активный интерес к соединениям сурьмы требуют надежных термодинамических данных, а их нет; в частности, открыт вопрос о стандартной энтальпии образования иона Sb^{3+} . Поэтому было принято решение определить энтальпию образования иона Sb^{3+} , а вместе с тем определить энтальпию растворения $SbCl_3(к)$ в воде при 298,15 К и переопределить энтальпию образования $SbOCl(к)$.

Экспериментальная часть

Для необходимых исследований использовалась высокочувствительная калориметрическая установка [3] с изотермической оболочкой и следующими характеристиками:

- калориметрическая чувствительность составила $8 \cdot 10^{-2}$ Дж;

- термометрическая чувствительность составила $9 \cdot 10^{-5}$ К;

- изменению температуры на 1 К соответствовало изменение сопротивления на 350 Ом.

Таким образом, при температуре 298,15 К значение сопротивления составляло 10020 Ом.

Тепловое значение калориметра было определено при заполнении его 180,0 г воды и составило $2,801 \pm 0,01$ Дж/Ом. Полученные экспериментальные значения сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Результаты измерения теплового значения калориметра, заполненного 180,0 г воды

t_0^* , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	Q, Дж	W, Дж/Ом
125,35	14,34	20,76	58,96	2,84
82,55	9,72	22,03	61,90	2,81
114,25	5,66	23,11	65,40	2,83
83,35	2,99	27,02	76,20	2,82
60,19	-0,58	29,37	82,53	2,81
40,34	-0,95	25,91	72,29	2,79
52,66	-0,67	26,13	73,42	2,81

В таблице использовались следующие обозначения: $*(t_0-1000)$ – начальная температура опыта; δ – поправка на теплообмен; ΔR – исправленное изменение температуры калориметра в опыте (изменение сопротивления термометра); Q – количество теплоты, введенной в опыте; W – тепловое значение калориметрической установки.

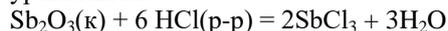
Для определения надежности работы калориметрической установки были также проведены несколько испытаний. Первый опыт заключался в определении энтальпии растворения $\text{KCl}(к)$ в воде с образованием раствора с концентрацией равной 0,020m. В результате была получена величина $17,45 \pm 0,08$ кДж/моль, которая сходится с достоверным

литературным значением $17,40 \pm 0,02$ кДж/моль. Второй опыт представлял собой нахождение энтальпии разбавления раствора KCl от концентрации $m=2,82$ до $m=0,14$. В итоге полученные данные так же сходились в пределах погрешности с надежными литературными данными [4]. Все результаты опытов вынесены в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты проверки надежности работы калориметрической установки

Измеренная величина	Моляльность раствора	Полученная величина	Литературное значение
$\Delta H_{\text{растворения}} \text{KCl}(к)$	0,020	$17,45 \pm 0,08$ кДж/моль	$17,40 \pm 0,02$ кДж/моль
$\Delta H_{\text{разбавления}} \text{р-ра KCl}$	От $m=2,82$ до $m=0,14$	$1,45 \pm 0,10$ кДж/моль	$1,45 \pm 0,03$ кДж/моль

Синтез $\text{SbCl}_3(к)$ осуществляли в соответствии с уравнением:



В работе использовали $\text{Sb}_2\text{O}_3(к)$ и водный раствор хлороводорода марки «х.ч.». В керамический стакан объемом около 0,5 л помещали крупные осколки стекла, вводили газоотводную трубку так, чтобы конец ее доходил практически до дна. Далее в стакан загружали $\text{Sb}_2\text{O}_3(к)$.

Хлороводород получен взаимодействием $\text{NaCl}(к)$ и концентрированной серной кислоты (оба реактива марки «х.ч.»). Хлорид натрия помещали в колбу Вюрца, у которой сверху закреплена делительная воронка с $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$.

Выходящий из колбы Вюрца хлороводород пропустили дополнительно через склянку с $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$ с целью осушки.

Стакан с реакционной массой нагревали до 70°C и пропускали газообразный хлороводород до прекращения реакции.

Далее теплый раствор переливали в перегонную колбу и отгоняли при атмосферном давлении соляную кислоту с примесью SbCl_3 .

Для длительного хранения расплавленный SbCl_3 помещали в стеклянные ампулы, которые перепаявались. Небольшие порции $\text{SbCl}_3(к)$ хранили в стеклянных бюксах с плотно притертыми крышками. Эти бюксы постоянно находились в сухой камере с открытой поверхностью P_2O_5 , где и наполнялись калориметрические ампулы.

Как известно, соединения сурьмы (III), в частности галогениды, гидролизуются в воде и результатом гидролиза является выпадение малорастворимого ильного соединения - галогенида антимоила SbOHAl [5].

Были выполнены серии калориметрических измерений энтальпий растворения (взаимодействия) $\text{SbCl}_3(к)$ в воде. Результаты этих измерений приведены в таблице 3. В ней были использованы следующие данные:

t_0 - начальная температура опыта; δ - поправка на теплообмен; ΔR - исправленный подъем температуры в опыте; m - масса навески $\text{SbCl}_3(к)$; Q - количество теплоты в опыте за счет растворения; ΔH - энтальпия растворения (взаимодействия).

Таблица 3. Результаты измерения энтальпии взаимодействия $\text{SbCl}_3(к)$ с водой при 298,15 К

t_0^* , Ом	δ , Ом	$-\Delta R$, Ом	m , мг	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
64,70	1,48	7,45	134,2	22,06	47,7
68,71	1,21	8,83	171,1	33,90	45,2
30,53	0,60	6,74	136,4	26,19	43,8
34,01	0,86	3,58	66,6	12,79	46,6
39,24	0,97	12,13	221,7	45,27	47,2
20,76	-0,32	9,78	180,3	37,07	46,9
15,65	-0,59	5,46	104,9	20,52	45,5
$\Delta H_{\text{ср}} = -46,1 \pm 0,1$ кДж/моль; ($m = 0,0035$)					
$\sigma = 0,05$ кДж/моль; $\sigma \cdot t_{0,05} = 0,1$ кДж/моль.					

Процесс взаимодействия протекал довольно быстро – главный период калориметрического опыта не превышал 10 минут при значениях навесок $\text{SbCl}_3(к)$ порядка сотых долей грамма. Сходимость результатов при различных навесках является свидетельством того, что процесс протекает полностью.

Были предприняты попытки измерения энтальпии растворения $\text{SbCl}_3(к)$ в водных растворах соляной кислоты различной концентрации. В результате, было установлено, что гидролиз SbCl_3 наблюдается вплоть до концентрации кислоты порядка двумоляльного раствора. И только в таких или более сильных по концентрации кислоты растворах растворение ведет к

образованию истинного раствора без взвеси или осадка $\text{SbOCl}(к)$.

Однако уже при концентрации соляной кислоты выше $m = 0,5$ происходила активная коррозия сосуда, естественно сопровождаемая неконтролируемым тепловым эффектом.

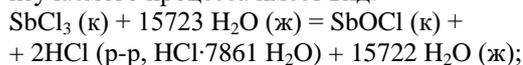
Для защиты от кислотной коррозии калориметрический сосуд был покрыт слоем парафина и выполнены предварительные измерения энтальпии растворения $\text{SbCl}_3(к)$ в двумоляльном растворе соляной кислоты при небольших навесках $\text{SbCl}_3(к)$ (50-60 мг). Получено ориентировочная величина $\Delta H_{\text{раств}} = -30 \pm 2$ кДж/моль.

Для оценки значения стандартной энтальпии образования иона Sb^{3+} , указанную величину приняли равной стандартной энтальпии растворения $SbCl_3(к)$ в воде.

Обработка и обсуждение результатов Энтальпия образования $SbOCl(к)$.

Измеренная в работе энтальпия взаимодействия (гидролиза) $SbCl_3(к)$ может служить основой для определения стандартной энтальпии образования получающегося в результате гидролиза хлористого антимонита.

Поскольку данные таблицы 1 указывают на отсутствие зависимости энтальпии взаимодействия от навески $SbCl_3(к)$, термодимические данные отнесены к средней навеске ~145 мг. Термодимическое уравнение изучаемого процесса имеет вид:



$$\Delta_r H^0 = -46,1 \pm 0,1 \text{ кДж/моль.}$$

Расчет стандартной энтальпии образования $SbOCl(к)$:

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H^0_{(HCl:7861 H_2O)} + \Delta_f H^0_{SbOCl(к)} - \Delta_f H^0_{SbCl_3(к)} - \Delta_f H^0_{H_2O(ж)};$$

С учетом полученной ранее величины:

$$-46,1 \pm 0,1 = 2\Delta_f H^0_{(HCl:7861 H_2O)} +$$

$$+\Delta_f H^0_{SbOCl(к)} - \Delta_f H^0_{SbCl_3(к)} - \Delta_f H^0_{H_2O(ж)};$$

$$-46,1 \pm 0,1 = 2(-166,9 \pm 0,2) +$$

$$+\Delta_f H^0_{SbOCl(к)} + 381,2 \pm ? + 285,83 \pm 0,04.$$

Вычисляем энтальпию образования $SbOCl(к)$:

$$\Delta_f H^0_{SbOCl(к)} = -46,1 \pm 0,1 + 333,8 \pm 0,4 -$$

$$-381,2 \pm 2,0 - 285,83 \pm 0,04 =$$

$$= -379,3 \pm 2,1 \text{ кДж/моль.}$$

Термодимические данные по энтальпиям взаимодействия $SbCl_3(к)$ и $SbF_3(к)$ с водой и растворами кислот.

В работе были получены предварительный результаты по определению энтальпии растворения $SbCl_3(к)$ в соляной кислоте. В справочнике [6] приводятся значения энтальпии образования $SbF_3(к)$ и водных растворов этого соединения четырех концентраций. По этим значениям были рассчитаны (оценены) стандартные энтальпии образования $SbCl_3$ и SbF_3 в бесконечно разбавленный водных растворах.

Для этого были вычислены энтальпии разбавления растворов 3-1 электролита от конечных концентраций до бесконечного разбавления на основе теории Дебая-Хюккеля по уравнению, приведенному в работе [7]. Фактически было принято, что $SbCl_3$ и SbF_3 ведут себя как сильные, неассоциированные электролиты.

В результате проделанной работы получены предварительные значения стандартных энтальпий образования $SbCl_3$ и SbF_3 в водных растворах. Эти величины позволяют произвести оценку двумя независимыми способами стандартной энтальпии образования иона Sb^{3+} :

$$\Delta_f H^0_{SbF_3(p-p,ст.с.)} = -920 \pm 5 = \Delta_f H^0_{Sb^{3+}(p-p,ст.с.)} +$$

$$+3\Delta_f H^0_{F^-(p-p,ст.с.)} = \Delta_f H^0_{Sb^{3+}(p-p,ст.с.)} + 3(-331,5 \pm 1,3);$$

$$\Delta_f H^0_{Sb^{3+}(p-p,ст.с.)} = 75 \pm 6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0_{SbCl_3(p-p,ст.с.)} = (-381 - 30) \pm 5 =$$

$$= \Delta_f H^0_{Sb^{3+}(p-p,ст.с.)} + 3(-167,1 \pm 0,2);$$

$$\Delta_f H^0_{Sb^{3+}(p-p,ст.с.)} = 90 \pm 5 \text{ кДж/моль.}$$

Среднее значение $83 \pm 5 \text{ кДж/моль.}$

Для более надежного определения стандартной энтальпии растворения $SbCl_3(к)$ в воде, возможно, следует выполнить измерения энтальпий растворения $SbCl_3(к)$ в растворах кислоты, например, соляной, с образованием истинных растворов в зависимости от концентрации кислоты.

Полученную зависимость ΔH растворения - концентрация кислоты необходимо экстраполировать на нулевую концентрацию. Это, по всей видимости, единственный способ получить значение, максимально близкое к энтальпии растворения $SbCl_3(к)$ в воде. С целью анализа вопроса об ионной ассоциации и корректного определения стандартной энтальпии растворения $SbCl_3(к)$ в воде необходимы измерения энтальпий разбавления солянокислых растворов $SbCl_3$. Это позволит найти термодимические характеристики ионной ассоциации и более или менее корректно определить стандартную энтальпию растворения.

Аналогично необходимо измерение энтальпий разбавления растворов SbF_3 для анализа вопроса об ионной ассоциации в растворах этого соединения и корректного определения стандартной энтальпии растворения этого соединения.

Эти измерения и расчеты позволят уточнить значение стандартной энтальпии образования $SbCl_3$ и SbF_3 , а затем - иона Sb^{3+} .

Список литературы

1. Термодимические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т. / [под ред. В. П. Глушко]. Москва: изд-во «Наука», 1978-1982.
2. CODATA Key Values for Thermodynamics. Eds. Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev, V.A. Washington: Hemisphere.-1989. 285p.
3. Фирер А. А. Стандартные энтальпии образования $(XeF_5)[BF_4](к)$, $(XeF_5)_2[MnF_6](к)$, $(ClO_2)_2[MnF_6](к)$ и $(ClO_2)[BF_4](к)$ при 298,15 К: дис. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 94 с.
4. Термические константы веществ: / [под ред. В. П. Глушко]. М.: ВИНТИ, 1965-1982. Вып. 10, ч.2. 441 с.
5. Шабданова Э.А. Термодимические параметры сурьмы и отдельных ее соединений - Киргизский национальный университет-2013. - 107 с.
6. Термические константы веществ: / [под ред. В. П. Глушко]. М.: ВИНТИ, 1965-1982. Вып. 3. 168-171 с.
7. Соловьев С. Н., Привалова Н. М., Воробьев А. Ф. Относительно использования теории Дебая - Хюккеля для расчета энтальпий разбавления неводных растворов электролитов // Ж. физ. химии. 1976. т. 50, №10. С. 2719-2720

УДК 579.66

Сапронова Е.А., Шапошникова Л.И., Киенская К.И.

ОЦЕНКА АНТИМИКРОБНОГО ДЕЙСТВИЯ НАТУРАЛЬНОГО ДЕЗОДОРАНТА

Сапронова Елизавета Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета естественных наук;
e-mail: e.s.omelchenko@gmail.com

Шапошникова Людмила Игоревна, студентка 1 курса магистратуры факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

Киенская Карина Игоревна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Принцип действия натуральных дезодорантов основан на бактериостатическом действии по отношению к микрофлоре подмышечной впадины, чьи продукты жизнедеятельности являются причиной возникновения запаха тела. В данной работе оценивалась антимикробная активность дезодоранта по отношению к доминирующим видам микрофлоры подмышечной зоны. Результаты данной работы позволяют более точно сказать об эффективности дезодоранта.

Ключевые слова: натуральные дезодоранты, микробиом кожи, антимикробное действие, подмышечная зона.

ASSESSMENT OF ANTIMICROBIAL EFFECT OF NATURAL DEODORANT

Sapronova E.S., Shaposhnikova L.I., Kienskaya K.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The principle of action of natural deodorants is based on the bacteriostatic action in relation to the microflora of the armpit, whose waste products cause body odor. In this study, the antimicrobial activity of the deodorant was evaluated in relation to the dominant microflora of the axillary zone. The results of this work can more accurately tell about the effectiveness of deodorant.

Keywords: natural deodorants, microbiome, antimicrobial action

Введение

В настоящее время большой популярностью пользуется органическая косметика, на основе натуральных ингредиентов, без синтетических компонентов, не содержащая химикатов и продуктов нефтепереработки.[1] Основным плюсом натуральных дезодорантов является их абсолютная безопасность для организма: единственный риск, которому вы можете быть подвержены, — это индивидуальная непереносимость одного из входящих в их состав элементов[2]. Натуральные дезодоранты, за счет щадящего действия, менее эффективны в борьбе с запахом, по сравнению с дезодорантами. Оценка антимикробного действия натурального дезодоранта в лабораторных условиях поможет получить более объективные данные об эффективности дезодорирующего эффекта выпускаемого продукта.

Экспериментальная часть

Для исследования был выбран натуральный дезодорант «Энергия и свежесть» производителя NaturaSiberica с составом:

Aqua, Hydroxyethylcellulose, Glycerin, Panthenol, SchizandraChinensisFruitExtract (экстракт нанайского лимонника), MelilotusOfficinalisWater (экстракт

донника), JasminumOfficinaleFlowerWater (экстракт жасмина), IrisSibiricaExtract (WH) (экстракт ириса сибирского), GeraniumSibiricumExtract (WH) (экстракт сибирской герани), PinusSibiricaOil (WH) (масло кедровых орехов), RubusIdaeusSeedOil (органическое масло косточек малины), RhodiolaRoseaRootExtract (WH) (органический экстракт родиолы розовой), RosaDamascenaFlowerWater (органический экстракт цветов дамасской розы), SodiumBenzonate, PotassiumSorbate, Parfum.

Экстракт лимонника нанайского обладает мощным тонизирующим и адаптогенным действиями, освежает кожу. Экстракты донника и герани сибирской оказывают антисептическое действие, препятствуют появлению запаха. Экстракты жасмина и ириса сибирского успокаивают кожу, придают нежный цветочный аромат. Органическое масло кедровых орехов питает и защищает кожу. Масло косточек малины интенсивно увлажняет и восстанавливает кожу. Экстракты родиолы розовой и цветов дамасской розы смягчают и разглаживают кожу, дарят мягкость и нежность.

На первом этапе была исследована антимикробная активность дезодоранта в отношении

естественной микрофлоры подмышечной зоны. Исследование проводили методом смывов. Результат исследования представлен на диаграмме 1.

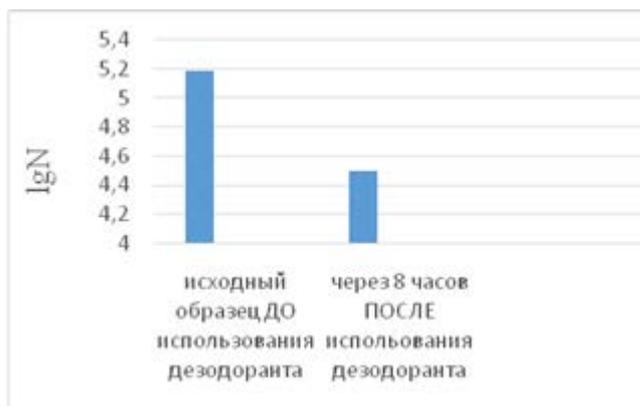


Диаграмма 1. Общее микробное загрязнение подмышечной впадины в динамике

Как видно из представленной диаграммы 1, после обработки подмышечной зоны дезодорантом «Энергия и свежесть» производителя NaturaSiberica, в течении 8 часов сохраняется пониженный уровень естественной микрофлоры. При этом степень снижения микрофлоры составила более 70%.

Была проведена оценка антимикробного действия дезодоранта «Энергия и свежесть» в отношении санитарно-показательного вида бактерий *Staphylococcus aureus* FDA 209p. Исследование проводили диско-диффузионным методом. В результате исследования, было установлено, что в отношении данного вида бактерий дезодорант «Энергия и свежесть» не проявил антимикробную активность. Результат представлен на рисунке 1.



Рис. 1. Антимикробная активность дезодоранта «Энергия и свежесть» по отношению к тест-организму *Staphylococcus aureus*.

Поскольку штамм бактерий *Staphylococcus aureus* FDA 209p не является типичным видом микроорганизмов подмышечной зоны, было принято решение выделить собственную естественную микрофлору подмышечной впадины.

Выделение микрофлоры проводили методом смывов. Полученные образцы смывов высевали на общие питательные среды (L-агар) и селективные питательные среды для пропионовокислых бактерий и сапротрофных коринебактерий. Выращивание проводили в аэробных и анаэробных условиях в специальном эксикаторе без доступа кислорода.

Доминирующие виды (изолят №1 и изолят №2) были отсеяны на чашки Петри с агаром для проведения дальнейших исследований. Результат пересева микроорганизмов представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Пересев микроорганизмов на новую чашку Петри

Далее, с помощью диско-диффузионного метода была проверена антимикробная активность дезодоранта «Энергия и свежесть» в отношении двух выделенных в аэробных условиях изолятов. Результаты исследований представлены в таблице 1 и на рисунках 3-4.

Таблица 1. Величина зоны ингибирования роста выделенных штаммов бактерий дезодорантами «Энергия и свежесть»

Тест-культуры	Величина зоны ингибирования роста выделенных штаммов бактерий, мм
	дезодорант «Энергия и свежесть»
изолят №1	3-5
изолят №2	0.5-0.7



Рис. 3. Результат исследования антимикробной активности дезодоранта «Энергия и свежесть» по отношению к изоляту № 1



Рис. 4. Результат исследования антимикробной активности дезодоранта «Энергия и свежесть» по отношению к изоляту № 2

Вывод

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что натуральный дезодорант «Энергия и свежесть» способен подавлять рост части доминирующей микрофлоры в течении 8 часов. Из-за того, что дезодорант проявляет антимикробную активность только к половине доминирующей микрофлоры подмышечной зоны, он не может гарантировать полное отсутствие запаха тела при использовании.

Список литературы

1. Darbre PD. Underarm cosmetics and breast cancer// J Appl Toxicol- 2003. - Mar-Apr; 23(2)-P.89-95
2. Anitha L.M., Lakshmi S., Joseph L.J., Jiju V., Abraham E Natural deodorants and antiperspirants // INTERNATIONAL JOURNAL OF NOVEL TRENDS IN PHARMACEUTICAL SCIENCES . - 2017. - №7. – P.23.

УДК 541.8:536.6:532.14

Доронин Я.И., Стародуб А.Н., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А.
 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНОВ КАДМИЯ И БАРИЯ В
 ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Доронин Ярослав Игоревич, аспирант кафедры «Общая и неорганическая химия»

Стародуб Анастасия Николаевна, студент 1 курса химико-технологического факультета;

Скорба Виктория Руслановна, студент 2 курса химико-технологического факультета;

Новиков Александр Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия», e-mail: anngic@yandex.ru;

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

301665, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8.

Рахманова Полина Александровна, студент 3 курса факультета нефти газа и полимерных материалов;

Василёв Владимир Александрович, д.х.н., профессор кафедры «Общая и неорганическая химия»;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Калориметрическим и денсиметрическим методами измерены теплоемкость и объемные свойства растворов иодидов кадмия и бария в диметилсульфоксиде при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и объемы \bar{V}_2° CdI₂ и BaI₂ в диметилсульфоксиде. Определены стандартные значения теплоемкости и объема ионов кадмия и бария в диметилсульфоксиде при 298.15 К.

Ключевые слова: теплоемкость, плотность, растворы, диметилсульфоксид, иодид бария, иодид кадмия, стандартные парциальные мольные величины.

**TERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF IONS CADMIUM AND BARIUM IN
 DIMETHYLSULFOXIDE**

Doronin Ya.I., Starodub A.N., Skorba V.R., Novikov A.N., Rakhmanova P.A. *, Vasilyov V.A. *

Novomoskovsk Institute D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia

* D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The heat capacities and volumes of dimethylsulfoxide solutions of cadmium and barium iodides at 298.15 K were measured by calorimetry and densimetry. The standard partial molar heat capacities $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ and volumes \bar{V}_2° of CdI₂ and BaI₂ in dimethylsulfoxide were calculated. The standard heat capacities and volumes of cadmium and barium ions in dimethylsulfoxide at 298.15 K were determined.

Keywords: heat capacity, density, solutions, dimethylsulfoxide, barium iodide, cadmium iodide, standard partial molar values.

Введение

Изучение вкладов отдельных типов межмолекулярных взаимодействий, определяющих структуру раствора, является актуальной задачей физической химии растворов. В работах [1-5] нами проведена оценка вкладов специфических взаимодействий ионов с молекулами N-метилпирролидона (МП) и ДМФА в термодинамические свойства растворов. Представляет определенный интерес изучение подобных эффектов в других неводных растворителях, поэтому в настоящей работе были с высокой точностью исследованы теплоемкость и плотность растворов иодидов бария и кадмия в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 298,15 К.

Экспериментальная часть

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали калориметрическую установку ЛКВ

8700, подробное описание которой приведено в [6,7]. Калориметрический сосуд из стекла объемом 100 см³, с нагревателем, термистором и золотой мешалкой, закрепляется на крышке хромированной латунной калориметрической оболочки и помещается в водяной термостат с точностью поддержания температуры $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ К. Термистор калориметра (при 298,15 К его сопротивление составляло 1967,7815 Ом, температурный коэффициент ~ 80 Ом·К⁻¹) был включен в одно из плеч моста Уитстона. В качестве нуля-прибора используется электронный гальванометр (Hewlett-Packard 419A). Для перевода показаний термистора в термодинамическую шкалу температур была проведена его калибровка по образцовому платиновому термометру сопротивления ТСПН-1. Термометрическая чувствительность установки

составляла $5 \cdot 10^{-5}$ К. Питание нагревателя осуществлялось калиброванным количеством электрической энергии (мощность источника тока от 20 до 500 мВт, воспроизводимость времени нагрева $1 \cdot 10^{-3}$ с). Падение напряжения на нагревателе калориметра измерялось потенциометром с погрешностью 20 мкВ. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Дж(г·К)⁻¹. Измерения плотности растворов выполнены на прецизионной пикнометрической установке [8] с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³.

ДМСО квалификации «х.ч.», подвергали осушке молекулярными ситами марки 4А и перегоняли под вакуумом. Безводный BaI₂ был получен из дигидрата иодида бария квалификации „х.ч.“, который после перекристаллизации из бидистиллированной воды, подвергали осушке при 423-433 К в течение 48 часов. Иодид кадмия квалификации „ч.д.а.“ дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, затем из абсолютного этанола и сушили 3-4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч под вакуумом при 333 К. Охлаждение солей после сушки и постоянное их хранение до использования осуществлялось в эксикаторе над осушающим агентом. ДМСО хранили над молекулярными ситами «4А» и перегоняли непосредственно перед приготовлением растворов. Содержание воды в используемых реактивах, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02 масс. %. Содержание основного вещества в ДМСО по данным хроматографического анализа, в BaI₂ и CdI₂ по данным комплексонометрического и аргентометрического титрования составляло не менее 99.9 масс. %. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключая контакт вещества с влагой воздуха.

Обсуждение результатов

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_C и объемы Φ_V иодидов бария и кадмия в ДМСО. Концентрационные зависимости Φ_C и Φ_V , представленные на рисунке 1, имеют характерный для растворов неорганических солей в неводных растворителях положительный наклон. Причем для CdI₂ наблюдается значительно меньший тангенс угла наклона по сравнению с BaI₂. Такое уменьшение наклона зависимостей $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$ обычно связывают с процессом ионной ассоциации, приводящим к комплексообразованию [9]. Этот процесс приводит к разрушению сольватных оболочек катионов, их частичной или полной десольватации, освобождению молекул растворителя. Этим, на наш взгляд, объясняется факт уменьшения наклона зависимостей $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$ для CdI₂.

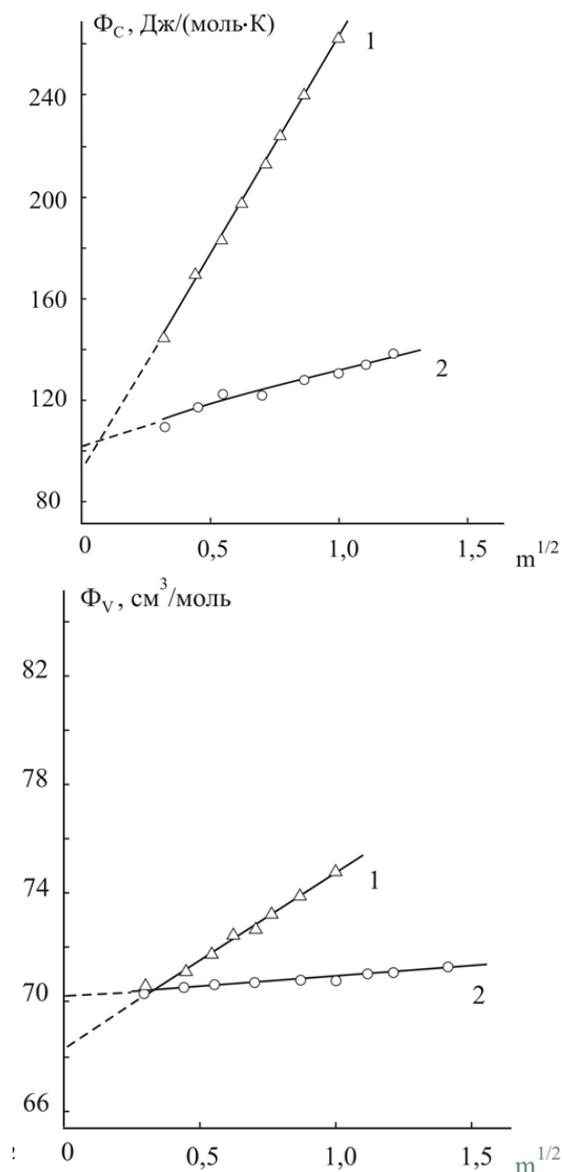


Рис. 1 Концентрационные зависимости кажущихся молярных теплоемкостей и объемов иодидов бария и кадмия в ДМСО при 298.15 К; 1 – BaI₂, 2 – CdI₂

Аппроксимация концентрационных зависимостей $\Phi_C(\Phi_V) = f(m^{1/2})$ уравнением линейной регрессии позволила определить стандартные парциальные молярные величины $\bar{C}_{p,2}^o = \Phi_C^o$ и $\bar{V}_2^o = \Phi_V^o$ соответствующие состоянию бесконечно разбавленного раствора. Значения $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o иодидов бария и кадмия в ДМСО приведены в таблице 1.

Оценка погрешности величин $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o проводилась на основе анализа линии тренда концентрационных зависимостей $\Phi_C(\Phi_V)$ и среднего квадратического отклонения экспериментальных значений Φ_C и Φ_V от рассчитанных по аппроксимирующим уравнениям.

Таблица 1. Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и объемы \bar{V}_2° иодидов бария и кадмия и ионов Ba^{2+} , Cd^{2+} и Γ в ДМСО при 298.15 К

	BaI_2	CdI_2	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Γ
$\bar{C}_{p,2}^{\circ}$, Дж(моль·К) ⁻¹	95±15	102±15	-133±15	-126±15	114±3 [10]
\bar{V}_2° , см ³ ·моль ⁻¹	68.4±0.3	70.2±0.3	6.4±0.3	8.2±0.3	31.0±0.3 [11]

Разделение величин $\bar{C}_{p,2}^{\circ}$ и \bar{V}_2° на ионные составляющие проводили исходя из условия аддитивности парциальных мольных величин и значений $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$, \bar{V}_i° для иодид иона в ДМСО [10,11], которое получено на основании широко используемых для неводных растворов методов тетрафенилборат-тетрафениларсониевого допущения (метод ТФБ-ТФА) [10-15]. Результаты расчета приведены в таблице 1.

В соответствии с модельными представлениями [16] величины $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$, \bar{V}_i° могут быть представлены в виде суммы вкладов обусловленных собственными теплоемкостью, объемом иона в растворе и изменениями теплоемкости, объема растворителя вследствие процессов сольватации, электрострикции, реорганизации первичной структуры и специфических взаимодействий с ионами. Последний вклад характерен только для ионов-комплексообразователей, в частности для иона кадмия. Однако, при одинаковом заряде размеры ионов Ba^{2+} и Cd^{2+} существенно различаются, поэтому все остальные составляющие величин $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$, \bar{V}_i° для данных ионов также различны и сопоставление значений $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$, \bar{V}_i° позволяет, на наш взгляд, только качественно оценить вклад специфических взаимодействий иона Cd^{2+} с молекулами ДМСО. Как и в растворах N-метилпирролидона [1-4], и ДМФА [5] специфические взаимодействия иона кадмия с молекулами растворителя вызывают увеличение \bar{V}_i° , но не приводят к заметному изменению величин $\bar{C}_{p,i}^{\circ}$.

Список литературы

- Новиков А.Н. Стандартные парциальные мольные объемы ионов в N-метилпирролидоне при 298.15 К. // Ж. физ. химии.- 2009.- Т.83. №3.- С. 414-417.
- Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. Сольватация и комплексообразование в растворах солей кальция и кадмия в метилпирролидоне // Известия вузов. Химия и хим. технология.- 2009.- Т.52, Вып. 4.- С.20-23.
- Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Теплоемкость и плотность растворов нитратов кальция и кадмия в N-метилпирролидоне при 298,15 К // Ж. физ. химии.- 2013.- Т.87. №8.- С. 1328-1331.
- Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю. Ионно-молекулярные взаимодействия в растворах солей

- кадмия в N-метилпирролидоне в присутствии ионов щелочных и щелочно-земельных металлов по данным калориметрии и денсиметрии // Ж. физ. химии.- 2017.- Т.91. №10.- С. 1812-1815.
- Доронин Я.И., Скорба В.Р., Новиков А.Н., Рахманова П.А., Василёв В.А. Термодинамические характеристики ионов кадмия и бария в диметилформамиде // Сб. научных трудов. Успехи в химии и химической технологии.- 2018.- Т. XXXII. № 7 (203). М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева.- С.65-67.
- Медведев В.А., Ефимов М.Е. Прецизионная калориметрическая установка ЛКБ-8700 для измерения энтальпий реакций в растворах // Ж. физ. химии.- 1975.-Т.49. №5.-С.1324-1327.
- Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия / И.С. Перельгин, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижик и др. – М.: Наука, 1995. – 380 с.
- Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. Плотности и теплоемкости смешанных водных растворов хлоридов лития и калия при 25°C // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. -1960. -№ 12.- С. 2082-2089.
- Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 2.-М.: Химия, 2001.583 с.
- Marcus Y., Hefter G. Ionic partial molar heat capacities in non-aqueous solvents // J. Chem. Soc. Faraday Trans.- 1996.- V. 92.- P. 757-761.
- Marcus Y., Hefter G. Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents // Chem. Rev. -2004.- V. 104. -P. 3405-3452.
- Marcus Y. Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. -306 p.
- Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. Теплоемкость ионов в неводных растворах //Ж. физ. химии. -1999.- Т.73, №12. С. 2154-2159.
- Alexander R., Parker A.J. Solvation of ions. XII. Changes in the standard chemical potentials of anions on transfer from protic to dipolar aprotic solvents // J. Amer. Chem. Soc. -1967.- V. 89. № 22.- P. 5539-5551.
- Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J. Solvation of ions. XXV. Partial molal volumes of single ions in protic and dipolar aprotic solvents // Aust. J. Chem. -1975. V.28.- P. 955-963.
- Frank H.S., Wen W.-Y. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure // Discuss. Faraday Soc.- 1957. V.24.- P. 133-140.

УДК 544.773.422

Донина М. В., Яремчук М. С., Яровая О. В., Аунг Ко Зо, Ньян Линн Наинг

СИНТЕЗ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА И ИХ ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Донина Мария Владимировна, обучающийся факультета естественных наук;**Яремчук Мария Сергеевна**, обучающийся факультета биотехнологии и промышленной экологии;**Яровая Оксана Викторовна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;**Аунг Ко Зо**, аспирант факультета естественных наук;**Ньян Линн Наинг**, обучающийся факультета естественных наук.Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9.*Работа посвящена отработке методик получения агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц MnO_2 (золей) с использованием различных реагентов, определению оптимальных условий для протекания реакций, а также исследованию основных коллоидно-химических свойств и максимально возможных массовых концентраций MnO_2 в получаемых системах.***Ключевые слова:** диоксид марганца, синтез, наночастицы

SYNTHESIS OF AGGREGATIVELY STABLE WATER DISPERSIONS OF MANGANESE DIOXIDE AND THEIR BASIC COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES

Donina M. V., Yaremchuk M. S., Yarovaya O. V., Aung Ko Zo, Nyan Linn Naing

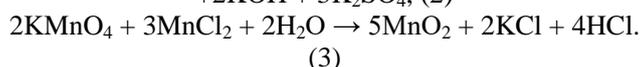
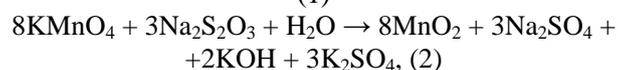
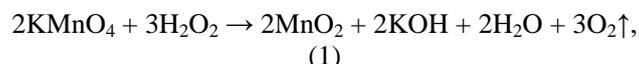
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*The work is devoted to the development of methods for obtaining aggregatively stable aqueous dispersions of MnO_2 nanoparticles (sols) using various reagents, determining the optimal conditions for the reactions, as well as the study of the basic colloidal chemical properties and the maximum possible mass concentrations of MnO_2 in the resulting systems.***Keywords:** manganese dioxide, synthesis, nanoparticles.**Введение**

Диоксид марганца широко применяется в качестве катализатора в химической и металлургической промышленности, а также его используют для очистки сточных вод от органических загрязнений [1-3], в том числе от фенолов [4]. В настоящее время большое развитие в области очистки сточных вод получили мембранные технологии. В частности, ведётся изучение мембран с нанесённым каталитически активным слоем. Для получения таких слоёв можно использовать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) оксидов металлов, в т.ч. золи диоксида марганца [5]. В литературе имеются обширные данные по синтезу наночастиц диоксида марганца [6-10], однако синтезу агрегативно устойчивых золей уделяется не так много внимания. Данная работа посвящена отработке методик получения агрегативно устойчивых водных дисперсий наночастиц MnO_2 (золей), определению оптимальных условий для протекания реакций, а также исследованию основных коллоидно-химических свойств и максимально возможных массовых концентраций MnO_2 в получаемых системах.

Экспериментальная часть

Для получения золей диоксида марганца из раствора перманганата калия были выбраны следующие реагенты, которые добавлялись в раствор при быстром перемешивании: пероксид водорода (№1), тиосульфат натрия (№2), хлорид марганца (II) (№3). Ниже приведены соответствующие реакции:



Для всех методов одним из исходных реагентов являлся водный раствор $KMnO_4$ (0,03 М). Для каждой методики были подобраны оптимальные мольные соотношения реагентов, при которых системы сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель.

Для метода №1 вторым реагентом является водный раствор пероксида водорода (0,05 М), мольное соотношение реагентов $[KMnO_4]:[H_2O_2] = 1:5$. Для второго метода использовался водный раствор $Na_2S_2O_3$ (0,01 М), мольное

соотношение реагентов $[\text{KMnO}_4]:[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 3:8$ (стехиометрическое). В методе №3 использовался водный раствор MnCl_2 (0,1% масс.), мольное соотношение реагентов $[\text{KMnO}_4]:[\text{MnCl}_2] = 2 : 3$. Для всех способов получения золей скорость добавления и перемешивания были одинаковыми. Время перемешивания составляло 10 минут.

Обсуждение результатов

Использование различных реагентов позволяет получить агрегативно устойчивые водные дисперсии диоксида марганца с различными рН среды. Так, для первой методики характерна щелочная среда, для второй – нейтральная, а для третьей – кислая. Это влияет не только на свойства систем, но и на

свойства нанесённых слоёв при получении катализаторов.

В качестве носителя возможно использование подложек, состоящих из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В дисперсионной среде с рН от 5,5 до 7,0 ζ -потенциал $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет примерно 10 мВ, при рН 2,5 он равняется 21 мВ, а при рН 10 его значение уже отрицательно и составляет -20 мВ.

Было установлено, что максимально возможная концентрация золей значительно различается, что отражено в Таблице 1. Наибольшей возможной массовой концентрации диоксида марганца в золе получилось добиться при использовании методики № 1.

Таблица 1. Свойства золей, полученных по различным методикам синтеза

№	Используемые реагенты	Оптимальное мольное соотношение [реагент]: $[\text{KMnO}_4]$, моль/моль	рН золей	Максимальная концентрация MnO_2 , % масс.	Ионная сила, соответствующая максимальной концентрации, ммоль/л	ζ -потенциал, мВ
1	H_2O_2	5,50	11,5±0,5	0,15	0,57	-21,0±1,0
2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,38	5,5±0,4	0,05	16,40	-39,6±0,8
3	MnCl_2	0,59	2,8±0,4	0,01	1,13	-2,9±0,1

При использовании первой методики синтез проводили под тягой при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Для формирования высокодисперсных частиц синтез проводили при быстром смешении компонентов. Предварительные исследования показали, что при стехиометрических количествах исходных компонентов добавленного пероксида водорода недостаточно для того, чтобы восстановить весь перманганат калия. Это связано с тем, что образующийся в ходе реакции диоксид марганца катализирует разложение пероксида водорода. В колбу с дистиллированной водой при перемешивании вносили нужный объем раствора перманганата калия. Затем быстро вносили требуемый объем раствора пероксида водорода, после чего перемешивали систему в течение 15 минут.

Экспериментально было установлено, что при мольных соотношениях $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{KMnO}_4]$ менее 4,0 моль/моль системы представляют собой системы с большим содержанием перманганата калия в дисперсионной среде. Максимально полный переход перманганат-аниона в нерастворимую форму (диоксид марганца) происходит при мольном соотношении компонентов 5,5 моль/моль. Дальнейшее же увеличение концентрации пероксида водорода не приводит к существенным изменениям содержания марганца в дисперсионной среде.

Было установлено, что система обладает буферной емкостью, введение достаточно большого количества кислот и щелочей не приводит к

изменению рН, хотя при этом происходит накопление электролита в дисперсионной среде.

Во второй методике золи диоксида марганца получали путём взаимодействия водных растворов перманганата калия и тиосульфата натрия при интенсивном перемешивании. Предварительные эксперименты показали, что при получении золей быстрым добавлением раствора KMnO_4 в раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при стехиометрическом соотношении реагентов, образующиеся золи сохраняют агрегативную устойчивость более длительное время. Экспериментально было установлено, что золи с концентрацией дисперсионной фазы ниже, чем 0,03 % масс. сохраняют агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев. Золи, содержащие количество диоксида марганца от 0,03 до 0,05 % масс. сохраняли агрегативную устойчивость в течение суток. Водородный показатель рН полученных золей близок к нейтральному.

Также для золей, получаемых по второй методике, были сняты спектры, из которых видно, что при стехиометрических соотношениях реагирует практически весь перманганат калия (отсутствуют заметные отклонения на длинах волн 500-600 нм).

С использованием третьей методики золи диоксида марганца получали путём смешения водных растворов перманганата калия и хлорида марганца. Также было выяснено, что при обратном порядке приливания системы получались неустойчивыми и теряли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких дней. В ходе

исследования было обнаружено, что оптимальное мольное соотношения для синтеза: $[\text{MnCl}_2]:[\text{KMnO}_4] = 0,6$.

Важно отметить, что золи сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение десяти суток только при существенном избытке перманганата калия. Максимальная массовая концентрация диоксида марганца в получаемых агрегативно устойчивых системах составляла $\omega(\text{MnO}_2) = 0,01\%$ масс. При более высоких концентрациях системы становятся менее стабильными, что затрудняет их дальнейшее применение.

Было обнаружено, что рН полученных зелей лежал в интервале 2,5÷3,2 единиц рН. Системы сохраняли свою агрегативную устойчивость в интервале рН от 2,9 до 11,0. Порог быстрой коагуляции свежеприготовленного золя по хлориду калия составил 17,5 ммоль/л.

В результате исследований предложены три методики синтеза агрегативно устойчивых зелей диоксида марганца, в ходе которых получают системы с различными коллоидно-химическими свойствами.

Список литературы

1. Савельев С. Н., Зиятдинов Р. Н., Фридланд С. В. Исследование влияния диоксида марганца на процесс окисления углеводов сточных вод // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – С. 393-396.
2. Kannan R., Gouse Peera S., Obadiah A., Vasanthkumar S. MnO_2 supported pom-a novel nanocomposite for dye degradation // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – V. 6. – № 2. – 2011. – P. 829-835.
3. Chaliha S., Bhattacharyya K. G. Catalytic wet oxidation of phenol and its derivatives with Fe_2O_3 and MnO_2 // Indian Journal of Chemical Technology. – 2006. – V. 13. – P. 499-504.
4. Bower K. C., Gardner K. H., Miller C. M., Kong L. In Situ Colloidal MnO_2 Deposition and Ozonation of 2,4-Dinitrotoluene // Environmental Engineering Science. 2001. V. 18. № 4. P. 259-264.
5. Liu Y. et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene on supported manganese oxide catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – T. 29. – №. 1. – С. 61-67.
6. Chen J., Chen X., Xu Z., Xu W. J., Li J. J., Jia H. P., Chen J. Syntheses of Hierarchical MnO_2 via H_2O_2 Selectively Reducing KMnO_4 for Catalytic Combustion of Toluene // Chemistry Select. – 2016. – Vol.1. – P. 4052 – 4056.
7. Huang Y. J., Li W. S. Preparation of Manganese Dioxide for Oxygen Reduction in Zinc Air Battery by Hydro thermal Method // Journal of Inorganic Materials. – 2003. – Vol. 28. – № 3. – P. 341-346.
8. Athar T., Topnani N., Hakeem A., Ahmed W. Synthesis and Characterization of MnO_2 and CdO Nanoparticles // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2012. – Vol. 5. – P. 1–4.
9. Cherian E., Rajan A., Baskar G. Synthesis of manganese dioxide nanoparticles using co-precipitation method and its antimicrobial activity // International Journal of Modern Science and Technology. – 2016. – Vol. 01. – Issue 01. – P. 17-22.
10. Kumar B. M. P., Shivaprasada K. H., Raveendra R. S. et. al. Preparation of MnO_2 nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye // International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management. – 2014. – Vol. 3, Issue 12. – P. 102-106.

УДК 541.8: 537.226

Гороховская Э.А., Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гороховская Элина Александровна, студент факультета естественных наук, e-mail: el2698@yandex.ru;Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;Акимова Ирина Алексеевна, студент факультета естественных наук, e-mail: akimoshal@yandex.ru;Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, декан факультета естественных наук, e-mail: shcherb@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

Проанализирована процедура определения энергии активации удельной электропроводности (ЭП) E_k в зависимости от шага температуры Δt . Показано, что при увеличении Δt уменьшается погрешность расчета E_k , однако уменьшается и расчетная величина E_k . Учет уменьшения концентрации при повышении температуры за счет уменьшения плотности практически не влияет на точность определения E_k , при условии, что Δt составляет 5 – 10 °С.

Ключевые слова: удельная электропроводность, энергия активации, влияние температуры.

FEATURES OF THE DETERMINATION OF THE ENERGY OF ACTIVATION OF THE SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

Gorokhovskaya E.A., Akimova I.A., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,

*Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK

The procedure for determining the activation energy of conductivity (EC) E_k is analyzed depending on the temperature step Δt . It is shown that with increasing Δt , the error in the calculation of E_k decreases, but the calculated value of E_k decreases. Taking into account the decrease in concentration with increasing temperature due to a decrease in density has virtually no effect on the accuracy of determining E_k , provided that Δt is 5-10 °C.

Keywords: specific conductivity, activation energy, temperature effect.

Энергия активации электропроводности (ЭП) E_k используется для описания влияния температуры на удельную κ и молярную λ ЭП растворов электролитов в предположении справедливости описания процесса ЭП уравнением Аррениуса [1]:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp(-E_k/RT), \quad (1)$$

Величина E_k может быть рассчитана на основе результатов измерений ЭП при трех температурах T_1 , T_2 и T_3 [2-4]:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)}; \quad (2)$$

в уравнении (2) R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К.

Погрешность расчета энергии активации электропроводности E_k зависит, в основном, от погрешности определения разности $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_1$, которая определяется выражением [5]:

$$\delta_{\Delta\kappa} = \frac{\delta_\kappa(\kappa_3 + \kappa_1)}{(\kappa_3 - \kappa_1)}; \quad (3)$$

В выражении (3) δ_κ – относительная ошибка определения удельной ЭП. С учетом выражений (2) и (3) погрешность определения E_k запишется в виде:

$$\delta E_k = \delta_\kappa \left(\frac{\kappa_3 + \kappa_1}{\kappa_3 - \kappa_1} + 1 \right). \quad (4)$$

Рассчитываемая с использованием уравнения (4) погрешность E_k зависит от абсолютной величины разности $\Delta\kappa = \kappa_3 - \kappa_1$ и существенно возрастает с уменьшением $\Delta\kappa$. В результате при уменьшении $\Delta\kappa$ погрешность определения энергии активации ЭП резко возрастает и может достигать нескольких десятков процентов. Для уменьшения этой погрешности необходимо повышать величину $\Delta T = T_3 - T_1$. Проведенные исследования [6] показывают, что оптимальной величиной ΔT является 10 °С. Дальнейшее увеличение интервала ΔT не имеет смысла, поскольку энергия активации ЭП зависит от температуры [3,4]. Влияние величины разности температур ΔT на ошибку расчета E_k можно проанализировать на основе приведенных в таблице величин E_k и δE_k , которые взяты из справочника для 0,1 М раствора KCl [7].

Таблица. Энергия активации ЭП E_k и погрешность ее расчета δE_k для 0,1 М водного раствора KCl

ΔT	$(\kappa_3 - \kappa_1)$, См/м	$\frac{\kappa_3 + \kappa_1}{\kappa_3 - \kappa_1}$	E_k , кДж/моль	δE_k , %
2	0,047	44,6	15,48	22,8
10	0,234	8,97	15,41	5,0
20	0,466	4,53	15,35	2,8
30	0,697	3,05	15,30	2,0

Как следует из таблицы, при увеличении ΔT происходит уменьшение определяемой величины E_k . Истинная величина E_k (15,47 кДж/моль) может быть найдена экстраполяцией расчетной величины E_k к $\Delta T \rightarrow 0$, рис. 1.

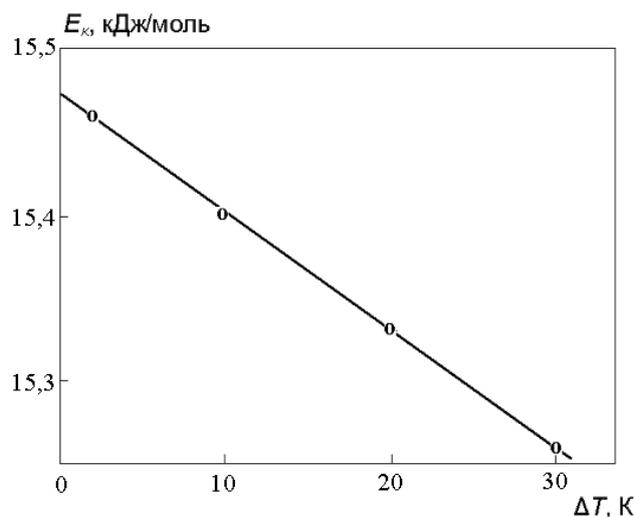


Рис. 1. Зависимость величины E_k от разности ΔT

При уменьшении ΔT наблюдается резкое возрастание ошибки расчета энергии активации. При измерении, например, удельной ЭП через один градус ($\Delta T=2$) погрешность определения E_k (без учета температурной погрешности) превышает 20 %. Для определения температурного коэффициента и энергии активации ЭП рекомендуется проводить кондуктометрические измерения через 5 градусов ($\Delta T = 10$). В этом случае расхождение расчетной и истинной величины E_k не превышает 0,5 %, а погрешность определения энергии не превышает 5 %.

Поскольку при увеличении температуры уменьшается плотность растворов (увеличивается их объем), в растворе происходит уменьшение концентрации ионов и при проведении расчета энергии активации необходимо вводить поправку на увеличение объема. Эта поправка может быть рассчитана по формуле:

$$\kappa_t = \kappa_{20} \cdot \rho_{20} / \rho_t \quad (6)$$

В уравнении (6) κ_t – удельная ЭП при температуре t , κ_{20} – ЭП при температуре приготовления раствора (20 °С), ρ_t и ρ_{20} – плотности растворов при температурах t и 20 °С.

В настоящей работе были проведены измерения удельной ЭП 0,1 М раствора КСl в интервале температур 20 – 80 °С через каждые 5 °С. Удельная ЭП растворов измерялось с использованием цифрового моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц. Точность термостатирования растворов в кондуктометрической ячейке составляла $\pm 0,02$ °С. Для повышения точности измерений и с целью устранения влияния поляризационных процессов на электродах искомое сопротивление растворов определялось экстраполяцией его измеренного

значения R к бесконечной частоте F в координатах $R - 1/F$ [14]. Погрешность измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов не превышала 0,5 %.

На основании полученных данных был проведен расчет энергии активации ЭП без учета и с учетом по уравнению (6) изменения плотности раствора. Результаты этих расчетов представлены на рис. 2.

Как следует из приведенных на рис. 2 зависимостей, при повышении температуры наблюдается уменьшения энергии активации удельной ЭП, что согласуется с полученными ранее результатами определения энергии активации удельной ЭП в индивидуальных [2-4] и смешанных [8] растворителях. При этом полученная с учетом изменения плотности энергия активации ЭП (кривая 2, рис. 2) превышает эту величину, найденную без учета плотности раствора (кривая 1, рис. 2). Следует также отметить, что расхождение между кривыми 1 и 2 (рис. 2) увеличивается с повышением температуры.

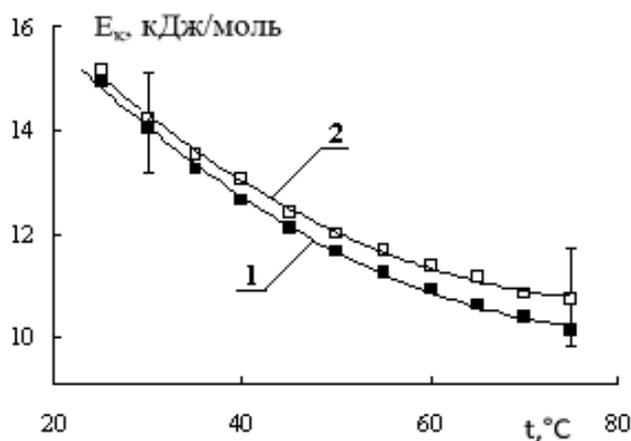


Рис. 2. Зависимость энергии активации ЭП 0,1 М раствора КСl от температуры; 1 – расчет без учета изменения плотности и 2 – с учетом изменения плотности раствора

Абсолютная погрешность расчета E_k составила $\pm 0,8$ кДж/моль при температуре 20 и $\pm 1,0$ кДж/моль при температуре 80 °С. Как видно из представленных на рис. 2 кривых, в пределах погрешности расчета величина E_k , полученные без учета и с учетом изменения плотности растворов совпадают (различия в этих величинах не превышают 0,2 кДж/моль при температуре 20 и 0,6 кДж/моль при температуре 80 °С).

Проведенный нами анализ показывает, что энергия активации ЭП 0,1 М раствора КСl (рис. 2) в пределах погрешности ее расчета ($\pm 0,8 - 1,0$ кДж/моль) совпадает с энергией активации предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП воды $E_{k\infty}$. Величина $E_{k\infty}$ была рассчитана на основании приведенных в работах [2, 9-11] значений κ_{∞} воды.

Список литературы

1. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов // Известия ВУЗов.

- Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 13 – 16.
2. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Ермаков В.И. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей М.: –Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012.
3. Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Температурная зависимость энергии активации электропроводности. // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31. № 4. С. 49-51.
4. Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Щербаков В.В. Энергия активации электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде // Успехи в химии и химической технологии. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2018. Т. 32. № 7 (203). С. 77-79.
5. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Изд-во «Химия». Л. 1971. -824 с.
6. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность некоторых ионных жидкостей //Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн.тр. Вып. 182. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. С. 139-144
7. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. –М.: Мир. 1980. - 365 с.
8. Кириллов А.Д., Какуркин Н.П., Щербаков В.В. Электропроводность системы оксид кальция-этиленгликоль-вода // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 117-120.
9. Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности воды для описания зависимости удельной электропроводности растворов 1-1 электролитов от концентрации и температуры. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 2. С. 210-216.
10. Артемкина Ю.М., Ермаков В.И., Щербаков В.В. Электропроводность водных растворов при бесконечном разведении и предельная высокочастотная проводимость воды. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 2 (131). С. 43 – 47.
11. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. Предельная эквивалентная электропроводность растворов неорганических солей и диэлектрические свойства полярного растворителя. // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 8. С. 1086-1089.

УДК 541.8:536.6:532.14

Ньян Хтет Лин, Доница М. В., Яровая О. В, Антонова А. Ю., Хейн Мьят Лвин

ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН С НАНЕСЁННЫМ СЛОЕМ НАНОЧАСТИЦ MnO_2

Ньян Хтет Лин, аспирант факультета естественных наук;

Доница Мария Владимировна, обучающийся факультета естественных наук;

Яровая Оксана Викторовна, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии, e-mail: oyarovaya@muctr.ru;

Антонова Александра Юрьевна, обучающийся факультета нефтегазохимии и полимерных материалов;

Хейн Мьят Лвин, обучающийся факультета естественных наук;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Данная работа посвящена получению пористых керамических мембран на основе $\alpha-Al_2O_3$ с нанесёнными слоями диоксида марганца. Проанализированы СЭМ-изображения поверхности нанесённых слоёв. Для сопоставления каталитической активности был проведен ряд экспериментов в реакторе периодического действия, в которых мембрана выполняла роль гетерогенного катализатора в реакции разложения пероксида водорода. Сопоставление результатов показало, что в зависимости от золя, используемого для получения каталитически активного слоя, конверсия пероксида водорода может быть повышена практически в 2 раза.

Ключевые слова: кинетика, наночастицы, керамические мембраны, диоксид марганца, пероксид водорода, катализ.

CHARACTERISTICS AND CATALYTIC ACTIVITY OF CERAMIC MEMBRANE COATED WITH MnO_2 NANOPARTICLES

Nyan Htet Lin, Donina M. V., Yarovaya O. V., Antonova A. Yu., Hein Myat Lwin

D.I Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

This work is devoted to the production of porous ceramic membranes based on $\alpha-Al_2O_3$ with deposited layers of manganese dioxide. The SEM images of the surface of the deposited layers are analyzed. To compare the catalytic activity, a number of experiments were carried out in a batch reactor in which the membrane played the role of a heterogeneous catalyst in the decomposition of hydrogen peroxide. The comparison of the results showed that depending on the sol used to obtain the catalytically active layer, the conversion of hydrogen peroxide can be increased by almost 2 times.

Keywords: kinetics, manganese dioxide, nanoparticles, ceramic membranes, hydrogen peroxide, catalysis.

Введение

В настоящее время мембранная технология широко применяется для очистки газов [1], а также сточных вод [2]. Использование пористой керамики в качестве фильтрующего элемента позволяет очищать растворы от грубодисперсных примесей. Данный метод очистки имеет значительные преимущества: керамические мембраны характеризуются долговечностью, высокой механической прочностью, стойкостью к химическим веществам и растворителям и термостойкостью [3]. Оксид марганца и композиции на его основе являются распространенными катализаторами различных реакций. Одним из преимуществ использования данного соединения является то, что оксид марганца проявляет высокую каталитическую активность в жидкофазных реакциях окисления. Было обнаружено [4], что марганецсодержащие катализаторы увеличивают скорость разложения пероксида водорода. Таким образом, ожидается, что покрытие мембраны оксидом марганца создаст каталитическую поверхность, которая в присутствии озона уменьшит загрязнение окислением природного органического

вещества (ПОВ), и катализирует разложение пероксида водорода в реакторе. Цель данной работы состоит в разработке коллоидно-химических основ получения нанесенных катализаторов и композиционных керамических мембран с нанесенными слоями на основе смешанного диоксида марганца.

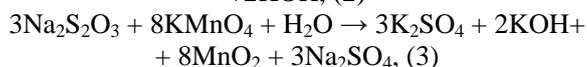
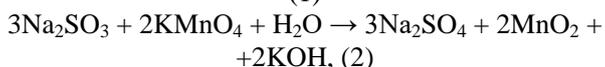
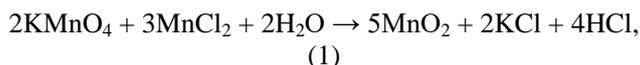
Экспериментальная часть

В качестве исходных подложек использовали керамические микрофильтрационные мембраны на основе $\alpha-Al_2O_3$ диаметром 60 мм и толщиной 3 мм, полученные по технологии, разработанной на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Нанесение активного компонента (MnO_2) на пористую керамическую мембрану осуществляли в две стадии. На первой стадии были получены агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц диоксида марганца (золей) с одинаковой концентрацией 0,009% масс.

Золи получали в результате проведения окислительно-восстановительных реакций с

участием перманганата калия по следующим схемам [6, 7]:



В зависимости от используемых реагентов (пероксид водорода, хлорид марганца, сульфит натрия или тиосульфат натрия) были получены системы, сохраняющие свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель в широком интервале pH дисперсионной среды (от 2 до 11 единиц pH). После синтеза сразу же переходили ко второй стадии - нанесение слоев диоксида марганца. Используя синтезированные золи MnO_2 с одинаковыми концентрациями (0,009 % масс.), получали нанесенные слои методом пропитки - 5 г носителя приводили в контакт с рассчитанным объемом золя. Затем полученные носители с нанесенным слоем катализатора промывали от KOH в дистиллированной воде и сушили при температуре 200°C в сушильном шкафу (СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-ИМ1М) в течение двух часов. Состав нанесенных катализаторов в данной работе составляет: 5 г керамических носителей на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d = 2\text{-}2,5$ мм), нанесенный объем золя (26,2 мл).

Для определения поверхности полученных образцов с нанесенными слоями использовали метод сканирующей электронной микроскопии для определения удельной поверхности частиц диоксида марганца, нанесенных на подложки. Измерения проводили на приборе «JOELJSM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Для определения точной концентрации элементов в растворах после каталитических испытаний использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Пробы готовили путем многократного последовательного разбавления исходного раствора в 10 раз до ориентировочной концентрации 5 мг/л. Измерения проводили на приборе с электротермической атомизацией "Квант Z.ЭТА" в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В качестве модельной реакции для каталитических испытаний была использована реакция разложения пероксида водорода. Каталитические испытания были проведены путем изучения кинетики данной реакции газометрическим методом на полученных катализаторах с нанесенным слоем MnO_2 . Для сравнения эффективности действия катализаторов было

увеличено общее содержание массы носителя с нанесенными слоями MnO_2 от 1 до 3 г. Все эксперименты проводились при 22°C, начальная концентрация пероксида водорода составляла 0,08 моль/л в реакторе с суммарным объемом 80 мл.

Для проведения каталитических испытаний реактор подсоединяли к установке для определения объема выделяющегося кислорода, ставили на мешалку и при перемешивании быстро вливали рассчитанный объем H_2O_2 , закрывали герметично крышкой и одновременно включали секундомер, и начинали уравнивать жидкость в бюретке и делительной воронке газометрической установки, записывая время и соответствующий объем. Эксперимент проводили до тех пор, пока не установится постоянное значение объема.

Результаты и обсуждение

Были исследованы образцы нанесенных катализаторов, приготовленных из золь с одинаковой концентрацией 0,009 % масс. диоксида марганца по 4 методикам с использованием реакции разложения пероксида водорода волнометрическим методом. Точную концентрацию раствора пероксида водорода определяли непосредственно перед испытаниями. Изменение концентрации в ходе реакции рассчитывали на основе данных о выделившемся объеме кислорода. Исходя из полученных кинетических кривых была определена максимальная конверсия и рассчитаны константы скорости реакции. По полученным данным лучшие результаты показали катализаторы, полученные с использованием золя, синтезированного с использованием сульфита натрия. Различные результаты могут быть объяснены тем, что у золь, полученных по различным методикам, различаются pH дисперсионной среды и электрокинетические потенциалы частиц. Золи, полученные с использованием сульфита натрия имеют нейтральный pH.

Из литературных источников известно, что реакция разложения пероксида водорода является реакцией первого порядка [8]. Исходя из этого, константы скорости были получены из зависимостей логарифма концентрации пероксида водорода от времени на начальном интервале. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что скорость реакции зависит от содержания диоксида марганца в реакционной среде.

Морфология поверхности мембран из оксида алюминия покрытых и не покрытых слоями MnO_2 была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии изучаемых образцов с увеличением $\times 50000$ показаны ниже на Рисунке 1.

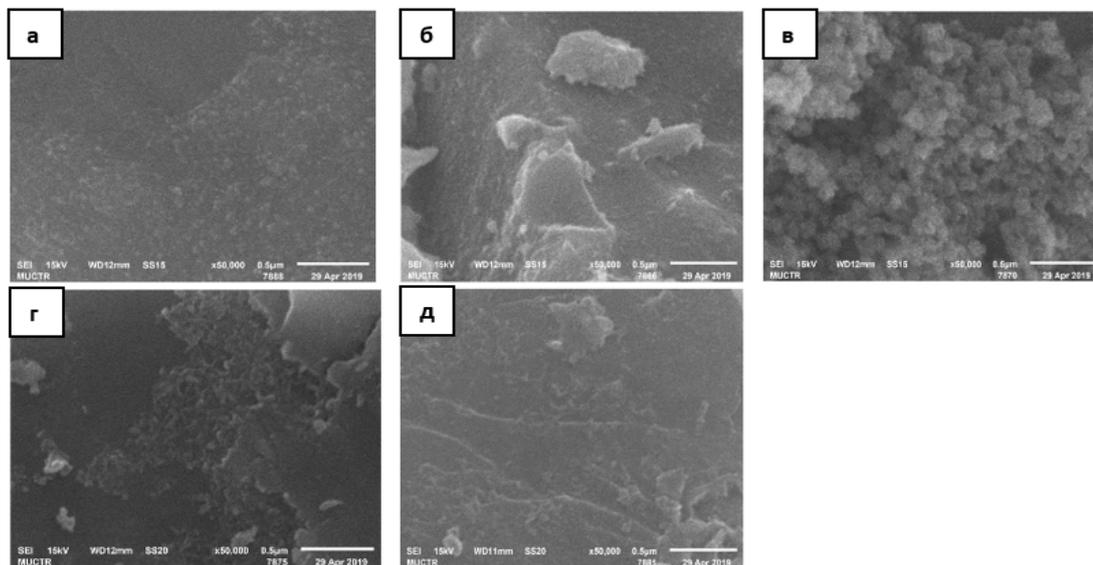


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии мембраны из оксида алюминия, а) слой диоксида марганца отсутствует; б) образец покрыт MnO_2 , синтезированным с использованием Na_2SO_3 ; в) MnCl_2 ; г) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и д) H_2O_2

На Рисунке (1 в) видно наличие сферических частиц MnO_2 на поверхности носителя. Некоторые частицы имеют форму хлопьев агломератов наночастиц диоксида марганца. Рисунки (1 б, г, д) показывают агломерацию, произошедшую в процессе нанесения слоев на поверхности мембран. Частицы в основном круглые и неправильной формы. Из микрофотографий можно сделать вывод, что частицы оксида алюминия, из которого сформирован носитель, покрыты равномерным слоем нанесенного компонента. При этом наблюдается наличие пор с диаметром 1-2 мкм. Следует отметить, что, несмотря на некоторые различия в морфологии, найти корреляцию между условиями синтеза золь и морфологией нанесенных слоев не удалось.

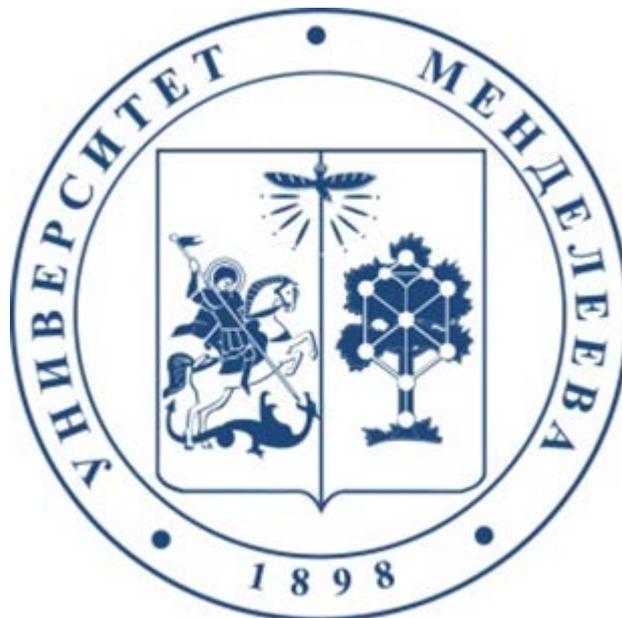
Для определения содержания концентрации марганца в растворах использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). При проведении каталитических испытаний очень большой процент каталитически активного компонента был вымыт из катализатора. Это приводит к большому снижению каталитической активности и невозможности использовать катализаторы повторно, а также может вызывать вторичное загрязнение очищаемого при помощи катализа раствора. С целью предотвращения вымывания в дальнейшем планируется разработка способа закрепления оксида марганца на поверхности носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 046-2018.

Список литературы

1. Ahmad, A.L., Othman, M.R., Idrus, N.F. Synthesis and characterization of nano-composite alumina-titania ceramic membrane for gas separation. //J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – №89. – P. 3187-3193.
2. Lee, S., Cho, J. Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal. //Desalination. – 2004. – №160. – P. 223-232.
3. Nandi B. K., Uppaluri R., Purkait M. K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications //Applied Clay Science. – 2008. – Т. 42. – №. 1-2. – С. 102-110.
4. Omar K.K. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on manganese dioxide nanoparticles at different pH values //IMPACT: International Journal of Research in Engineering & Technology. – 2014. – V. 2. Issue 5. – P. 241-248.
5. M.C. Lindsay, J.M. Susan, H.R Simon Davies, AFM, SEM and EDS characterization of manganese oxide coated ceramic water filtration membranes //Journal of Membrane Science. – 2010. – №360. – P. 292-302.
6. Фомина Л.В., Бородкина В.А., Мисюрин А.В. Исследования электрических свойств золь диоксида марганца //Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2008. – Т.1. – №.1. – С. 86-95.
7. Иванец А.И., Кузнецова Т.Ф., Прозорович В.Г. Золь-гель-синтез и адсорбционные свойства мезопористого оксида марганца //Физическая Химия Поверхностных Явлений. – 2015. – Том.89. – №3. – С. 480-485.
8. Akhtar K., Khalid N., Ali M. Effect of pH and Temperature on the Catalytic Properties of Manganese dioxide //J.Chem. Socpak. – 2012. – Vol. 34. – №2. – P. 263-267.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 3 (213)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9