

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Материалы Всероссийской
молодежной научной конференции,
посвященной 150-летию
со дня рождения Д. В. Алексеева*

(Пермь, ПГНИУ, 20–21 мая 2025 г.)



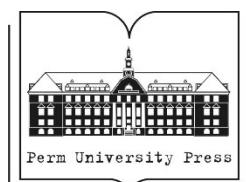
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования

«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Материалы Всероссийской молодежной научной конференции,
посвященной 150-летию со дня рождения Д. В. Алексеева*

(Пермь, ПГНИУ, 20–21 мая 2025 г.)



Пермь 2025

УДК 54:66

ББК 24

Т33

Тенденции развития химии и химической технологии

Т33 [Электронный ресурс] : материалы Всероссийской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения Д. В. Алексеева (Пермь, ПГНИУ, 20–21 мая 2025 г.) / отв. за вып. Н. А. Медведева ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2025. – 13 Мб ; 303 с. – Режим доступа: <https://www.psu.ru/ru/files/docs/science/books/sborniki/Tendencii-razvitiya-himii-i-himicheskoy-tehnologii-2025.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-4296-0

Сборник содержит материалы пленарных, устных и стендовых докладов, а также сообщения заочных участников всероссийской молодежной научной конференции «Тенденции развития химии и химической технологии» (Пермь, ПГНИУ, 20–21 мая 2025 г.).

Издание предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников химических специальностей вузов и производств.

УДК 54:66

ББК 24

*По решению ученого совета химического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: д-р хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории органических комплексообразующих соединений ИТХ УрО РАН **В. Ю. Гусев**;

канд. хим. наук, начальник отдела микромеханических и оптических технологий и устройств ПАО ПНППК **А. М. Минкин**

ISBN 978-5-7944-4296-0

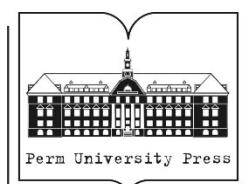
© ПГНИУ, 2025

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"PERM STATE UNIVERSITY"

**TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF CHEMISTRY
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

*Proceedings of the All-Russian Youth Scientific Conference
dedicated to the 150th anniversary of D. V. Alekseev's birth*

(Perm, PSU, May 20–21, 2025)



Perm 2025

UDC 54:66
LBC 24

Trends in the Development of Chemistry and Chemical Technology [Electronic resource] : Proceedings of the All-Russian Youth Scientific Conference dedicated to the 150th anniversary of the birth of D. V. Alekseev (Perm, PSU, May 20–21, 2025) / Responsible editor: N. A. Medvedeva ; Perm State University. – Electronic data. – Perm, 2025. – 13 MB ; 303 p. – Access mode: <https://www.psu.ru/ru/files/docs/science/books/sborniki/Tendencii-razvitiya-himii-i-himicheskoy-tehnologii-2025.pdf>. – Title from the screen.

ISBN 978-5-7944-4296-0

The collection contains materials from plenary, oral, and poster presentations, as well as reports from participants of the All-Russian Youth Scientific Conference «Trends in the Development of Chemistry and Chemical Technology» (Perm, PSU, May 20–21, 2025).

The publication is intended for students, postgraduate students, teachers, and researchers in the field of chemistry and chemical technology.

**UDC 54:66
LBC 24**

*Publication is confirmed by
the Scientific Board of the Chemistry Faculty of the Perm State University*

Reviewers: Doctor of Chemical Sciences, Senior Research Fellow at the Laboratory of Organic Complex-Forming Compounds at the Institute of Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences **V. Yu. Gusev**;

Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Micro-Mechanical and Optical Technologies and Devices at the Perm Scientific and Production Instrument-Making Company **A. M. Minkin**

**Д.В. АЛЕКСЕЕВ – УЧЕНЫЙ, СТОЯВШИЙ У ИСТОКОВ ХИМИЧЕСКОГО
ОБРАЗОВАНИЯ В ПЕРМСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
(К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)**

Рогожников С.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье рассказывается о Д.В. Алексееве, известном российском химике, основателе кафедры физической химии и электрохимии Пермского государственного университета. Говорится о его работе в высших учебных заведениях Москвы, Томска, Петрограда, Перми, Ташкента, а также работе в Германии с лауреатами Нобелевских премий Ф. Габером и В. Нернстом. Подробно рассказывается о работе Д.В. Алексеева в Пермском университете в течение 11 лет, об открытии совместно с М.Н. Полукаровым явления водородного охрупчивания сталей в процессе их катодной поляризации (наводораживания).

Ключевые слова: Д.В. Алексеев, история химического факультета Пермского государственного университета, история Томского технологического университета, открытие явления наводораживания.

**D.V. ALEKSEEV – SCIENTIST, WHO STOOD AT THE ORIGINS
OF CHEMICAL EDUCATION AT PERM STATE UNIVERSITY
(ON THE 150TH ANNIVERSARY OF HIS BIRTH)**

Rogozhnikov S.I.

Perm State University, Perm, Russia

The article tells about D.V. Alekseev, a famous Russian chemist, founder of the Department of Physical Chemistry and Electrochemistry at Perm State University. It talks about his work in higher educational institutions of Moscow, Tomsk, Petrograd, Perm, Tashkent, as well as his work in Germany with Nobel Prize winners F. Haber and W. Nernst. The work of D.V. Alekseev at Perm University for 11 years, about the discovery together with M.N. Polukarov of the phenomenon of hydrogen embrittlement of steels during their cathodic polarization (hydrogenation).

Keywords: D.V. Alekseev, history of the Chemistry Department of Perm State University, history of Tomsk Technological University, discovery of the phenomenon of hydrogenation.

Дмитрий Викторович Алексеев родился 9 ноября 1875 г. в Москве в дворянской семье. В 1895 г. окончив 5-ю Московскую классическую гимназию, он поступил на математическое отделение физико-математического факультета Московского университета. Однако с 3 курса, увлекшись химией, Дмитрий перешел на естественное отделение, которое закончил с дипломом I степени в 1901 г., защитив дипломную работу по теме «Асимметрический углеродный атом». В университете Дмитрий обучался у известных русских химиков И.А. Каблукова и Н.Д. Зелинского. После окончания МГУ, несмотря на предложение остаться на кафедре физики, Дмитрий уехал в Томск, где с 1 сентября 1901 г. под руководством профессора Н.М. Кижнера работал старшим лаборантом кафедры органической химии Томского технологического института.



Д.В. Алексеев

В Томске Д.В. Алексеев, увлекшись изучением радиоактивности, начал заниматься исследованием её влияния на живые организмы, читал лекции по радиоактивности и радиоактивным веществам.

В 1906 г. Дмитрий Викторович получил чин надворного советника, а в «Журнале Русского Физико-химического общества» (т.38, №1, с 1120–1123) вышла его первая научная работа «О периодических явлениях при кристаллизации». В том же году Д.В. Алексеев был направлен в заграничную научную командировку в Европу, во время которой работал в лабораториях у будущих лауреатов Нобелевской премии по химии профессора Вальтера Нернста в Берлине и профессора Фрица Габера в Карлсруэ.

У последнего Д.В. Алексеев был ассистентом, руководил практическими занятиями по физической химии и электрохимии. Находясь в Германии, Дмитрий

Викторович вступил в Германское химическое общество. По возвращению из командировки ученый вернулся в Москву. С ноября 1907 г. Д.В. Алексеев работал преподавателем Московского Александровского коммерческого училища, а с 24 июня 1911 г. по кафедре истории химии Московского университета. Одновременно с этим он преподавал химию в Педагогическом институте им. Шелапутина.

В 1909 г. в «Журнале Русского Физико-химического общества» была опубликована статья Д.В. Алексеева «К вопросу об электрокатализе». В ней ученый первым ввел в науку термин «электрокатализ». Однако указанная работа осталась не замеченной научным сообществом и еще более 20 лет данный термин не применялся. Впоследствии считалось, что термин «электрокатализ» впервые был использован советскими учёными Н. И. Кобозевым и В. В. Монблановой в 1934 г. В настоящее время под данным термином понимают изменение скорости или направления электрохимического процесса в зависимости от состава электрода либо модификации его поверхности. В 1915 г. Д.В. Алексеев был награжден золотой медалью Императорского Московского общества любителей естествознания, антропологии и этнографии по отделу химии за работу «О взрывном разложении ацетилена». Через год в Казанском университете Дмитрий Викторович защитил данную работу в качестве магистерской диссертации, был удостоен звания приват-доцента. После этого он некоторое время работал на кафедре химии физико-математического факультета Петроградского университета. 1 октября 1916 г. в Перми был открыт Пермский филиал Петроградского университета. Большинство преподавателей приехавшими в Пермь были преподавателями столичных высших учебных заведений. В их числе был и Д.В. Алексеев. С 30 октября 1916 г. он был утвержден приват-доцентом химического отделения физико-математического факультета и вместе с Н.В. Култашевым являлся заведующим кафедрой химии. Д.В. Алексееву пришлось приложить значительные усилия для обеспечения учебного процесса книгами, химическими реактивами и лабораторной посудой. Студентам разных отделений Пермского университета он читал лекции по «Общей химии», а также по «Органической химии». Кроме того, Дмитрий Викторович принимал активное участие в общественной жизни, как университета, так и города. В частности, он участвовал в

работе Пермского отделения Военно-промышленного комитета, для которого прочитал лекцию «Взрывчатые вещества», также принимал деятельное участие в работе комиссии Народного университета, где прочитал две публичные лекции на тему: «Алхимия и современная теория строения веществ». Кроме этого, ученый оказывал консультационные услуги работникам сернокислотного завода.

6 декабря 1917 г. Д.В. Алексеев был назначен и.о. ординарного профессора и первым зав. кафедрой физической химии и электрохимии ПГУ. На момент образования кафедры в ее составе кроме Алексеева входил еще только один сотрудник – старший ассистент А.В. Павловский. Несмотря на тяжелое время, недостаток средств и трудность приобретения оборудования Д.В. Алексееву удалось оборудовать помещения кафедры мебелью, необходимыми реактивами, посудой и рядом приборов, что дало возможность демонстрировать студентам на лекциях наиболее важные химические опыты.

В памяти одного из студентов того времени остался интересный факт, связанный с работой Д.В. Алексеева в Перми. В 1918 г. ученого попросили прочитать лекцию по химии перед солдатами Пермского гарнизона, проходившей Пермском театре оперы и балета. Те, приходя в театр и сидя на галерке, обычно сильно шумели и грызли семечки. Д.В. Алексеев читал лекцию под названием «Химия взрывчатых веществ». На сцену он вышел в одеянии алхимика в колпаке, с мишурой со звездами. Лекция продолжалась около 2 часов без перерыва. Солдаты, забыв о семечках в полной тишине внимательно слушали ученого. В завершении лекции Дмитрий Викторович провел прямо на сцене несколько опытов с взрывами и дымом. Надо отметить, что лекции Д.В. Алексеева в университете всегда были настолько интересными, что на них ходили не только химики и медики, но даже филологи и юристы.

Учебная работа кафедры физической химии и электрохимии началась с осени 1918 г., когда Дмитрий Викторович прочитал студентам 3 курса химического отделения лекции по физической химии. В 1919 г. из-за нехватки преподавателей Д.В. Алексееву временно пришлось исполнять обязанности декана сельскохозяйственного и лесного факультета ПГУ.

В июле 1919 г. в связи с эвакуацией Пермского университета ученый оказался в хорошо знакомом ему Томске, где работал профессором химии в университете, а также в Технологическом институте. В последнем Дмитрий Викторович преподавал физическую химию, заведовал лабораторией неорганической и физической химии. В университете ученый вел лабораторные занятия по количественному анализу на естественном отделении физико-математического факультета, заведовал лабораторией количественного анализа.

Также одно время Д.В. Алексеев преподавал химию на Сибирских высших женских курсах. В 1920 г. он перевелся в Сибирский институт сельского хозяйства и лесоводства г. Омска, после чего вернулся в Пермский университет, где заведовал объединенной кафедрой неорганической и физической химии. В 1921-1922 уч. Году на кафедре возобновляется чтение курса физической химии, который в 1919-1920 и 1920-1921 уч. Годах не читался.

Кроме этого, был организован небольшой практикум по общему курсу физической химии, к выполнению которого приступило несколько студентов старших курсов. При тогдашней слабости лабораторной базы, связанной с эвакуацией университета и потерей оборудования, преподавателям и сотрудникам кафедры пришлось затратить много сил и проявить изобретательность, чтобы наладить учебный процесс. Помимо теоретических исследований Д.В. Алексеева в области кинетики химических процессов на кафедре неорганической и физической химии в этот период начинает проводиться экспериментальная научно-исследовательская работа, приобретается новое лабораторное оборудование.

В конце мая 1922 г. Д.В. Алексеев принимал участие в III Менделеевском съезде, проходившем в Петрограде, где выступил с сообщением «Новые основы химической кинетики». Однако уже в том же году его исследования принимают новое направление, связанное с изучением явления диффузии газов в металлах и исследованием проблемы их хрупкости, что впоследствии стало одним из главных научных направлений кафедры неорганической и физической химии.

Для работы ученый начинает привлекать к научным исследованиям студентов. В частности, активную помощь Дмитрию Викторовичу в этот период оказывал принятый на кафедру препаратором студент 3 курса химического отделения М.Н. Полукаров.

Проводя исследования Д.В. Алексеев и М.Н. Полукаров решили, что водород, необходимый для работы, можно получать путем электролиза водных растворов, выделяя его непосредственно на изучаемой мембране. Предполагалось, что выделившийся водород станет тут же диффундировать через мембрану, которая, таким образом, будет играть двойную роль – служить объектом исследования и одновременно катодом электролитической ячейки, поставляющим водород. В сущности, так оно и получилось, правда за одним исключением. Уже в первых опытах ученые обнаружили, что водород, выделяющийся на железной мембране, не только диффундирует вглубь нее, но и заметно ухудшает механические свойства железа. Причем так сильно, что при длительном насыщении мембранны водородом она начинает самопроизвольно разрушаться.

Это было новое, еще не известное явление. Первую информацию о своем открытии Д.В. Алексеев и М.Н. Полукаров опубликовали в 1925 г. в журнале «Сообщения о научно-технических работах в Республике» в статье под названием «Изменение механических свойств железа при насыщении его водородом», а через год – в «Журнале Русского Физико-химического общества» и в немецком журнале «Zeitschrift fur Elektrochemie».

Потерю металлом прочности под влиянием водорода, проникающего в него, ученые назвали водородной хрупкостью, а процесс ее приобретения – наводораживанием. Данное явление происходит, в частности, при нанесении гальванических покрытий – процесса, широко применяемого в машиностроении. Сильно ухудшая эксплуатационные качества изделий, водородная хрупкость оказалась весьма нежелательным явлением. В связи с большой практической важностью открытого эффекта изучение механизма водородного охрупчивания металлов и влияния на них стимуляторов наводораживания получило широкое развитие.

С 18 июня по 24 августа 1925 г. Д.В. Алексеев находился в заграничной командировке в Германии, где работал в библиотеке Физико-химического института в Далеме, у своего бывшего наставника Ф. Габера. Кроме этого, он посетил Карлсруэ и Геттинген, в которых встречался с известными немецкими химиками Г. Тамманом и М. Боденштейном. Оба ученых



Д.В. Алексеев с сотрудниками химического отделения Пермского университета. Начало 1920-х годов.

проявили большой интерес к полученным в Перми Д.В. Алексеевым и М.Н. Полукаровым результатам. Находясь в Карлсруэ, Дмитрий Викторович также сделал доклад «Активные молекулы в химической механике». Возвратившись домой, профессор принял участие в работе IV Менделеевского съезда, проходившего в сентябре 1925 г. в Москве, где выступал с 4 докладами. Кроме этого, период с 1925 по 1927 гг. Д.В. Алексеев опубликовал 2 статьи в «Журнале Русского Физико-химического общества» (совместно с Л.Е. Сабининой и М.Н. Полукаровым), а также 2 статьи в немецких журналах (одна из них совместно с М.Н. Полукаровым). Работая в Перми Д.В. Алексеев внес значительный вклад в развитие химического образования молодого университета, оставив о себе добрую память как о квалифицированном ученом, замечательном лекторе и преподавателе. В октябре 1927 г. Д.В. Алексеев покинул ПГУ в связи с переходом на работу в Ташкентский университет, в котором с 1928 г. начал заведовать кафедрой неорганической и физической химии, где оборудовал научно-исследовательскую лабораторию.

С 1930 г. Д.В. Алексеев – зав. кафедрой физической химии Военно-артиллерийской академии г. Ленинграда. Также он являлся руководителем работ в Государственном институте высоких давлений, где занимался изучением кинетики газовых реакций, коррозии металлов газами при высоких давлениях и температурах. Под руководством ученого были изучены несколько сортов сталей, противостоящих действию водорода при температурах 400-500 °С и нашедших применение в таких производствах как синтез аммиака, метанола, топливной аппаратуры.

Д.В. Алексеев – автор более 20 научных работ, в том числе учебника по физической химии «Физическая химия. Ч. I. Химическая термодинамика. Основы молекулярно-кинетической теории», опубликованного в 1934 г. Кроме этого ряд работ ученого были засекречены.

26 июня 1934 г., работая в Ленинграде с газами при больших давлениях, Дмитрий Викторович Алексеев погиб в результате взрыва в возрасте 59 лет.

Список источников

1. Рогожников С.И. Химический факультет Пермского университета. История возникновения и становления. Перм. Гос. Нац. Исслед. Ун-т.- Пермь 2026. – 476 с: илл.
2. Рогожников С.И. Дмитрий Викторович Алексеев – известный русский химик, первооткрыватель явления водородной хрупкости сталей. История науки и техники, 2023, №10, с.58-65.
3. Д. В. Алексеев: Некролог // Журнал прикладной химии. 1935. Т. 8, № 1, с.186-188.
4. G. Tsirlina. The 1909 paper “On electrocatalysis” of Dmitriy Viktorovich Alekseyev: a largely unknown contribution to the understanding and naming of electrocatalysis. ChemTexts 2025, v.11, article 5.

Об авторах

Рогожников Сергей Иванович, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, sir_rog@mail.ru

About the authors

Rogozhnikov Sergey I., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, sir_rog@mail.ru

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ПЕРИОД 2025–2030 ГОДЫ

Медведева Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рассмотрены основные мировые тренды химической промышленности и основные направления до 2030 г. Отмечены инновации в области Интернета вещей, искусственного интеллекта, облачных вычислений и аналитики данных, направленные на цифровизацию химической промышленности. Особое внимание уделено Российской химической промышленности, которая является стратегически важной отраслью и оказывающая существенное влияние на экономику страны. Отмечены основные направления химической промышленности и проблемы, препятствующие развитию. Раскрыта роль национального проекта «Новые материалы и химия» позволит сократить импорт, повысить конкурентоспособность и обеспечить технологическую независимость российской промышленности в сферах химии, биотехнологий и производства перспективных материалов.

Ключевые слова: химия, химическая промышленность, тренды развития.

THE MAIN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF THE CHEMICAL INDUSTRY FOR THE PERIOD 2025-2030

Medvedeva N.A.

Perm State University, Perm, Russia

The main global trends in the chemical industry and the main directions until 2030 are considered. Innovations in the field of the Internet of Things, artificial intelligence, cloud computing and data analytics aimed at digitalization of the chemical industry are noted. Special attention is paid to the Russian chemical industry, which is a strategically important industry and has a significant impact on the country's economy. The main directions of the chemical industry and the problems hindering development are noted. The role of the national project "New Materials and Chemistry" is revealed, which will reduce imports, increase competitiveness and ensure the technological independence of the Russian industry in the fields of chemistry, biotechnology and the production of advanced materials.

Keywords: chemistry, chemical industry, development trends.

Современные достижения в химической промышленности в мире сосредоточены в первую очередь на цифровизации, декарбонизации и автоматизации. Основные тенденции в химической отрасли представлены в виде схемы на рис.1. Инновации в области Интернета вещей, искусственного интеллекта, облачных вычислений и аналитики данных стимулируют цифровизацию химической промышленности. Наиболее преобладающей тенденцией является передовое производство, которое включает в себя технологические достижения от иммерсивной реальности и робототехники до цифровых двойников.

Еще одним важным трендом являются инновационные материалы, которые охватывают биохимию и нанотехнологии. Кроме того, устойчивые и «зеленые» инициативы способствуют переходу к решениям по переработке и переработке отходов в энергию. Наконец, высокая киберязвимость требует мер защиты на основе блокчейна, которые обеспечивают отслеживаемость и прозрачность цепочек поставок.

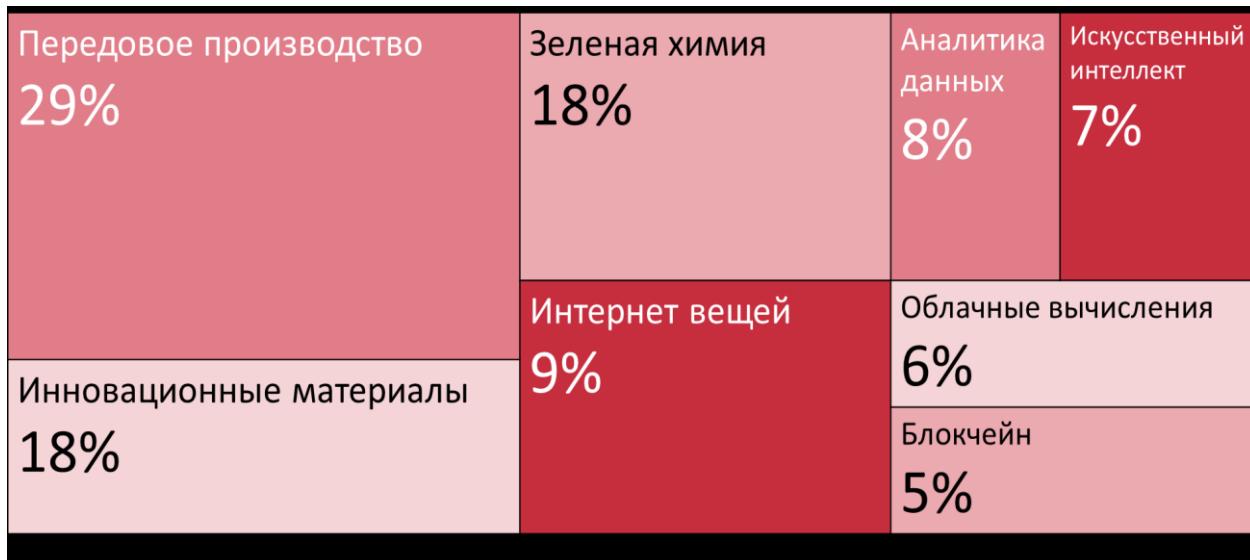
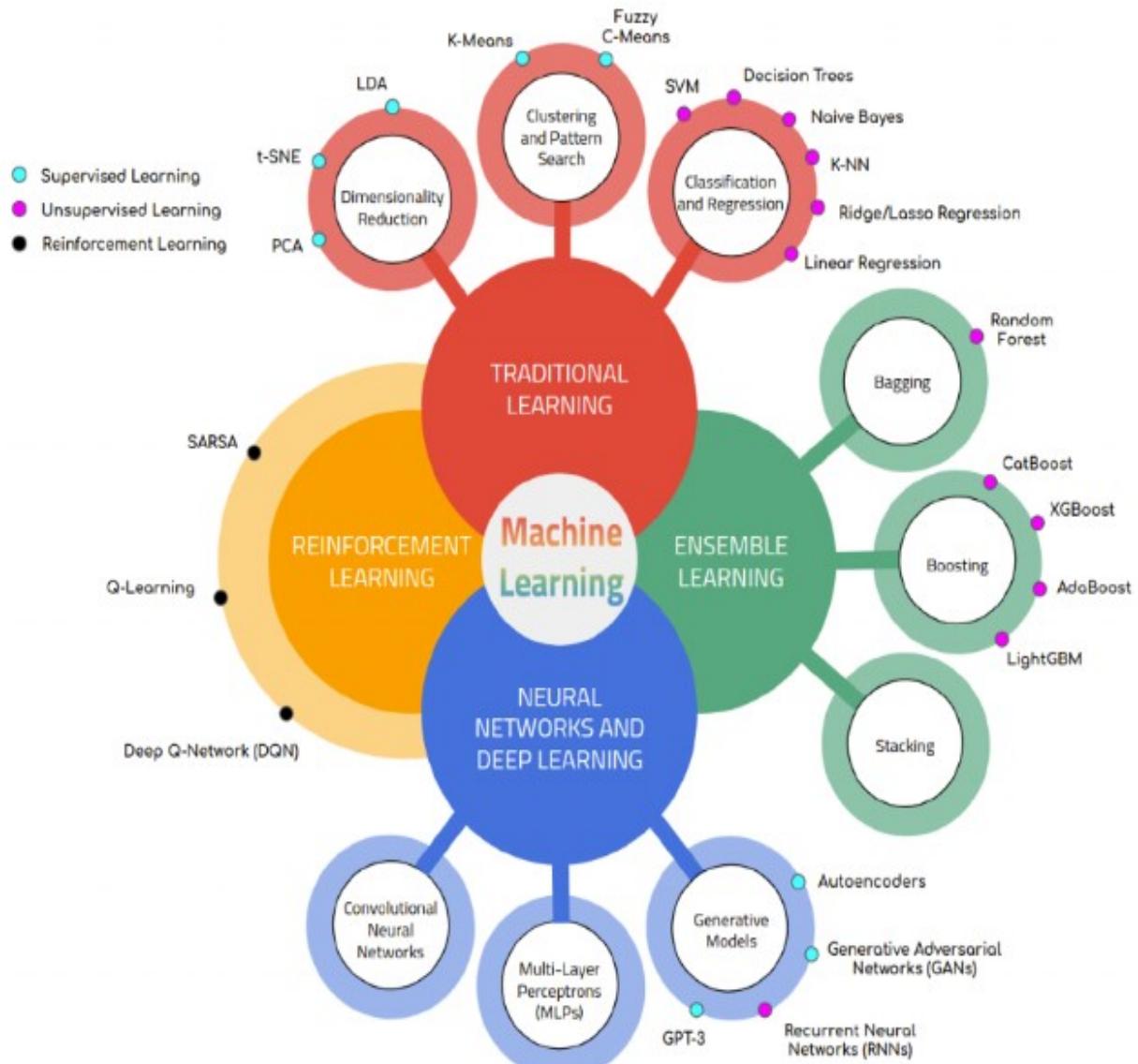


Рис. 1. Главные тенденции в химической промышленности

Необходимо отметить, что химическая промышленность претерпевает революцию благодаря передовым технологиям, цифровизации и устойчивому развитию. Современные тренды Индустрии 4.0, искусственного интеллекта, зеленой химии и применения практик экономики замкнутого цикла позволяют химической промышленности стать более эффективной, устойчивой и клиентоориентированной. Новые разработки, включая 3D-печать, передовые материалы и блокчейн, меняют традиционные стили производства и исследований, открывая новые возможности для инноваций.

Некоторые области применения Искусственного интеллекта (ИИ) и машинного обучения (ML) (рис. 2) в химических технологиях:

- Моделирование и прогнозирование химических реакций. Алгоритмы обучаются на больших массивах данных, чтобы предсказать исход реакции: какие продукты будут получены, насколько эффективно будет проходить процесс, какие условия (температура, давление, катализаторы) наиболее благоприятны.
- Автоматизация и оптимизация производственных процессов. Интеллектуальные системы управления на базе ИИ позволяют в режиме реального времени контролировать и оптимизировать производственные параметры.
- Разработка новых материалов и молекул. ИИ прогнозирует, как будет вести себя новая молекула, ещё до её физического синтеза, ищет взаимосвязи между структурой вещества и его свойствами.
- Мониторинг и управление безопасностью. Машинное обучение используется для выявления аномалий в производственных процессах, таких как утечки газа или перегрев оборудования.



Примеры различных подходов и алгоритмов машинного обучения [1]

Автоматизация процессов в химии и химической технологии позволяет оптимизировать текущую деятельность, исключить непродуктивные расходы и обеспечить непрерывное развитие. Некоторые задачи, которые решает автоматизация:

- Точное соблюдение параметров технологического процесса, контроль оборудования, выбросов пара и вредных веществ.
- Экономия расхода сырья, снижение энергетических затрат.
- Обеспечение безопасности, уменьшение влияния человеческого фактора.
- Обеспечение непрерывности процесса по всей производственной цепочке и синхронизация операций.
- Управление документооборотом, финансовыми потоками, закупками, сбытом.
- Повышение точности оперативного планирования работы производства, рациональное управление загрузкой технологических линий, своевременное обеспечение сырьем.
- Повышение эффективности производства, снижение затрат ресурсов.
- Снижение риска нарушения сроков выпуска продукции.
- Повышение прозрачности производственных процессов.

Робототехника в химии и химической технологии позволяет значительно увеличить эффективность производства и обеспечить безопасность работников. Некоторые функциональные возможности роботов:

- **Манипуляция с материалами.** Роботы способны перемещать, сортировать, смешивать и распределять материалы в соответствии с технологическими процессами.
- **Работа в опасных условиях.** Робототехника предоставляет возможность работать в средах, где присутствует высокая температура, давление, ядовитые или взрывоопасные вещества.
- **Точное дозирование и смешивание.** Роботы могут обеспечить точное дозирование и смешивание химических веществ в соответствии с рецептами и требованиями процесса.
- **Обслуживание оборудования.** Роботы могут осуществлять инспекцию, чистку, смазку и замену деталей, что позволяет снизить время простоя оборудования и улучшить его работоспособность.
- **Контроль качества.** Роботы могут выполнять задачи контроля качества продукции: проводить анализ состава, измерять параметры и определять соответствие продукции установленным стандартам.
- **Упаковка и маркировка.** Роботы могут упаковывать продукцию в соответствии с требованиями, применять этикетки и наносить маркировку.

Российская химическая промышленность – это стратегически важная отрасль, оказывающая существенное влияние на экономику страны. Она является поставщиком критически важного сырья и продукции для широкого спектра секторов, от агропромышленного комплекса и строительной индустрии до фармацевтики и передовых технологий (табл.).

Таблица

Основные направления химической промышленности в России

Нефтехимия и газохимия	Производство полимеров, пластмасс, синтетических каучуков, лакокрасочных материалов и химических волокон. Развитие этих направлений связано с огромными запасами нефти и газа
Минеральные удобрения	Россия является одним из крупнейших мировых производителей фосфорных, калийных и азотных удобрений, что делает этот сектор стратегически важным
Фармацевтика	Производство активных фармацевтических субстанций и готовых лекарственных форм. В последние годы наблюдается активный рост отечественного производства, связанный с политикой импортозамещения
Бытовая и промышленная химия	Производство моющих средств, косметики, лакокрасочных покрытий и прочей продукции для массового потребления
Химия высоких технологий	Разработка инновационных материалов, нанотехнологий и композитов для авиационной, космической и военной промышленности

Благодаря развитой производственной базе и богатым природным ресурсам, Россия обладает значительным экспортным потенциалом в этой сфере. Однако наряду с достижениями существуют и вызовы, требующие комплексного решения (рис.2).

Износ производственных мощностей – значительная часть предприятий была построена ещё в советское время и нуждается в модернизации.

Экологические риски – химическое производство связано с выбросами вредных веществ и образованием отходов, что требует внедрения современных технологий переработки.

Зависимость от импорта оборудования и технологий – несмотря на курс на импортозамещение, многие современные решения закупаются за рубежом

Дефицит квалифицированных кадров – нехватка специалистов в области химического инжиниринга и материаловедения замедляет развитие отрасли.

Логистические и инфраструктурные ограничения – высокая стоимость транспортировки химической продукции внутри страны снижает её конкурентоспособность.

Рис. 2. Проблемы химической промышленности в России

Необходимо отметить перспективы развития химической промышленности на территории России:



Импортозамещение и локализация технологий – создание отечественных аналогов зарубежного оборудования и материалов



Экологическая модернизация – внедрение технологий переработки отходов, снижение выбросов вредных веществ



Государственная поддержка и инвестиции – финансирование научных исследований, модернизации заводов и внедрения новых технологий



Развитие внутреннего рынка и экспортного потенциала – расширение производства продукции с высокой добавленной стоимостью для внутренних и зарубежных потребителей

По инициативе Президента страны в России стартуют 19 новых национальных проектов (Указ Президента РФ № 309 от 07.05.2024) [2]:

1. «Семья»
2. «Кадры»
3. «Молодежь и дети»
4. «Продолжительная и активная жизнь»
5. «Новые технологии сбережения здоровья»
6. «Экологическое благополучие»
7. «Инфраструктура для жизни»

8. «Новые материалы и химия»

9. «Эффективная транспортная система»
10. «Туризм и гостеприимство»
11. «Промышленное обеспечение транспортной мобильности»
12. «Экономика данных и цифровая трансформация государства»
13. «Эффективная и конкурентная экономика»
14. «Средства производства и автоматизации»
15. «Беспилотные авиационные системы»
16. «Технологическое обеспечение продовольственной безопасности»
17. «Международная кооперация и экспорт»
18. «Новые атомные и энергетические технологии»
19. «Развитие многоспутниковой орбитальной группировки»

Они касаются практически всех сфер – от экономики до экологии. Выполнение намеченных планов должно улучшить качество жизни россиян, вывести на новый уровень многие отрасли.

Проект «**Новые материалы и химия**» направлен на снижение импортозависимости, обеспечение конкурентоспособности и достижение технологической независимости в отраслях производства химической и биотехнологической продукции, а также новых перспективных материалов (рис. 3).



Рис. 3. Инициативы проекта «Новые материалы и химия» [3]

Становление технологического суверенитета и снижение зависимости от импорта – основные векторы развития российской химической промышленности на ближайшие пять лет. Благодаря запуску национального проекта "Новые материалы и химия", с 2025 по 2030 год в отрасль планируется привлечь 55,6 миллиарда рублей государственных и 363,5 миллиарда рублей частных инвестиций. Ключевые цели проекта - создание не менее 138 новых производств химической продукции и снижение доли импорта на внутреннем рынке с 35 до 30 процентов. В отличие от программ импортозамещения, реализуемых в прошлые годы, нацпроект «Новые материалы и химия» предусматривает создание неразрывных технологических цепочек критически важной химической продукции: сырье – полупродукты – целевая химия и повышение уровня самообеспеченности по широкому спектру продукции.

Список источников

1. Akshaya Karthikeyan and U Deva Priyakumar Artificial intelligence: machine learning for chemical sciences // J. Chem. Sci. Indian Academy of Sciences (2022) 134:2 <https://doi.org/10.1007/s12039-021-01995-2>
2. Указ Президента Российской Федерации от 07.05.2024 г. № 309 • Президент России
3. Национальный проект Новые материалы и химия | Официальный сайт

Об авторах

Медведева Наталья Александровна, кандидат химических наук, заведующая кафедрой физической химии, заведующая лабораториями ЦК НТИ Фотоника Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

About the authors

Medvedeva Natalya A., Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry, Head of Laboratories CC of the STI Photonics Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, nata-kladova@yandex.ru

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ЛИДЕРСТВО: КОНТЕКСТ И АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАИНТЕРЕСОВАННЫХ СТОРОН

Мокрушин И.Г.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Технологическое лидерство становится ключевой целью государственной политики России в условиях нарастающей глобальной конкуренции и внешнего давления. Национальная технологическая инициатива (НТИ) выступает стратегическим инструментом достижения технологического суверенитета, объединяя усилия государства, университетов и промышленности. В статье рассматриваются функции, интересы и вызовы для каждого из указанных стейкхолдеров, а также анализируются аспекты их взаимодействия. Государство и общество и формируют целевые ориентиры, стимулируют спрос и оценивают социальные последствия технологического развития. Университеты играют роль генераторов знаний и инноваций, отвечая на общественный запрос через фундаментальные и прикладные исследования. Производственный сектор обеспечивает трансформацию научных разработок в прикладные технологические решения, соответствующие стратегическим задачам страны. Указы и Законы последних лет формулируют нормативную базу устойчивого и конкурентоспособного технологического развития России, который невозможен без адаптивного и системного подхода к управлению взаимодействием заинтересованных сторон.

Ключевые слова: технологическое лидерство, НТИ, университет, производство, общество, технологический суверенитет, взаимодействие стейкхолдеров, инновационная политика.

TECHNOLOGICAL LEADERSHIP: CONTEXT AND STAKEHOLDER INTERACTION ASPECTS

Mokrushin I.G.

Perm State University, Perm, Russia

Technological leadership has become a central aim of Russia's national policy, particularly in the context of increasing global competition and external constraints. The National Technology Initiative (NTI) functions as a strategic instrument designed to facilitate technological sovereignty by aligning the efforts of universities, industry, and society. This article explores the roles, interests, and challenges of these key stakeholders and analyzes the institutional mechanisms that enable their effective interaction. Society and the state define long-term development goals, stimulate demand, and evaluate the broader social implications of technological advancement. Universities are positioned as generators of knowledge and innovation, responding to societal demands through fundamental and applied research. Industry acts as a transformative force, converting research outputs into market-ready technological solutions aligned with national priorities. Decrees and Laws of recent years formulate the regulatory framework for sustainable and competitive technological development of Russia, which is impossible without an adaptive and systematic approach to managing the interaction of stakeholders.

Keywords: technological leadership, NTI, university, production, society, technological sovereignty, stakeholder interaction, innovation policy.

Введение

В настоящее время технологическое лидерство становится ключевым направлением государственной политики России в условиях санкционных действий других стран, глобальной конкуренции одновременно с трендами на антиглобализацию, технологического давления наряду с новыми вызовами устойчивого развития. Всё это формирует *актуальность* исследования механизмов управления взаимодействием заинтересованных сторон. Цель статьи – рассмотреть аспекты взаимодействия этих стейкхолдеров в контексте направленности на технологическое лидерство, охарактеризовать их функции, вызовы и некоторые проблемы.

По инициативе Президента России В. В. Путина Агентством Стратегических Инициатив [1] разработана платформа «Национальная технологическая инициатива (НТИ)», которая служит инструментом для достижения лидерства государства, сохранения его устойчивости и конкурентоспособности на ключевых рынках, точкой объединения усилия университетов, производства и общества. Инициатива направлена на создание условий для лидерства российских компаний *на рынках будущего*. Среди задач НТИ — развитие инфраструктуры, стимулирование научных исследований, создание высокотехнологичной продукции и поддержка кадрового потенциала. Одной из особенностей инициативы можно считать её ориентированность на людей, а не на организации. Среди *заинтересованных сторон* в НТИ обозначены проектные, творческие команды; технологические компании, которые готовы впитывать новые разработки; ведущие университеты; исследовательские центры; деловые объединения страны; институты развития, экспертные и профессиональные сообщества; заинтересованные министерства [2].

Ключевыми компонентами инициативы являются:

- Рынки НТИ (например, Автонет, Хелснет, Технет), охарактеризованные признаком глобальности, объемом в 100 млрд. долл. к 2035 г., отсутствием на таких рынках устоявшихся стандартов, наличием у РФ технологических заделов;
- Сквозные технологии (например, искусственный интеллект, сенсорика и робототехника, новые источники энергии), определяемые как наукоёмкие направления межотраслевого значения существенно влияющих на экономическое развитие и направленные на создание высокотехнологичной продукции и внедрение инноваций;
- Механизмы поддержки (например, гранты, технопарки, нормативные реформы).

Приоритеты технологической политики и поддержки талантов, запросы рынка, требования к сервисам и талантам объединяются с помощью «Матрицы НТИ», которая является графическим представлением плана, определяющего логику взаимодействия между его участниками [2].

Несмотря на потенциал, национальная технологическая инициатива подвергается критике вследствие обоснования необходимости изменений внешними условиями, сфокусированности на гипотетические рынки будущего и явных технологических лидеров, отсутствия плана модернизации традиционных отраслей, высокие риски централизации и зависимость от господдержки, которая с одной стороны допускает на рынок только относительно крупные компании угрожая конкуренции, с другой создает искусственную поддержку инициативам, не обладающих достаточно высокой экономической самостоятельностью [3].

Логичным продолжением Национальной технологической инициативы является Указ Президента РФ от 07.05.2024 N 309 "О национальных целях развития Российской Федерации

на период до 2030 года и на перспективу до 2036 года" в котором приводятся следующие целевые показатели развития на 2030 г.:

- рост доли ВДС и промышленного производства на 40% по сравнению с 2022;
- увеличение доли отечественных высокотехнологичных товаров в полтора раза по сравнению с показателем 2023;
- наращивание внутренних затрат на НИОКР до 2% ВВП;
- международное лидерство в науке, обеспечение технологической независимости и формирование новых рынков по таким направлениям, как биоэкономика, сбережение здоровья граждан, продовольственная безопасность, беспилотные авиационные системы, средства производства и автоматизации, транспортная мобильность (включая автономные транспортные средства), экономика данных и цифровая трансформация, искусственный интеллект, новые материалы и химия, перспективные космические технологии и сервисы, новые энергетические технологии (в том числе атомные).

Само понятие *технологического лидерства* определяется в ФЗ №523 как способность страны разрабатывать и внедрять отечественные технологии с сохранением контроля над критическими решениями.

Выделение *государства, университета, производства* как ключевых заинтересованных сторон (см. рисунок 1) основано на их уникальных функциях и ролях в системе технологического развития. Государство формулирует цели, формирует спрос и оценивает социальные последствия технологических решений, оказывая влияние на направление научных и производственных усилий. Университет отвечает за генерацию знаний и создание новых технологий, реализуя запросы общества через фундаментальные и прикладные

исследования.

Производство

обеспечивает трансформацию этих разработок в прикладные решения и продукцию, способную удовлетворить общественные потребности и государственные стратегические цели. Каждый из стейкхолдеров обладает своими возможностями и ограничениями: университеты ограничены ресурсами и управлением механизмами; производство – технологическими и кадровыми барьерами; общество в первую очередь опирается на государственные институты как посредника реализации интересов. Такое разграничение



Рис. 2. Принцип самосогласующейся открытой организационной модели по Дж. Томпсону [4]

позволяет более точно проектировать и координировать механизмы взаимодействия.

Анализ способов управления отношениями между стейкхолдерами лежит в основе анализируемой нами модели взаимодействия, построенного на принципах открытости, честности, доверия и включающего внутренний бенчмаркинг и контроль результативности по реализации проектов. В литературе обозначенные выше стороны рассматриваются как открытые системы. По Джеймсу Томпсону по



Рис. 1. Заинтересованные стороны техлида: Государство – Университет – Производство

отношению к ним действуют противоположно направленные источники неопределенности – устоявшаяся внутренняя структура (техническое ядро) и внешняя среда (см. рис. 2). Снижение неопределенности – естественное желание организации – достигается через внутреннюю координацию и внешнюю адаптацию. Цель управления организацией состоит в создании условий для самосогласования элементов системы [4]. При этом, отмечается, что внутри организации управление должно осуществляться в условиях стабильности, с применением классических методов, а координация во внешней среде – с участием гибких методов управления [5].

Стейкхолдеры: государство как источник целей

Государство выступает ключевым участником формирования технологического суверенитета, задаёт стратегические ориентиры и финансирует ключевые инициативы, формализует нормативно-правовую базу (законы, акты, стандарты), создаёт инфраструктуру (например, Сколково, Иннополис), стимулирует спрос (посредством субсидий, грантов, госзаказа), осуществляет международное позиционирование и продвижение на глобальных рынках. Общество через спрос на технологии, ожидания по социальной ответственности и поддержку образования и науки влияет на приоритеты технологической политики. В условиях изменчивости внешней среды государство должно действовать как "умный регулятор" и инвестор, сочетая стратегическое планирование с гибкой поддержкой бизнеса по основным направлениям: импортонезависимость, кадровый потенциал, коммерциализация науки и международная коопeração.

Стейкхолдеры: университет как генератор знаний и технологий

Университеты играют центральную роль в генерации знаний и научных разработок. Однако они сталкиваются с рядом проблем, таких как административная несогласованность, несоответствие полномочий, ресурсов и ответственности, слабая внутренняя координация сервисов и их плохая работа, недостаток компетенций в сфере финансового и проектного управления, фрагментированность научной инфраструктуры, которая к тому же не является объектом управления со стороны руководства. Современный ВУЗ требует трансформаций [6, 7], появления организационных буферов, проектных офисов и современных моделей управления, при которых университет, как стейкхолдер, сможет отвечать на поставленные вызовы и стать ядром инновационной экосистемы страны.

Действующие в России программы поддержки университетов – «Приоритет 2030», «Программа стратегического академического лидерства» (ПСАЛ) и проекты в рамках Национальной технологической инициативы (НТИ) – направлены на трансформацию вузов в центры научно-технологического прорыва. Они финансируют развитие исследовательской инфраструктуры (лаборатории, инжиниринговые центры), создание передовых инженерных школ (ПИШ), интеграцию с индустрией и международную коопeração. Ожидаемый эффект включает:

- Подготовку кадров нового поколения (например, инженеров, ИТ-специалистов) под запросы рынка,
- Ускорение коммерциализации научных разработок через стартапы и коллaborации с бизнесом (например, в AI, биотехе),
- Рост глобальной конкурентоспособности российских университетов (вхождение в топ-100 мировых рейтингов) и технологический суверенитет в критических отраслях (микроэлектроника, фармацевтика, новые материалы).

Так, например, 2030 году планируется создать 30+ передовых инженерных школ и обеспечить 80% трудоустройства выпускников ПИШ в технологические компании РФ. [8]

Стейкхолдеры: производство как драйвер технологического внедрения

Производственные предприятия – это ключевой элемент технологического лидерства, которые обеспечивают переход от научных разработок к коммерчески успешным продуктам (в т.ч. по запросу государства), реализуют научные разработки в форме продукции. Производство – драйвер технологического суверенитета, но его развитие требует преодоления системных вызовов: технологических (зависимость от зарубежных критических технологий, низкая скорость внедрения инноваций, дефицит отечественных решений), кадровых (дефицит инженеров с компетенциями в цифровом инжиниринге, отток специалистов), инфраструктурных (слабая координация госпрограмм и бизнес-запросов, нехватка научно-производственных площадок, испытательных полигонов и центров сертификации для внедрения новых технологий) и финансовых (недостаток венчурных инвестиций в промстартапы, слабая экспортная ориентированность, санкционное давление). Ключевые решения включают усиление кооперации науки и бизнеса, масштабирование успешных пилотов и адаптацию образовательных программ под запросы индустрии. Производство нуждается в интеграции с университетами и государственной поддержке для ускоренного внедрения инноваций. При этом, университеты оказываются не готовыми для быстрого принятия управлеченческих решений, эффективной проектной работе в сжатые сроки, что приводит к дополнительному усложнению моделей взаимодействия стейкхолдеров, участию третьих сторон, предоставляющих посреднические услуги, появлению агентств и платформ, способствующих прекаризации исследовательского труда.

Механизмы и инструменты взаимодействия

На основе сложившихся традиций можно выделить три модели привлечения научных кадров предприятиями, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки: создание собственных научных подразделений на производстве, заключение договоров (НИР, НИОКР, оказание услуг) с вузами, аутсорсинг научной работы привлечёнными экспертами. Дальнейшее развитие кооперации с вектором на инновации подразумевает расширение возможностей для каждой заинтересованной стороны, в том числе на принципах честности, открытости, прозрачности, что приводит к появлению новых механизмов и инструментов взаимодействия, таких как:

- Метапроекты (например, "Технет" или "Нейронет") задают отраслевые дорожные карты, координируя разработки вузов и компаний;
- Консорциумы совместно разрабатывают продукты, разделяя НИОКР и доступ к инфраструктуре;
- Агентства (например, Агентство по технологическому развитию, Центры компетенций НТИ) аккумулируют экспертизу, предоставляя индустрии услуги тестирования и сертификации.
- Технопарки, инжиниринговые центры, испытательные полигоны и, так называемые, регуляторные (бюрократические) песочницы для тестирования технологий;
- Цифровые платформы как механизм контроля, точки занятости кадров, а сквозные технологии как точки междисциплинарной интеграции.

Использование вышеописанных инструментов ведет к успешному взаимодействию производства и университетов при непосредственном участии государства и общества, ускоряет внедрение и коммерциализацию разработок, способствует подготовке кадров под запросы рынка и снижению зависимости от импорта в критических сферах.

Заключение

Технологическое лидерство требует скоординированных усилий всех участников, при этом интересы каждой стороны в рамках технологического лидерства различаются: университет стремится к научному признанию, притоку финансирования и усилиению исследовательской

инфраструктуры; производство – к увеличению прибыли и получению конкурентного преимущества от коммерциализации технологий; общество – к повышению качества жизни, технологическому суверенитету и устойчивому развитию. Эти разнонаправленные интересы при правильной архитектуре могут быть согласованы в рамках единой модели взаимодействия и стратегии развития, основанных на их уникальных функциях и ролях в системе технологического развития. Современные платформы, агентства, фонды, поддержанные распоряжениями, указами, законами и подзаконными актами закладывают фундамент качественного развития России при условии системного и адаптивного подхода к управлению взаимодействием заинтересованных сторон.

Список источников

1. Агентством Стратегических Инициатив, <https://asi.ru/>. Дата обращения 15.05.2025.
2. Национальная технологическая инициатива. <https://nti2035.ru/>. Дата обращения 15.05.2025.
3. Тихон Сысоев. Что такое НТИ и как она помогает появлению инноваций в России. <https://trends.rbc.ru/trends/education/615470289a794717d30dc049>. Дата обращения 15.05.2025
4. Джефф Шуберт. Национальная Технологическая Инициатива России или "В Ожидании Высокотехнологичной Зубной Феи"! <https://russianeconomicreform.ru/wp-content/uploads/2017/01/NTI-RUSSIAN-VERSION.pdf>. Дата обращения 15.05.2025.
5. Сулимова Е.А., Степанова А.И. Внутренняя среда организации как основа стратегического анализа // Инновации и инвестиции. 2020. №1.
6. Щербина В. В. Организационное развитие: теория и практика / В. В. Щербина, Е.П. Попова. - Москва : Шк. изд. и медиа бизнеса, 2011. - 297 с.
7. Кудряшова Елена Владимировна, Сорокин Сергей Эдуардович, Бугаенко Оксана Дмитриевна Взаимодействие университетов со сферой производства как элемент реализации «Третьей миссии» // Высшее образование в России. 2020. №5.
8. Передовые инженерные школы. <https://engineers2030.ru/>. Дата обращения 15.05.2025.

Об авторе

Мокрушин Иван Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

About the authors

Mokrushin Ivan G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva str., 15, mig@psu.ru

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ БРОМТИМОЛОВОГО СИНЕГО С ИОНАМИ Nd(III)

Абанина Е.В., Ельчищева Ю.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована реакция комплексообразования бромтиолового синего (БТС) с ионами Nd(III) спектрофотометрическим методом. Зарегистрированы и индентифицированы спектры поглощения БТС и его комплекса с ионами Nd(III) при различных значениях pH. Определены оптимальные условия комплексообразования реагента с ионами Nd(III): время развития окраски, интервал pH комплексообразования, количество фотометрического реагента. Установлены молярные соотношения [Nd(III)]:[БТС] методами насыщения и изомолярных серий. Методом разбавления Бабко определена условная константа устойчивости комплексного соединения.

Ключевые слова: сульфофталеины; трифенилметановые красители; комплексообразование; редкоземельные металлы; органические лиганды.

STUDY OF THE REACTION OF COMPLEX FORMATION BROMOTHYML BLUE WITH Nd(III) IONS

Abanina E.V., Elchishcheva Y.B.

Perm State University, Perm, Russia

The reaction of the complex formation of bromothymol blue (BTB) with Nd(III) was studied by spectrophotometric method. Absorption spectra of BTS and its complex with Nd(III) ions at various pH values were recorded and identified. The optimal conditions for the complexation of the reagent with Nd(III) ions were determined: the color development time, the pH range of the complexation, amount of photometric reagent. The molar ratios [Nd(III)]:[BTB] were determined by saturation and isomolar series methods. The conditional stability constant of the complex compound was determined by the Babko dilution method.

Keywords: sulfophthaleins; triphenylmethane dyes; complexation; rare earth metals; organic ligands.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения широко используются в разных областях науки, техники и производства [1]. Особый интерес представляют комплексные соединения РЗЭ с органическими лигандами. Исследование комплексов реагентов трифенилметанового ряда с ионами РЗЭ является актуальным и практически значимым. Реакции комплексообразования бромтиолового синего (БТС) с ионами РЗЭ мало изучены, поэтому представляет интерес изучить реакцию ионов Nd(III) с реагентом.

При проведении визуального скрининга БТС и его комплексов с Nd(III) при разных значениях pH выявлено, что исследуемый комплекс имеет достаточно узкий оптимальный интервал pH комплексообразования (7,3–8,0).

В результате взаимодействия БТС с ионами Nd(III) в слабощелочной среде образуется комплекс – раствор зеленого цвета, поэтому исследование закономерностей реакции комплексообразования проводили спектрофотометрическим методом [2]. В оптимальных условиях зарегистрированы спектры поглощения реагента и его комплексного соединения с ионами Nd(III). Наибольшая контрастность и максимальная чувствительность спектрофотометрической реакции наблюдается при оптимальной длине волны 442 нм и pH = 8,05. Образование комплексного соединения сопровождается гипсохромным сдвигом. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 174 нм.

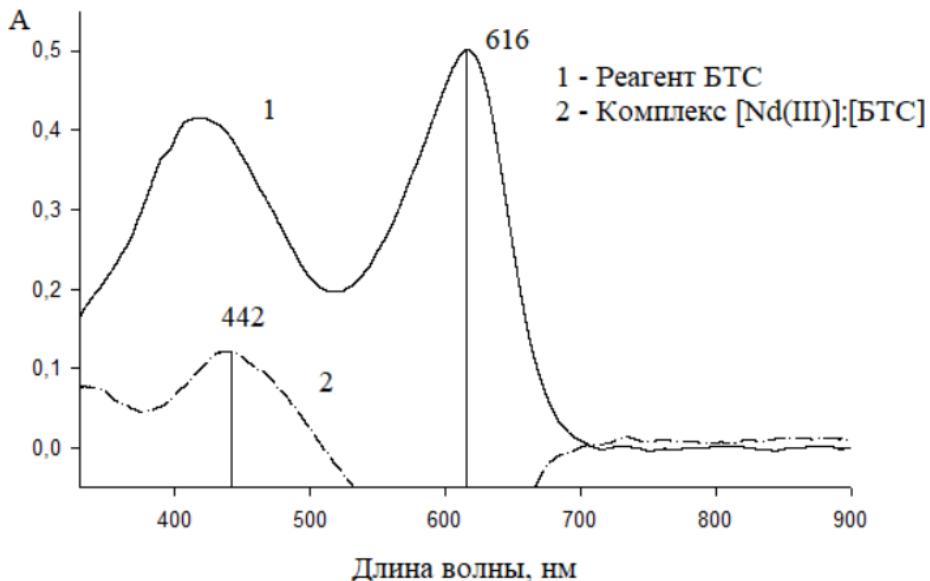


Рис. 1. Спектры поглощения БТС и его комплексного соединения с Nd(III); pH = 8,05;
 $C^{\text{исх}}_{\text{БТС}} = C^{\text{исх}}_{\text{Nd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,5$ см; СФ-2000

Комплексное соединение Nd(III) с БТС образуется мгновенно; через 40 минут оптическая плотность незначительно уменьшается. Оптимальное количество буферного раствора при pH = 8,05 составляет 3,0 мл (табл. 1).

Методом насыщения (рис. 2) исследовано влияние количества БТС на реакцию комплексообразования. Оптимальное количество реагента, необходимое для полного связывания ионов Nd(III), составляет 10,00 мл.

Таблица 1

Влияние количества буферного раствора на реакцию комплексообразования Nd(III) с БТС

$V_{\text{б.р.}}$, мл	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
A	0,009	0,027	0,078	0,086	0,055	0,036

Методами насыщения и изомолярных серий изучены молярные соотношения [БТС]:[Nd(III)] (рис. 2-4). В результате комплексообразования образуются комплексы с молярными соотношениями: 1:1, 1:2 и 1:4.

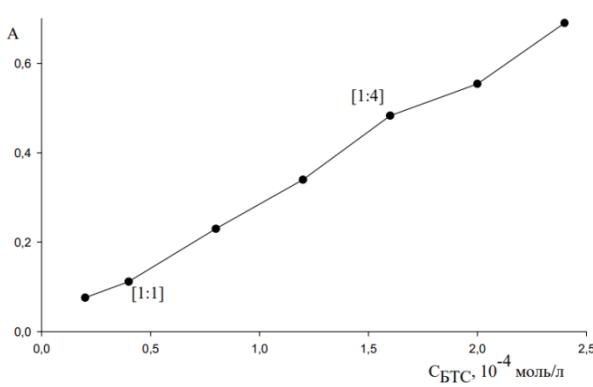


Рис. 2. Влияние количества реагента на комплексообразование БТС с ионами Nd(III);
 $C^{\text{исх}}_{\text{БТС}} = C^{\text{исх}}_{\text{Nd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см;
ЮНИКО-1201

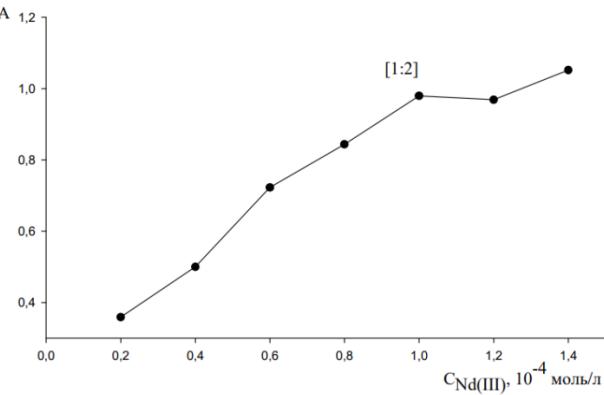


Рис. 3. Влияние количества ионов Nd(III) на комплексообразование БТС;
 $C^{\text{исх}}_{\text{БТС}} = C^{\text{исх}}_{\text{Nd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см;
ЮНИКО-1201

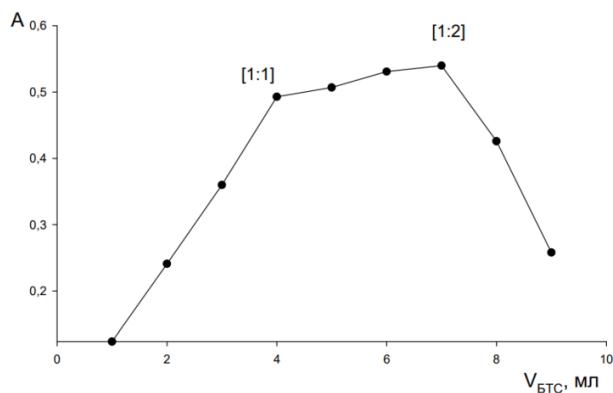


Рис. 4. Метод изомолярных серий;
 $C^{\text{исх}}_{\text{БТС}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{\text{исх}}_{\text{Nd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $l = 1,0$ см; ЮНИКО-1201

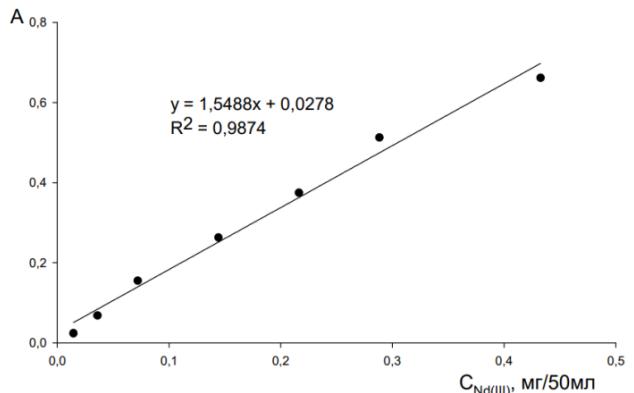


Рис. 5. Градуировочный график для определения ионов Nd(III) с БТС;
 $C^{\text{исх}}_{\text{БТС}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $C^{\text{исх}}_{\text{Nd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см;
ЮНИКО-1201

По кривой насыщения рассчитан истинный молярный коэффициент светопоглощения, который составил $\varepsilon = 1,38 \cdot 10^4$ [3].

Одним из условий оптимизации спектрофотометрических измерений является изучение порядка слияния растворов. В системе Nd(III) – БТС установлен следующий порядок слияния: к определенному количеству раствора нитрата Nd(III) ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) добавляли оптимальные количества буферного раствора и БТС.

В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения ионов Nd(III) с БТС. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,01442 до 0,4327 мг/50 мл (рис. 5).

Сходимость и правильность результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введенено-найдено» (табл. 2). Удовлетворительная относительная ошибка говорят о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов Nd(III).

Таблица 2

Оценка правильности и сходимости результатов измерений (n=4, P=0,95)

Введено, Nd(III), мг/50 мл	Найдено Nd(III), мг/50 мл	S	Относительная ошибка, %
0,1803	0,1735±0,0248	0,0156	3,77

Методом разбавления Бабко установлена условная константа устойчивости комплекса Nd(III) с БТС – $\beta_{MRn.} = 1,34 \cdot 10^4$.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Редкоземельные металлы: прошлое и настоящее. Материалы I международной научно-практической конференции «Высокие интеллектуальные технологии в науке и образовании» Санкт-Петербург. 2017. С. 18-20.
2. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь. 2023. 188 с.
3. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 432 с.

Об авторах

Абанина Екатерина Владимировна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ekaterinakasatkina0512@gmail.com

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

About the authors

Abanina Ekaterina V., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ekaterinakasatkina0512@gmail.com

Elchishcheva Yulia B., Cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ И ДЕПРОТОНИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА РЕАКЦИЮ АЛКИЛИРОВАНИЯ 6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИНА ФЕНАЦИЛБРОМИДОМ

Архипцев И.С., Мельниченко В.Э.

Курский государственный университет, Курск, Россия

Исследовано влияние различных депротонирующих агентов (карбонатов щелочных металлов) и растворителей на синтез 2-(6Н-индоло[2,3-в]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-она. Проведён хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов реакции. Выявлена зависимость содержания основного продукта от варьируемых параметров.

Ключевые слова: алкилирование, фенацилбромид, растворители, полярность.

STUDY OF THE EFFECT OF SOLVENT AND DEPROTONATING AGENT ON THE ALKYLATION REACTION OF 6Н-ИНДОЛО[2,3-В]ХИНОКСАЛИН С ФЕНАЦИЛБРОМИДОМ

Arkhiptsev I.S., Melnichenko V.E.

Kursk State University, Kursk, Russia

The effect of various deprotonating agents (alkali metal carbonates) and solvents on the synthesis of 2-(6H-indolo[2,3-b]quinoxalin-6-yl)-1-phenylethan-1-one was studied. Chromatography-mass-spectrometric analysis of the reaction products was carried out. The dependence of the content of the main product on variable parameters was revealed.

Keywords: alkylation, phenacyl bromide, solvents, polarity.

Производные 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина в настоящее время активно исследуются с целью создания на их основе разнообразных средств, предназначенных для борьбы с патогенными микроорганизмами [1]. Реакция алкилирования 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина фенацилбромидом (рис.) и его производными, а также последующие химические превращения продукта этой реакции, позволяют получить новый ряд биологически активных соединений. Кроме того, в рамках снижения материальных и временных затрат на синтез актуальной является проблема оптимизации условий реакции, обеспечивающих максимальный выход целевого продукта.

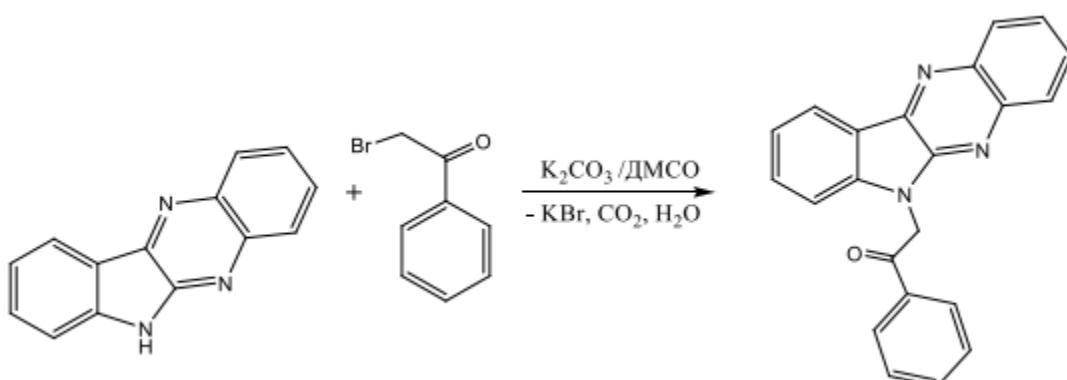


Рис. Реакция алкилирования 6Н-индоло[2,3-в]хиноксалина фенацилбромидом

Целью работы стало изучение влияние различных депротонирующих агентов и растворителей на содержание целевого компонента в техническом продукте реакции алкилирования 6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалина фенацилбромидом.

Для начала синтезировали исходный 6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалин конденсацией изатина с орто-фенилендиамином в среде ледяной уксусной кислоты [2]. Продукт осаждали, отфильтровывали, промывали и далее очищали перекристаллизацией из диметилформамида. Структура полученного соединения была подтверждена методами инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии.

Синтез 2-(6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтан-1-она относится к реакциям нуклеофильного замещения при sp^3 -гибридизованном атоме углерода. В качестве депротонирующего агента для активации атома азота индольного фрагмента молекулы индолхиноксалина и связывания, образующегося в ходе реакции бромоводорода в стандартной методике используется карбонат калия [3]. Нами было предложено провести реакцию в присутствии некоторых других оснований, а именно, карбонатов лития, натрия, цезия и гидрокарбонатов натрия и калия. Реакция проходит в среде полярного аprotонного растворителя, в стандартной методике использовался диметилсульфоксид. В дальнейшем для изучения влияния среды на протекание реакции были также опробованы другие растворители, а именно диоксан, диметилформамид, ацетонитрил, при неизменном основании (карбонат калия).

Для проведения синтеза к смеси 6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалина массой 1,0 г (0,0046 моль) и основания, взятого в двукратном эквивалентном избытке, приливают 20 мл растворителя, при перемешивании нагревают смесь до 80°C и выдерживают при данной температуре 30 мин. Затем вводят фенацилбромид массой 0,9 г (0,0046 моль) и продолжают нагрев в течение 120 мин в температурном интервале 77-83°C. По окончании продукты выливают в воду, отфильтровывают, высушивают, анализируют методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией.

В результате исследования выявлена зависимость содержания целевого продукта от используемого депротонирующего агента и растворителя (табл. 1, 2).

Таблица 1

Влияние депротонирующего агента на содержание целевого продукта реакции

№	Депротонирующий агент	Содержание кетона, %
1	K_2CO_3	74,8
2	$KHCO_3$	47,2
3	Na_2CO_3	48,6
4	$NaHCO_3$	45,9
5	Li_2CO_3	31,1
6	Cs_2CO_3	61,7

Как можно увидеть, содержание увеличивается в ряду Li_2CO_3 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$, Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 , K_2CO_3 . Предположительно это связано с увеличением растворимости оснований в диметилсульфоксиде, что в свою очередь может быть обусловлено увеличением полярности связи с ростом радиуса атома металла.

Влияние растворителей обусловлено их различной сольватирующей способности. Так как полярность не определяется каким-либо однозначным количественным параметром, было выбрано несколько физических и эмпирических величин для изучения рассматриваемой зависимости, а именно дипольный момент (μ), диэлектрическая проницаемость (ϵ), донорное (д.ч.) и акцепторное число (а.ч.), величина Димрота-Райхардта (E_T). Из представленной информации видна прямая зависимость между дипольным моментом и акцепторным числом несмотря на то, что эти величины абсолютно разные по своей сути.

Таблица 2

Влияние растворителя на содержание целевого продукта реакции

№	Растворитель	Параметр					Содержание кетона, %
		ϵ	$\mu, \text{Д}$	д. ч.	А. ч.	Е _Т	
1	Диоксан	2,2	0,40	14,8	10,8	0,164	23,3
2	ДМФА	36,7	3,82	26,6	16,0	0,404	43,4
3	Ацетонитрил	36,0	3,92	14,1	18,9	0,460	44,2
4	ДМСО	46,0	3,96	29,8	19,3	0,444	54,9

Увеличение содержания кетона при его повышении можно объяснить положительным влиянием сольватации не поделённых электронных пар кислорода карбонильной группы в переходном состоянии и бромид-иона как уходящей группы. Зависимость содержания кетона от диэлектрической проницаемости и величины Димрота-Райхардта, несмотря на общую тенденцию к увеличению содержания при повышении отмеченных параметров, неоднозначна. При рассмотрении влияния донорного числа растворителя на содержание целевого компонента чёткой корреляции не наблюдается.

Таким образом, исследовано влияние различных растворителей и карбонатов щелочных металлов на реакцию алкилирования 6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалина фенацилбромидом. Наибольший выход целевого продукта обеспечивает использование ДМСО в качестве растворителя и карбоната калия в качестве депротонирующего агента.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Hari Narayana Moorthy H.N., Karthikeyan C., Trivedi P. Design, synthesis, cytotoxic evaluation, and QSAR study of some 6H-indolo[2,3-*b*]quinoxaline derivatives // Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. 2010. Vol. 25. P. 394–405.
2. Алкилзамещенные индолхиноксалины : пат. 2369609 Рос. Федерация № 2007101497/04; заявл. 18.05.2005; опубл. 10.10.2009, Бюл. № 28. 22 с.
3. Кудрявцева Т.Н., Сысоев П.И., Кометиани И.Б., Рида Р.С.А., Климова Л.Г. Синтез 2-(6Н-индоло[2,3-В]-хиноксалин-6-ил)-1-фенилэтанона и особенности его взаимодействия с некоторыми азотистыми основаниями // Электронный научный журнал Курского государственного университета. 2017. № 3(19). URL: https://api-mag.kursksu.ru/api/v1/get_pdf/1078 (дата обращения: 16.02.2024).

Об авторах

Архипцев Илья Сергеевич, магистрант, Курский государственный университет, 305000, Россия, г. Курск, ул. Радищева, д. 33, i.arkhiptsev@gmail.com

Мельниченко Василий Эрикович, ассистент кафедры химии, младший научный сотрудник НИЛ органического синтеза, Курский государственный университет, 305000, Россия, г. Курск, ул. Радищева, д. 33, jek-vasya@outlook.com

About the authors

Arkhiptsev Ilya S., Master's student, Kursk State University, 305000, Russia, Kursk, Radishcheva St., 33, i.arkhiptsev@gmail.com

Melnichenko Vasily E., Assistant of the Department of Chemistry, Junior Researcher of the Research Laboratory of Organic Synthesis, Kursk State University, 305000, Russia, Kursk, Radishcheva St., 33, jek-vasya@outlook.com

ПРИМЕНЕНИЕ СЮЖЕТНО-РОЛЕВЫХ ИГР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОЙ ЛАБОРАТОРИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ШКОЛЬНОГО КУРСА ХИМИИ

Баженова Р.Р.¹, Шарыпова Н.В.²

¹МКОУ ХМР СОШ п. Красноленинский, п. Красноленинский, Ханты-Мансийский район, Россия

²Шадринский государственный педагогический университет, г. Шадринск, Россия

В данной статье рассматривается применение сюжетно-ролевых игр с использованием цифровой лаборатории при изучении школьного курса химии. Их применение повышает мотивацию учащихся, улучшает понимание и усвоение материала и формирует интерес к предмету. Данная работа подчеркивает значимость применения инновационных средств обучения в школьном курсе химии и предлагает внедрение сюжетно-ролевых игр с использованием цифровой лаборатории в образовательный процесс.

Ключевые слова: сюжетно-ролевая игра, цифровая лаборатория, федеральная рабочая программа, школьный курс химии, химическое образование.

THE USE OF STORY-BASED ROLE-PLAYING GAMES USING A DIGITAL LABORATORY WHEN STUDYING A SCHOOL CHEMISTRY COURSE

Bazhenova R.R.¹, Sharypova N.V.²

¹МКОУ КХМР secondary school settlement Krasnoleninsky, Krasnoleninsky settlement, Khanty-Mansiysk region, Russia

²Shadrinsk State Pedagogical University, Shadrinsk, Russia

This article examines the use of story-based role-playing games using a digital laboratory when studying a school chemistry course. Their use increases the motivation of students, improves understanding and assimilation of the material and generates interest in the subject. This work highlights the importance of using innovative teaching tools in the school chemistry course and suggests the introduction of story-based role-playing games using a digital laboratory in the educational process.

Keywords: story-role-playing game, digital laboratory, federal work program, school chemistry course, chemistry education.

В современном образовательном пространстве последние годы наблюдается процесс развития технологий, который обуславливает внедрение новых средств обучения. Интерактивные доски, онлайн-платформы, цифровые и виртуальные лаборатории, искусственный интеллект – все это активно входит в практику образовательных учреждений. И это безусловно эффективные и привлекательные средства обучения для молодого поколения. Они имеют положительный потенциал, открывая новые горизонты для индивидуализации обучения и развития цифровой грамотности.

Однако, на фоне этого появляется другая тенденция – незаслуженное забвение проверенных временем средств обучения, которые на протяжении многих лет доказывали свою эффективность на практике и способствовали формированию глубоких и прочных знаний.

А.В. Хугорской считает, что средства обучения – это обязательный элемент оснащения образовательного процесса, составляющий вместе с содержанием образования его информационно-предметную среду (см. табл. 1).

Таблица 1

Классификация средств обучения по А.В. Хугорскому «Современная дидактика» [1]

Виды средств обучения	Примеры
Материальные средства обучения	игры, учебные пособия, печатные материалы (плакаты), коллекции образцов
Электронные средства обучения	цифровая лаборатория, онлайн-платформы, электронные книги, аудио- и видеофайлы
Технические средства обучения	интерактивные доски, проектор, программное обеспечение

Продолжая рассуждать о поиске баланса между инновациями и традициями в образовании, стоит отметить, что комплексный подход, сочетающий в себе достоинства классических и современных методов обучения, представляется наиболее перспективным направлением развития.

Сюжетно-ролевая игра – это средство обучения, которое позволяет обучающимся погрузиться в смоделированную реальность, принимать решения и брать за них ответственность, научиться работать в коллективе и уметь слушать других участников игры. Сюжетно-ролевая игра формирует качества, которые трудно сформировать при пассивном усвоении и закреплении материала.

В свою очередь, цифровая лаборатория – это средство обучения, которое представляет собой набор оборудования для выполнения экспериментов и исследований. Она предоставляет возможность для более точного сбора и анализа данных, что расширяет возможности традиционного лабораторного практикума.

Интеграция данных средств обучения позволяет создать образовательную среду, в которой ученики не просто получают знания, но и активно применяют их на практике, решая проблемные задачи.

Существует несколько этапов разработки и проведения сюжетно-ролевой игры [2]:

1. Подготовительный этап включает в себя выбор темы для игры, разработка сюжета и персонажей, распределение ролей, подготовка реквизита и теоретического материала для игры.

2. Основной этап заключается в самой игре. Самое важное на этом этапе – соблюдать правила и сюжет игры, чтобы добиться желаемого результата.

3. Заключительный этап – это завершение игры и рефлексия, где каждый участник сможет получить обратную связь и высказать свое мнение.

Сюжетно-ролевая игра имеет свое место в программе, если придуман сюжет и персонажи, у которых определена роль.

Для определения места применения датчиков цифровой лаборатории во время

практических и лабораторных работ нами была проанализирована Федеральная рабочая программа (базовая) по химии 10-11 классов (см. табл. 2) [3].

По результатам анализа Федеральной рабочей программы (базовой) по химии 10-11 классов [4] можно сделать вывод о том, что количество практических и лабораторных работ ограничено. Однако существует потенциал для включения цифровых лабораторий в образовательный процесс.

Таблица 2

**Анализ Федеральной рабочей программы по предмету «Химия» базового уровня
10-11 классы на предмет использования цифровой лаборатории**

Класс	Раздел программы	Темы учебного предмета	Лабораторные и практические работы	Название используемого датчика
10	Кислородсодержащие органические соединения	Углеводы	Свойства раствора уксусной кислоты	Датчик температуры
	Азотсодержащие органические соединения	Амины. Аминокислоты. Белки	Денатурация белков при нагревании	pH датчик, датчик температуры
11	Теоретические основы химии	Химические реакции	Определение среды растворов веществ с помощью универсального индикатора	pH датчик
			Влияние различных факторов на скорость химической реакции	pH датчик, датчик температуры, датчик электропроводности
	Неорганическая химия	Металлы	Взаимодействие гидроксида алюминия с растворами кислот и щелочей	pH датчик
		Неметаллы	Взаимодействие меди с азотной кислотой различной концентрации	Датчик оптической плотности

Программа десятого класса заключается в изучении химии органических соединений. В 10 классе возможно использование датчика температуры при изучении раздела «Кислородсодержащие органические соединения», pH датчика и датчика температуры при

изучении раздела «Азотосодержащие органические соединения» во время лабораторных и практических работ.

«Денатурация белков при нагревании» это ряд демонстрационных опытов, которые направлены на определение факторов, влияющих на денатурацию белка, или качественные реакции на белки.

Для разработки сюжетно-ролевой игры с использованием цифровой лаборатории была взята лабораторная работа «Факторы, влияющие на денатурацию белка». Сюжет игры закручивается в крупной пищевой компании «Белковый рай», у которой возникли проблемы с качеством выпускаемой продукции, а именно разрушается структура белка под влиянием определенных факторов. Совет директоров собрал группу экспертов для выяснения химических и физических факторов, которые могли бы повлиять на изменение структуры белка. Группа экспертов состоит из трех человек: инженера-химика, лаборанта и химика-аналитика (см. табл. 3).

Таблица 3

Роли сюжетно-ролевой игры с использованием датчиков цифровой лаборатории для обучающихся 10 класса на тему «Факторы, влияющие на денатурацию белка»

Роль	Характеристика
Директор пищевой компании	Учитель химии
Инженер-химик	Осуществляет контроль химических производств и оборудования для производства. Во время игры осуществляет подготовку датчиков цифровой лаборатории. В начале игры выдается журнал с описаниями реакций, которые необходимо провести и поле для записи результатов реакции.
Лаборант	Выполняет реакции под указанием инженера-химика и сообщает результат проведения реакции.
Химик-аналитик	Отвечает за анализ измерений, проводимых при помощи датчиков цифровых лабораторий, и также сообщает результаты инженеру-химику.

Во время проведения игры используется два датчика: pH и температуры. Датчик температуры используется при изучении влияния физических факторов на денатурацию белка и заключается в определении примерной температуры, при которой происходит процесс изменения структуры. pH датчик используется при изучении влияния химических свойств на изменение структуры белка. Обучающиеся измеряют среду вещества (вещества не подписаны, находятся в пробирках), с которым будет происходить взаимодействие белка, и выясняют их влияние на изменение структуры белка.

На заключительном этапе, обучающиеся презентуют результаты проведения эксперимента директору пищевой компании «Белковый рай» и делают выводы о том, какие физические и химические факторы могли повлиять на денатурацию белка, а впоследствии на качество продукции.

Интеграция игрового подхода с возможностями современной цифровой лаборатории позволила создать увлекательную и познавательную образовательную среду, значительно

повысив интерес обучающихся к изучению химии. При проведении реакций обучающиеся смогли применить теоретические знания, полученные на уроке, и увидеть, как происходит данный процесс.

Таким образом, разработка сюжетно-ролевой игры с использованием цифровой лаборатории является эффективным средством обучения, способствующим повышению качества образования и развитию ключевых компетенций учащихся 10 класса. Полученные результаты подтверждают целесообразность дальнейшего использования и совершенствования данного подхода в образовательном процессе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Хуторской А.В. Современная дидактика: учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. / А.В. Хуторской. – Москва: Высш. шк. – 2007. – С. 639.
2. Кузьмина Т.А. Сюжетно-ролевая игра (компоненты игры, особенности, виды сюжетов, этапы формирования) / Т.А. Кузьмина. – Текст: электронный // Prodlenka: образовательный портал. – 2018. – URL: <https://www.prodlenka.org/metodicheskie-razrabotki/337302-sjuzhetno-rolevaja-igra-komponenty-igry-osobe> (дата обращения 6.05.2025).
3. Соловьева, А. Л. Применение цифровой лаборатории по химии при изучении термодинамики химических реакций / А. Л. Соловьева, Н. В. Шарыпова, Я. А. Батенева // Учёные записки Шадринского государственного педагогического университета. – 2023. – №2(2). – С. 212-216.
4. Федеральная рабочая программа основного общего образования «Предмет: химия 10-11 классов базового уровня» // Институт стратегии и развития образования Федеральное государственное научное учреждение. – 2023. – URL: https://edsoo.ru/wp-content/uploads/2023/08/22_ФРП-Химия_8-9-классы_база.pdf (дата обращения 4.03.2025).

Об авторах

Баженова Розалина Руслановна, учитель химии и биологии, МКОУ ХМР «СОШ п. Красноленинский», 628546, Россия, п. Красноленинский, ул. Школьная, 8, nazrozalina@yandex.ru

Шарыпова Надежда Владимировна, к.б.н., доцент, Шадринский государственный педагогический университет, 641870, Россия, г. Шадринск, ул. Карла Либкнехта, 3, sharnadvla@yandex.ru

About the authors

Bazhenova Rozalina R., teacher of chemistry and biology, MKOU KHMR "Secondary school settlement Krasnoleninsky", 628546, Russia, Krasnoleninsky settlement, Shkolnaya str., 8, nazrozalina@yandex.ru

Sharypova Nadezhda V., Candidate of Biological Sciences, Associate Professor, Shadrinsk State Pedagogical University, 641870, Russia, Shadrinsk, Karl Liebknecht str., 3, sharnadvla@yandex.ru

ФУНГИСТАТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

Бражкина Д.С., Баландина С.Ю., Лисовенко Н.Ю.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия

Работа посвящена исследованию фунгистатических и фитотоксических свойств новых композиций калиевых солей в отношении зерновых культур класса двудольных. Представлены результаты лабораторных экспериментов, демонстрирующие эффективность данных композиций в подавлении роста фитопатогенных микроорганизмов и их влияние на фитоэффект роста растений. На основании комплексного анализа полученных данных проводится оценка перспектив внедрения данных композиций в сельскохозяйственное производство.

Ключевые слова: калиевые соли, фунгистатическая активность, фитотоксичность, защита растений.

FUNGISTATIC ACTIVITY AND ASSESSMENT OF PHYTOTOXIC EFFECT OF NEW COMPOSITIONS OF POTASSIUM SALTS

Brazhkina D.S., Balandina S.Y., Lisovenko N.Y.

Perm State University, Perm, Russia

The work is devoted to the study of the fungistatic and phototoxic properties of new compositions of potassium salts in relation to dicotyledonous class crops. The results of laboratory experiments demonstrating the effectiveness of these compositions in suppressing the growth of hytopathogenic microorganisms and their effect on the phytoeffect of plant growth are presented. Based on a comprehensive analysis of the data obtained, the prospects for the introduction of these compositions into agricultural production are assessed.

Keywords: potassium salts, fungistatic activity, phytotoxicity, plant protection.

В последние десятилетия наблюдается рост устойчивости фитопатогенных микроорганизмов к традиционным фунгицидам, что снижает эффективность защиты сельскохозяйственных культур. В связи с этим разработка новых фунгистатических препаратов с высокой биологической активностью и минимальным негативным воздействием на растения и окружающую среду представляет собой важную задачу. Разработанные калиевые соли являются перспективными соединениями благодаря их широкому спектру биологической активности, доступности и относительной экологической безопасности [1]. В работе изучены фунгистатические свойства (способность подавлять развитие патогенных грибов) и фитотоксичность (влияние на прорастание семян) новых калиевых композиций.

Цель исследования – оценка их потенциала как средств защиты растений, сочетающих подавление патогенов со стимуляцией роста сельскохозяйственных культур. Полученные данные могут расширить количество экологичных фунгицидов и оптимизировать их применение в агропромышленном комплексе. Одной из важных задач в лабораторных исследованиях является максимальное приближение контролируемых условий лабораторных экспериментов к характерным условиям для естественных мест прорастания определенного вида зерна.

Модельные эксперименты проводились в лабораторных условиях. В качестве пробы семян двудольных растений были взяты семена овса «Кировский Z». Перед началом эксперимента необходимо определиться с начальной концентрацией, которая в последующем будет подвергаться разведению. Для оценки фунгистатической активности калиевых солей дикетонов использовали общепринятый метод двукратных серийных разведений в жидкой питательной среде, адаптированный для микромасштабного формата. Данный метод был выбран в связи с его высокой и точной воспроизводимостью. Благодаря этому методу возможно одновременно тестировать множество образцов, что подходит под данный эксперимент. Противогрибковые свойства 0,3% калиевых солей дикетонов изучали на 4-х микромицетах – *Aspergillus spp.*, *Alternaria spp.*, *Fusarium spp.* и *Helminthosporium spp.*, выделенные из семян овса. Суспензию из плесневых грибов готовили в физиологическом растворе из 14-ти суточной агаровой культуры по оптическому стандарту мутности (ОСО), на 5 МЕ с использованием денситометра. После чего рабочий инокулят разводили 1:20 в питательной среде «Сабуро» и вносили в каждую лунку планшета по 150 мкл. В лунках стерильного 96 луночного плоскодонного микропланшета формировали два параллельных ряда двукратных серийных разведений тестируемых композиций в бульоне «Сабуро», с градиентом концентрации солей от 0,3% до 0,01%. В каждой лунке содержалось 150 мкл определенной концентрации испытуемой композиции и 150 мкл инокулята выделенной грибковой культуры. В последних рядах содержалась питательная среда и культура в равных объемах (контроль). Микропланшеты инкубировали в термостате спектрофотометра Epoch и измеряли оптическую плотность культуральной жидкости при длине волны 540 нм через 24 часа инкубации [2].

Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения «Gen 5» спектрофотометра. Минимальную ингибирующую концентрацию определяли как наименьшую дозу соединения, при которой наблюдали полное ингибирование роста и отсутствие визуальных признаков мицелиальной колонизации. Последняя лунка ряда с задержкой роста и показателями оптической плотности, равной оптической плотности контрольной лунки соответствует минимальной подавляющей концентрацией соединения. Полученные экспериментальные данные показаны в таблице 1.

Из полученных результатов следует, что растворы калиевых солей дикетонов проявляют выраженное фунгистатическое действие в отношении исследуемых культур грибов, эффективно подавляя их рост и развитие в диапазоне концентраций 0,03 – 0,075%. Данные соединение демонстрируют перспективность для дальнейшего изучения в качестве потенциальных фунгистатических препаратов, что может быть полезно в разработке новых противогрибковых препаратов или средств защиты растений от различных заболеваний.

Таблица 1

Оценка новых композиций, обладающих фунгистатическим действием

№	Шифр	Структурная формула исследуемого соединения	Наименование микроорганизмов в концентрации мкг/мл			
			<i>Aspergillus</i> <i>spp.</i>	<i>Alternaria</i> <i>spp.</i>	<i>Helminthosporium</i> <i>spp.</i>	<i>Fusarium</i> <i>spp.</i>
			МФК-%			
1	Лис-85		0,037	0,075	0,037	0,075
2	Лис-86		0,037	0,075	0,075	0,075
3	Лис-87		0,037	0,075	0,075	0,075
4	Лис-88		0,037	0,075	0,075	0,075
5	Лис-89		0,037	0,075	0,037	0,075
6	Лис-109		0,037	0,075	0,075	0,075
7	Лис-24		0,075	0,037	0,075	0,075
8	Контроль	H ₂ O	+	+	+	+

Примечание: *МФК-минимальная фунгистатическая концентрация; «+» – рост культур в исследованных концентрациях.

Помимо изучения фунгистатической активности исследуемых соединений, важным аспектом при разработке новых композиций является определение их фитотоксичности, поскольку данный параметр напрямую влияет на возможность практического применения препаратов в сельском хозяйстве и защите растений.

Оценка фитотоксичности проводилась в лабораторных условиях. Для обеспечения стерильности в каждую предварительно обработанную спиртовой салфеткой чашку Петри, покрытую слоем фильтровальной бумаги, с помощью пинцета помещали по 20 отобранных семян овса, для которых экспериментально обоснована значимость, как индикатора токсичности и опасности различных химических загрязнений почвы. За тест-функцию принималась длина корней проростков семян овса, фиксируемая в контрольных и опытных пробах через 7 суток от начала воздействия. Критерием токсического действия являлась величина эффекта торможения роста корней растений [3].

Затем в опытные чашки Петри с помощью пипетки вносили по 5мл испытуемых растворов калиевых солей дикетонов в оптимальной, по проведенной оценке, фунгистатического действия, концентрации равной 0,03%. В контрольные чашки Петри вносили дистиллированную воду. Помещали в термостат при температуре 23°C на 7 суток для определения всхожести семян [4]. Фитоэффект прорастания семян в лабораторных условиях показан в таблице 2.

Таблица 2
Оценка фитоэффекта через 7 суток

Название композиции	Контроль (H ₂ O)	Лис-85	Лис-86	Лис-87	Лис-88	Лис-89	Лис-109	Лис-24
Длина корня, % от контрольного варианта	100%	100%	100%	95%	90%	95%	84%	90%

Из результатов эксперимента видно, что композиции в концентрации 0,03% не ингибирует энергию прорастания семян по сравнению сопоставимо с контролем с контролем. Зависимость таблицы 2 можно увидеть на графике (рис.).

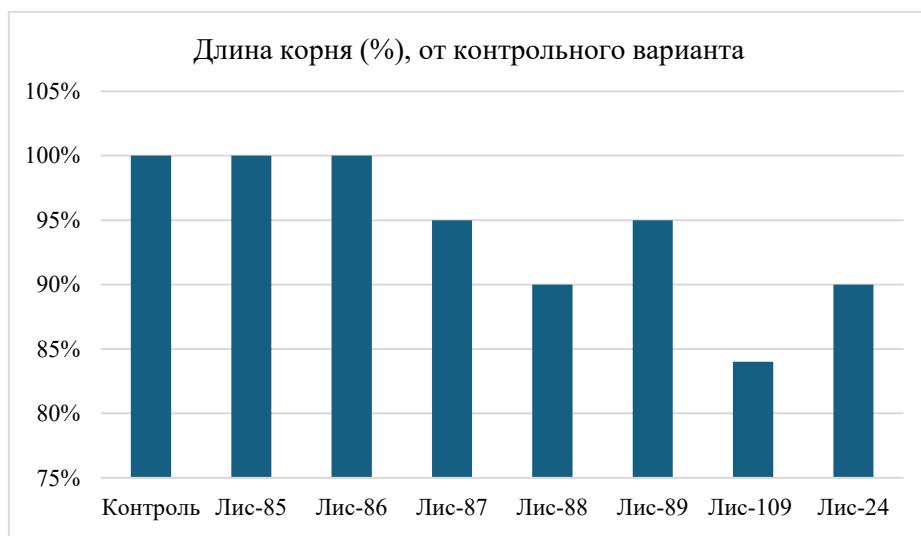


Рис. Оценка фитоэффекта композиций в концентрации 0,03%

Согласно методическим рекомендациям по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве, действующей может быть признана такая концентрация вещества, которая вызвала торможение развития корней проростков не менее чем на 20 % относительно контроля [5].

Проведенные исследования показали, что все изученные композиции калиевых солей оказывают слабое ингибирующее действие на рост корней, подавляя их развитие менее чем на 20%. Такой низкий уровень ингибирования может быть связан с особенностями химической структуры данных соединений и их концентрацией. Поскольку ингибирующий эффект не превышает 20%, можно сделать вывод, что эти композиции не оказывают угнетающего влияния на корневую систему, что может быть полезным в агрохимических и биотехнологических применениях, где требуется минимальное воздействие на рост растений.

Кроме того, исследуемые калиевые соли проявляют фунгистатическую активность, что указывает на их способность подавлять развитие грибковых микроорганизмов. Сочетание слабого ингибирующего действия на корни и противогрибкового эффекта делает данные композиции перспективными для разработки препаратов двойного назначения – например, в качестве мягких регуляторов роста растений с дополнительной защитой от патогенных грибов.

Таким образом, несмотря на незначительный фитоэффект, калиевые соли представляют интерес благодаря их фунгистатическим свойствам, что открывает возможности для их дальнейшего изучения и практического применения в сельском хозяйстве и биотехнологии.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Калиевые соли и их влияние на биологические системы / В. Г. Сидоров [и др.]. - Санкт-Петербург: Химиздат, 2018. - 256 с.
2. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / под редакцией А. Н. Миронова. - Москва: Медицина, 2005. - 832 с.
3. ГОСТ 33777-2016. Вещества поверхностно-активные. Метод определения фитотоксичности на семенах высших растений. - Введ. 2017-07-01. - Москва: Стандартинформ, 2016. - 12 с. - Текст: электронный
4. Бражкина Д.С., Айтакова О.С, Баландина С.Ю. Изучение фитотоксического действия новых композиций для обработки семян сельскохозяйственных культур // Современные аспекты химии. 2023. №10. С. 13-17.
5. Методические рекомендации МР 2.1.2297-07. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. - Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 12.02.2007. - Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2007. - 24 с.

Об авторах

Бражкина Дарья Сергеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, Brazhkina.D.S@yandex.ru

Баландина Светлана Юрьевна, заведующий лабораторией «Бактерицид», Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, bactericid@yandex.ru

Лисовенко Наталья Юрьевна, заведующий кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, Пермь, ул. Букирева, 15, lisovn@mail.ru

About the authors

Brazhkina Daria S., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, Brazhkina.D.S@yandex.ru

Balandina Svetlana Y., Head of the laboratory «Bactericide», Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, bactericid@yandex.ru

Lisovenko Natalya Y., Head of the Department of Biochemistry and Medical Biotechnology, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, lisovn@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЛИЧЕСТВА СОРБЕНТА НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Булкин С.А.

Академия гражданской защиты МЧС России, Химки, Россия

Разнообразные варианты развития ситуации с разливом химических соединений включают в себя различные факторы. Существующие методические рекомендации способов ликвидации разлива не учитывают эффективность применения сыпучего материала, а при его использовании ограничиваются предложенным отношением. Включение таких параметров как порометрические характеристики и степень извлечения соединений позволят наиболее рационально использовать выбранным сыпучий материал в качестве сорбента при проведении ликвидации.

Ключевые слова: токсичные вещества, ликвидация разлива, сорбция.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE AMOUNT OF SORBENT ON THE DEGREE OF EXTRACTION OF TOXIC SUBSTANCES

Bulkin S.A.

The Civil Defence Academy of EMERCOM of Russia, Khimki, Russia

The various scenarios for the development of the chemical spill situation include various factors. The existing methodological recommendations for spill response methods do not consider the effectiveness of the use of bulk material but are limited to the proposed ratio when using it. The inclusion of parameters such as parametric characteristics and the degree of extraction of compounds will allow the most efficient use of the selected bulk material as a sorbent during liquidation.

Keywords: toxic substances, spill response, sorption.

Наличие достаточного количества хранящихся химических соединений на промышленных объектах экономики может приводить к возникновению чрезвычайной ситуации с попаданием их в окружающую среду. Наиболее проблемным вопросом является подбор тех или иных способов ликвидации с целью снижения до минимально возможных значений концентраций вблизи источников химического заражения. Способы ликвидации разлива токсичных соединений зачастую зависят от агрегатного состояния вещества в зоне ликвидации. Например, газообразные соединения нейтрализуют постановкой завес, твердые соединения подвергаются сбору в емкости. Наибольшая проблематика наблюдается в выборе способа ликвидации жидких фаз. Жидкие среды имеют широкие диапазоны таких характеристик как: pH, текучесть, скорость испарения, температурные показатели. Наиболее часто в промышленности удобны в использовании химические соединения в виде растворов. В процессе ликвидации жидких фаз наиболее эффективным способом является засыпка сыпучими материалами [1, 2].

В методических рекомендациях указывается о необходимости использования отношения токсичного соединения к сыпучему материалу как 1:3-4. Однако, проводя математический расчет запасов необходимых сыпучих материалов, получают достаточно высокие значения.

Стоить отметить, данные взаимодействия различных пар сорбентов и субстрата получают экспериментально, что приводит к необходимости перебора большого числа таких пар. Но в таких исследованиях существуют некоторые вопросы. Во-первых, отсутствие четких границ контакта может быть устранимо проведением кинетического исследования изменения концентрации во времени. Во-вторых, полученные кинетические данные позволяют сравнивать разные сыпучие материалы к сродству субстрата, путем вычисления сорбционной емкости и степени извлечения. В-третьих, проведение исследований по изменению толщины слоя сыпучего сорбента позволит определить наиболее подходящую высоту, для максимальной работы всего сыпучего материала. В-четвертых, определение массы материала к засыпке в дополнение к толщине слоя позволит выявить наилучший вариант соотношения, с необходимостью связывания степени извлечения химического соединения.

В литературных источниках наиболее полно изложены исследования по сорбционному процессу веществ. При детальном изучении используемых в качестве материалов сыпучих сорбентов предпочтение отдается материалам природного и синтетического происхождения. Данный факт связан с теорией адсорбционного взаимодействия поверхности сорбента, его пористой структуры и химическим соединением.

Влияние толщины слоя сыпучего материала при сорбционном процессе оказывает сильное влияние на количество его в засыпке. Из методических рекомендаций следует, что толщина слоя засыпки должна быть не менее 15 см. Также в расчетах при определении площади свободного разлива толщина слоя жидкости принимается равной 5 см. Из этого следует вывод, что использование сорбента на 100% не является возможным, так как более 50% его толщины не используется. Это приводит к тому факту, что при удалении слоя отработанного сорбента и замены его на новый более 50% его массы можно было использовать повторно.

Влияние массы сорбента является значением степени извлечения вещества из водной фазы. Как правило, количество вещества, переходящего из водной фазы на сорбент, зависит от нескольких факторов, включая начальную концентрацию вещества, коэффициент распределения и соотношение двух фаз. В случае сорбции коэффициент распределения заменяется на сорбционную емкость данного сорбента. При использовании фиксированного объема растворителя увеличение начальной массы сорбента в водной фазе обычно приводит к снижению общего процентного содержания вещества. Это объясняется тем, что распределение вещества между двумя фазами осуществляется взаимодействием его с поверхностью сорбента и последующим переносом в объем пор.

Сорбция, как процесс поглощения вещества (субстрата) из жидкой или газообразной фазы твердым или жидким телом (сорбентом), играет важнейшую роль во множестве областей, от промышленной очистки воды и воздуха до хроматографии и катализа. Степень поглощения, определяемая как количество субстрата, поглощенного сорбентом, является ключевым параметром, определяющим эффективность процесса сорбции. На степень поглощения оказывает влияние множество факторов, включая природу субстрата и сорбента, условия окружающей среды (температура, давление, pH) и характеристики сорбента, такие как площадь поверхности, пористость и химический состав. В данной статье мы подробно рассмотрим влияние различных характеристик сорбентов на степень поглощения химических

соединений, а также проанализируем конкретные примеры из различных областей применения.

Математически доля извлеченного вещества может быть выражена следующим образом:

$$y = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где y – степень извлечения химического соединения, %, C_0 и C_e – концентрация вещества в начале опыта и через интервал времени после начала процесса сорбции, мг/л.

В литературных источниках приводится достаточно большое количество исследований влияния порометрических характеристик адсорбентов на сорбцию [3, 4]. Порометрические характеристики, которые включают распределение пор по размерам, площадь поверхности и объем пор, влияют на степень и скорость адсорбции. Распределение пор по размерам определяет доступность молекул адсорбата к местам адсорбции. Поры разных размеров могут вмещать молекулы адсорбата разного размера. Хотя небольшие микропоры могут быть более эффективными при адсорбции небольших молекул, более крупные макропоры лучше подходят для адсорбции объемных молекул. Наличие широкого диапазона размеров пор повышает сорбционную способность активированного угля. Площадь поверхности активированного угля напрямую связана с его адсорбционной способностью. Более высокая площадь поверхности обеспечивает больше активных центров адсорбции, что увеличивает сорбционную емкость. Активированные угли с большей площадью поверхности имеют более обширную сеть пор, что приводит к большей доступности молекул адсорбата. Количество пор внутри активированного угля, также известное как объем пор, влияет на количество адсорбата, которое может поместиться. Большой объем пор коррелирует с более высокой сорбционной способностью. Кроме того, больший объем пор обеспечивает более быстрый массоперенос и улучшенную диффузию молекул адсорбата в поры, повышая скорость сорбции. Порометрические характеристики активированного угля можно настроить с помощью различных методов активации, включая физическую активацию (например, активацию паром) и химическую активацию (например, с использованием гидроксида калия). Эти методы могут контролировать развитие пор определенного размера и площади поверхности для оптимизации эффективности сорбции для конкретных применений.

В качестве исходной информации для оценки значений необходимо использовать данные, характеризующие конкретный разлив (количество вещества либо тоннаж емкости и условия хранения и транспортировки), метеорологические условия и топографические особенности. Основными исходными данными в сценарии являются: природа химического вещества; количество токсичного вещества, его концентрация в жидкой фазе и токсичность; наличие запасов и порометрические характеристики сорбентов. Наличие данных по результатам тестирования сыпучих материалов позволит произвести выбор сорбента, отвечающего наиболее лучшему варианту поставленной задачи.

Степень поглощения химического соединения сорбентом зависит от множества факторов, связанных как с природой сорбата, так и с характеристиками сорбента. Площадь поверхности, пористость, химический состав поверхности и pH среды являются ключевыми параметрами, определяющими эффективность сорбции. Понимание влияния этих факторов позволяет разрабатывать и оптимизировать сорбенты для конкретных применений, таких как очистка воды и воздуха, хроматография и катализ. Дальнейшие исследования в области разработки новых сорбентов с улучшенными свойствами, будут способствовать развитию более эффективных и устойчивых технологий в различных областях науки и техники. Будущие направления исследований должны быть сосредоточены на разработке сорбентов с высокой

селективностью, регенеративной способностью и низкой стоимостью.

Таким образом, степень извлечения зависит от сложного взаимодействия этих факторов. Оптимизация каждого параметра, например, выбор подходящего объема фазы, многократная экстракция, регулирование pH и температуры, может значительно повысить эффективность экстракции вещества из водной фазы.

Также порометрические характеристики (распределение пор по размерам, площадь поверхности и объем пор) напрямую влияют на сорбционные способности активированного угля. Понимание и настройка этих характеристик может повысить эффективность активированного угля в качестве адсорбента различных загрязняющих веществ.

Список источников

1. РД 52.04.253-90 «Методика прогнозирования масштабов загрязнения АХОВ при авариях (разрушениях) на химически опасных объектах и транспорте». [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200007358> (дата обращения 24.04 2025 года).
2. Артёменко В.Ф., Артёменко Г.Ф. Технология проведения специальных работ по ликвидации последствий химически опасных аварий / Учебное пособие. 2004.
3. Кулайшин С.А. Влияние характеристик поверхности активированных углей на процесс адсорбции некоторых гербицидов (обзор) / С.А. Кулайшин, М.Д. Веденяпина, А.Ю. Курмышева // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 30-47.
4. Темердашев З.А. Исследование сорбционных свойств углеродных материалов при очистке вод от органических загрязнителей / З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, Т.Н. Мусарина // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 11. С. 42-46.

Об авторах

Булкин Сергей Александрович, старший преподаватель, Академия гражданской защиты МЧС России им. генерал-лейтенанта Д. И. Михайлика, 141435, Россия, Московская область, г. Химки, ул. Соколовская, стр. 1А, s.bulkin@agz.50.mchs.gov.ru

About the authors

Bulkin Sergey A., senior lecturer, The Civil Defence Academy of EMERCOM of Russia named after Lieutenant General D. I. Mikhailik, 141435, Russia, Moscow region, Khimki, Sokolovskaya st., 1A, s.bulkin@agz.50.mchs.gov.ru

ВЛИЯНИЕ КПАВ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ БРОМИДА НА РЕАКЦИЮ АРСЕНАЗО I С ИОНАМИ Er(III)

Бушмакина С.А., Ельчищева Ю.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована реакция комплексообразования арсеназо I (ArI) с ионами Er(III) в слабощелочной среде спектрофотометрическим методом в присутствии КПАВ цетилпиридиния бромида (ЦПБ). Установлено максимальное светопоглощение ArI и его комплекса с ионами Er(III) при оптимальном значении pH. Определены оптимальные условия комплексообразования: влияние количества буферного раствора; устойчивость комплексного соединения во времени; влияние количества ArI и ЦПБ. В оптимальных условиях построен градуировочный график. Изучено мешающее влияние посторонних ионов на реакцию комплексообразования Er(III) с ArI в присутствии ЦПБ.

Ключевые слова: комплексообразование, спектрофотометрическая реакция, трифенилметановые красители, арсеназо I, редкоземельные металлы, органические лиганды.

STUDY OF THE COMPLEXATION REACTION OF CHROMAZUROL S WITH IONS OF Fe(III) IN THE PRESENCE OF CETYL PYRIDINIUM BROMIDE

Bushmakina S.A., Elchishcheva Y.B.

Perm State University, Perm, Russia

The reaction of complex formation of arsenazo I (ArI) with Er(III) ions in a slightly alkaline medium was studied by spectrophotometric method in the presence of the cationic surfactant cetylpyridinium bromide (CPB). The maximum absorbance of ArI and its complex with Er(III) ions was established at the optimal pH value. The optimal conditions for complex formation were determined: the effect of the buffer solution volume, the stability of the complex over time, and the influence of the amounts of ArI and CPB. Under optimal conditions, a calibration curve was constructed. The interfering influence of foreign ions on the complexation reaction of Er(III) with ArI in the presence of CPB was studied.

Keywords: complexation, spectrophotometric reaction, triphenylmethane dyes, arsenazo I, rare earth metals, organic ligands.

Являясь непосредственно аналитическими реагентами, поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны выступать в роли достаточно универсальных «модификаторов» физико-химических свойств других веществ и прежде всего хромофорных полидентатных хелатообразующих реагентов. Установлено [1], что реагенты, содержащие кислотные группы, образуют с катионными ПАВ (КПАВ) ионные ассоциаты стехиометрического состава.

Если ассоциация происходит по группам, связанным с системой сопряженных связей реагента, наблюдаются преимущественно батохромные сдвиги в спектрах светопоглощения. В образовании ассоциатов наряду с электростатическими важную роль играют гидрофобные взаимодействия. В результате таких взаимодействий образуются гидрофобно-гидратированные ассоциаты высокой прочности, а изменение их спектров поглощения обусловлено сольватохромными эффектами. Гидрофобизация ионного ассоциата существенно влияет на кислотно-основные свойства донорно-акцепторных групп реагентов. Рациональное использование КПАВ в анализе связано с исследованием механизма взаимодействия в системах ион металла – реагент – ПАВ. Взаимодействие между катионами ПАВ и анионами хромофорных хелатообразующих органических реагентов изучено недостаточно, хотя оно может привести к существенному изменению комплексообразующих свойств последних.

Цель данной работы является изучение влияния КПАВ цетилпиридиния бромида на реакцию комплексообразования арсеназо I с ионами Er(III) для разработки более высокочувствительной и специфичной методики.

При проведении визуального скрининга спектрофотометрической реакции [2] для определения оптимального интервала pH комплексообразования ArI с Er(III) в присутствии ЦПБ выявлено – контрастность наблюдается в интервале от 5,0 до 10,0.

Для определения оптимальной длины волны, значения pH зарегистрированы спектры поглощения ArI и его комплексного соединения с Er(III) в присутствии ЦПБ в оптимальном интервале pH. При идентификации спектров установлено, что наибольшая контрастность и чувствительность спектрофотометрической реакции наблюдается при длине волны 577 нм и pH раствора 8,66. При введении ЦПБ контрастность спектрофотометрической реакции увеличивается до 100 нм по сравнению с двойной системой (70 нм). Наблюдается гиперхромный эффект по сравнению с реакцией ионов Er(III) с арсеназо I (двойная система). На основании полученных результатов исследования построена зависимость оптической плотности от pH равновесного раствора при длине волны 577 нм и pH раствора 8,66 (рис. 1). Оптимальный интервал pH комплексообразования – 7,0-9,0.

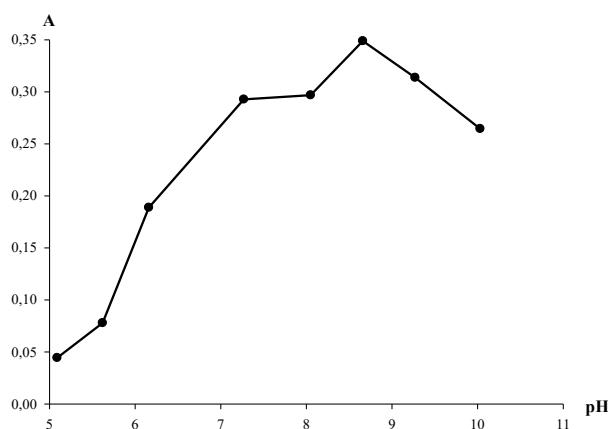


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от pH равновесного раствора;
 $C_{\text{ArI}} = C_{\text{Er(III)}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ЦПБ}} = 1,0$ г/л; $\lambda = 577$ нм; $l = 0,5$ см; СФ-2000

Комплекс образуется мгновенно, и оптическая плотность практически не меняется в течение 40 минут. По истечении времени оптическая плотность незначительно уменьшается. Полученные результаты исследования говорят о большей стабильности тройной системы по сравнению с двойной.

Методом насыщения изучено влияние количества ArI на реакцию комплексообразования в присутствии ЦПБ и установлено, что максимальное связывание ионов Er(III) наблюдается при соотношении $[Er(III)]:[ArI] = 1:1, 1:2$ и $1:3$ (рис. 2). Молярные соотношения также подтверждены методом изомолярных серий (рис. 3). В присутствии КПАВ наблюдается увеличение числа координированных лигандов по сравнению с двойной системой, где соотношения $[Er(III)]:[ArI] = 1:1$ [3].

В выбранных оптимальных условиях (λ_{\max} , $\tau_{\text{оптим.}}$, $pH_{\text{оптим.}}$, оптимальный объем реагента) построен градуировочный график (рис. 4). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 8,36 до 334,52 мкг/50 мл. Линейность градуировочной функции выполняется при меньших концентрациях по сравнению с двойной системой (50,0 – 435,0 мг/50 мл). Средний молярный коэффициент светопоглощения повышается по сравнению с двойной системой ($1,67 \cdot 10^4$ см²/моль) и составляет $5,05 \cdot 10^4$ см²/моль. При модификации ArI КПАВ ЦПБ увеличивается чувствительность спектрофотометрической реакции.

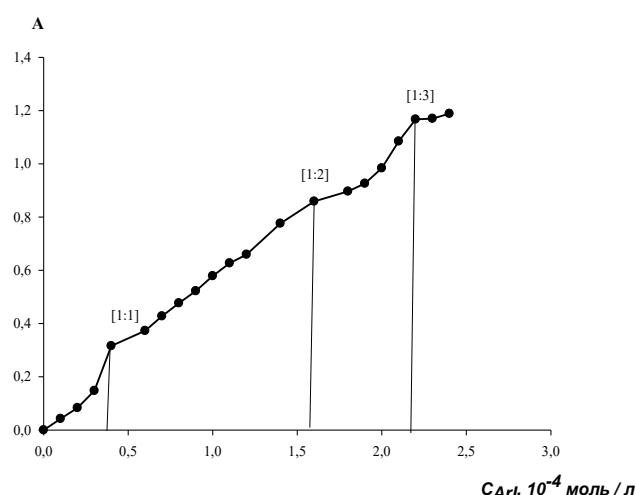


Рис. 2. Зависимость комплексообразования от количества реагента в присутствии ЦПБ;
 $C^{\text{исх}}_{ArI} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Er(III)} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $C^{\text{исх}}_{ЦПБ} = 10,0$ г/л; $\lambda = 577$ нм; $pH = 8,66$; $l = 0,5$ см;
Юнико 12-01

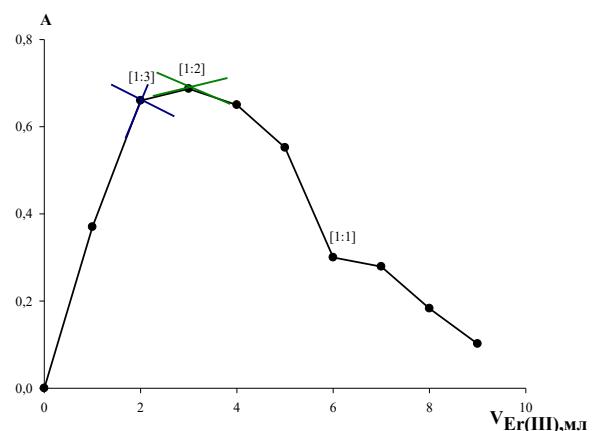


Рис. 3. Определение молярных соотношений $[Er(III)]:[ArI]$ методом изомолярных серий;
 $C^{\text{исх}}_{Er(III)} = C^{\text{исх}}_{ArI} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{\text{исх}}_{ЦПБ} = 10,0$ г/л; $\lambda = 577$ нм; $pH = 8,66$; $l = 0,5$ см;
Юнико 12-01

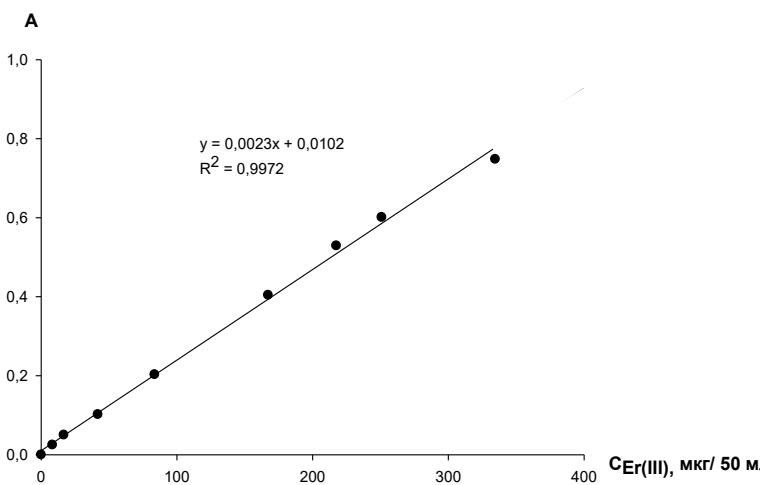


Рис. 4. Градуировочный график для определения Er(III) с ArI в присутствии ЦПБ;
 $C^{\text{исх}}_{ArI} = C^{\text{исх}}_{Er(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{\text{исх}}_{ЦПБ} = 10,0$ г/л; $\lambda = 577$ нм; $pH = 8,66$;
 $l = 0,5$ см; Юнико 12-01

Правильность и сходимость результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введено – найдено». Удовлетворительные систематическая (3,60 %) и случайная (0,29 %) погрешности говорят о возможности использования данной спектрофотометрической реакции для определения ионов Er(III) в присутствии ЦПБ.

Методом разбавления Бабко установлена условная константа устойчивости комплекса Er(III) – ArI и составляет $\beta'_{MR_n} = 3,072 \cdot 10^{15}$, что превышает константу устойчивости двойной системы на 2 порядка ($\beta'_{MR_n} = 1,54 \cdot 10^{13}$).

В присутствии КПАВ уменьшается влияние посторонних ионов – при соотношении $[Er(III)]:[Eu] = 1:1$ в двойной системе относительная ошибка составляет 53,0 %; в тройной системе – 1,2 %; при соотношении $[Er(III)]:[La(III)] = 1:1$ в двойной системе относительная ошибка составляет 10,0 %, а в тройной системе – 0,9 %.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 276 с.
2. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь. 2023. 188 с.
3. Иванов В.М., Ермакова Н.В. Оптические и цветометрические характеристики комплексов эрбия с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфоназо III // Вестник Московского университета. Серия 2 «Химия». 2000. Т. 41, № 3. С.174-177.

Об авторах

Бушмакина Софья Андреевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, b.sonya2003@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

About the authors

Bushmakina Sofya A., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, b.sonya2003@mail.ru

Elchishcheva Yulia B., Cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТ-ИОНОВ В НЕКОТОРЫХ ОЗЁРАХ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ И РЕСПУБЛИКИ ХАКАСИИ

Васильева А.В., Иванова А.И., Голубцова О.А.

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

В работе исследуется содержание фосфат-ионов в некоторых минеральных озерах Красноярского края и республики Хакасия. Повышенное содержание фосфатов в водоемах нарушает биологическое равновесие и приводит к процессам эвтрофикации, что влияет на качество воды и ее природные свойства. В первую очередь это проявляется в озерах, так как замедленный водообмен способствует накоплению в водной толще биогенных веществ.

Ключевые слова: Красноярский край, Хакасия, озера, фосфат-ионы, концентрация.

DETERMINATION OF PHOSPHATE IONS IN SOME LAKES KRASNOYARSK TERRITORY AND THE REPUBLIC OF KHAKASIA

Vasilieva A.V., Ivanova A.I., Golubtsova O.A.

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The paper examines the content of phosphate ions in some mineral lakes of the Krasnoyarsk Territory and the Republic of Khakassia. The increased phosphate content in reservoirs disrupts the biological balance and leads to eutrophication processes, which affects water quality and its natural properties. First of all, this is manifested in lakes, since slow water exchange contributes to the accumulation of nutrients in the water column.

Keywords: Krasnoyarsk Territory, Khakasia, lakes, phosphate ions, concentration.

Разнообразие природных и географических факторов, действовавших на протяжении длительного времени формирования поверхности земли, обусловило формирование широкого спектра естественных водоемов на территории Красноярского края и республики Хакасии. Вследствие различий в высотном и широтном расположении, а также локальных особенностях геологии и гидрологии, озера значительно отличаются по гидрохимическим, биологическим и многим другим характеристикам. Также внешний вид и окружающая природа озер индивидуальны.

В настоящее время в лечебных целях и как места отдыха используются естественные минеральные озера. Лечебный потенциал минеральных озер формируется вследствие совокупности различных природных факторов [1,2]. Однако стоит отметить, что особое и, возможно, первостепенное значение имеет состав и содержание минеральных солей в воде этих озер. От их концентрации и разнообразия зависит эффективность воздействия на организм человека.

Известно, что в результате интенсивного антропогенного воздействия на природную среду меняется химический состав природных вод. Особенно сильно свойства вод изменяются при возрастающем поступлении органических и минеральных биогенных элементов, например соединений фосфора [3]. Загрязнение этими веществами и связанный с ним процесс эвтрофикации влияют на экосистемы озер и здоровье людей. А именно, фосфаты являются отличной питательной средой для водорослей, которые цветут, заполоняя водоемы. Вода при этом становится мутной, не пропуская солнечный свет, прекращается процесс фотосинтеза у растений на дне водоёма, в результате чего они перестают выделять кислород. Это приводит к кислородному голоданию и гибели рыбы и другой фауны в водоемах. Присутствуют и невидимые угрозы: из-за изобилия фосфат-ионов в водоемах меняется химический состав воды, разрушается микрофлора и вскоре вода перестает быть пригодной для питья. Поэтому представляется необходимым постоянный мониторинг природных водных объектов на предмет допустимого содержания фосфат-ионов.

Целью настоящей работы явилось определение содержания фосфат-ионов в пробах воды, отобранных у береговой линии из озера Учум (Красноярский край) и озер Шира, Беле (республика Хакасия) в июле 2024 года. Отбор пробы воды и подготовка к анализу проводили согласно существующим руководствам [4,5]. Содержание фосфат-ионов определяли фотоколориметрическим методом на спектрофотометре КФК-3КМ [6]. Погрешность не превышала 3%.

Выбор данного метода анализа обусловлен его хорошей чувствительностью, избирательностью и точностью. Фотоколориметрический метод широко применяется в промышленно-санитарной аналитической химии для контроля загрязнений воздуха, воды и почвы при анализе различных природных сред ввиду простоты, универсальности и доступности. Этот метод анализа относится к оптическим методам и основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через его раствор. Метод определения фосфатов основан на взаимодействии ортофосфатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибофосфорной кислоты, её восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии хлорида сурьмы с последующим фотометрическим измерением окрашенной в синий цвет восстановленной формы молибофосфорной кислоты (молибденовой сини) при длине волны 880-890 нм. Определение фосфора общего проводили после предварительного гидролиза до ортофосфатов.

Массовую концентрацию ортофосфатов (фосфат-ионов) в анализируемой пробе находили по градуировочному графику, учитывая предварительное разбавление пробы. Получены следующие результаты концентрации фосфат-ионов в пробах:

- озера Шира – 1,1478 мг/дм³,
- озера Учум – 1,2043 мг/дм³,
- озера Беле – 0,5513 мг/дм³.

Обращая внимание на то, что санитарная норма содержания фосфатов в питьевой воде не более 3,5 мг/дм³ [7], можно сделать вывод, что полученные результаты исследования находятся в пределах нормы. Концентрация фосфат-ионов в изучаемых озерах не превышает ПДК, следовательно, их можно отнести к умеренно загрязненным.

Дальнейшие исследования могут способствовать подбору мероприятий по решению проблемы снижения содержания фосфатов в водоёмах – разложения или нейтрализации этих соединений. В некоторых случаях допустимо создать проточность, что поможет смыть избыток фосфатов, питательных веществ и водорослей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Список источников

1. Кусковский В.С. Минеральные озера Сибири (юг Красноярского края) /В.С. Кусковский, А.С. Кривошеев — Новосибирск: Наука, 1989.—198 с.
2. Парначев В.П Минеральные озера Республики Хакасия (общая характеристика и состав вод) / В.П. Парначев, И.И. Вишневецкий, С.Д. Бэнкс и др. // Вопросы географии Сибири. Вып. 25 – Томск, 2003, С. 118-135.
3. Чупакова А.А. Биогенные элементы в разнотипных озерах бореальной зоны / А.А. Чупакова, С.Д. Прасолов, О.Ю. Морева, Н.С. Прилуцкая // Успехи современного естествознания. – 2023. - №10. – С. 101-106.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова — Л. : Гидрометеоиздат, 1977. 542 с.
5. Федоров А.А. Методы химического анализа объектов природной среды / А.А. Федоров, Г.З. Казиев, Г.Д. Казакова. — М.: КолосС, 2008. 118 с.
6. ГНД Ф 14.1:2:4.248-07 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций ортофосфатов, полифосфатов и фосфора общего в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом // ohranatruda.ru: [сайт]. – URL: <https://ohranatruda.ru/upload/iblock/fd9/4293773265.pdf?ysclid=majfnn5gs7908374316>
7. СанПиН 1.2.3685-21 Санитарные правила и нормы. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: с изм. от 30 декабря 2022 г. // Консорциум Кодекс: [сайт]. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573500115>.

Об авторах

Васильева Арина Викторовна, Студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, arinavasil05@mail.ru

Иванова Анна Ивановна, Студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, Annaivanova2507@mail.ru

Голубцова Оксана Александровна, к.х.н, доцент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31

About the authors

Vasilieva Arina V., student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskii rabochii prospekt, 31, arinavasil05@mail.ru

Ivanova Anna I., student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskii rabochii prospekt, 31, Annaivanova2507@mail.ru

Golubtsova Oksana A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarskii rabochii prospekt, 31

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: ПРОБЛЕМЫ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Ведель М.М., Фофанов А.В., Медведева Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В статье рассмотрены современные подходы к определению примесей в особо чистом кварцевом стекле методом индуктивно связанный плазменной атомно-эмиссионной спектрометрии (ИСП-АЭС). Повышенное внимание уделено проблемам пробоподготовки, влияющие на точность и воспроизводимость анализа. Проанализированы различные методы пробоподготовки, включая традиционный кислотные методы и микроволновое разложение. На основании сравнительного анализа микроволновый способ выделен как наиболее эффективный способ подготовки проб для метода с индуктивно связанный плазменной атомно-эмиссионной спектрометрии, обеспечивающий полное растворение материала и минимизацию потерь элементов.

Ключевые слова: кварцевое стекло, ИСП-АЭС, микроволновая пробоподготовка, плавиковая кислота.

MODERN METHODS FOR DETERMINING IMPURITIES IN QUARTZ GLASS USING ICP-AES: PROBLEMS OF SAMPLE PREPARATION

Vedel M.M., Fofanov A.V., Medvedeva N.A.

Perm State University, Perm, Russia

The article discusses modern approaches to the determination of impurities in high purity quartz glass by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Increased attention is paid to the problems of sample preparation affecting the accuracy and reproducibility of the analysis. Various sample preparation methods, including traditional acid methods and microwave decomposition, are analyzed. Based on a comparative analysis, the microwave method has been identified as the most effective method of sample preparation for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, which ensures complete dissolution of the material and minimizes element losses.

Keywords: quartz glass, ICP-AES, microwave sample preparation, hydrofluoric acid.

Введение

Кварцевое стекло – ключевой материал в оптике, микроэлектронике и фотонике благодаря высокой прозрачности и химической стойкости [1-3]. Наличие высоких концентраций примесей в кварцевом стекле негативно сказываются на оптические характеристики (оптическая однородность и прозрачность материала), которые влекут за собой непригодность материала в областях эксплуатации [4]. Основные методы для анализа примесей в кварцевом стекле: ИК-спектроскопия, ИСП-АЭС, ИСП-МС [5], рентгенофазовый анализ с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующего электронного микроскопа.

Пределы обнаружения у данных методов разные, наиболее чувствительными считаются ИСП-АЭС (10^{-1} – 10^1 мкг/л) [6], ИСП-МС (10^{-4} – 10^{-2} мкг/л) [7].

Методы ИСП-АЭС позволяют с высокой точностью определять широкий спектр элементов, однако качество результатов напрямую зависит от пробоподготовки, учитывая сложность растворения кварцевого стекла. Кислотные методы разложения часто сопровождаются длительным временем обработки и риском потерь анализируемых элементов [8-11]. Микроволновое разложение становится все более востребованным благодаря высокой эффективности и воспроизводимости [12]. Методом ИСП-АЭС можно определить до 44 примесных элементов (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, De, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr) [12]. Несмотря на возможности данного метода, пробоподготовка остается определяющей стадией анализа кварцевого стекла, целью работы оценка современного состояния вопроса и сравнительный анализ методов пробоподготовки кварцевого стекла для последующего анализа примесей методом ИСП-АЭС, с выделением оптимального подхода, минимизирующего аналитические ошибки и обеспечивающие высокую точность измерений.

Современные методы пробоподготовки кварцевого стекла

Наиболее распространенным подходом при разложении кварцевого стекла является использование плавиковой кислоты (HF), которая за счет образования гексафторкремниевой кислоты (H_2SiF_6) эффективно разрушает кремний-кислородные связи кварцевой матрицы. Простое разложение в чистой плавиковой кислоте при комнатной температуре возможно, но требует значительного времени (от нескольких часов до суток), что делает метод непрактичным для быстрого анализа. При нагревании до 80°C процесс ускоряется примерно в 5 раз, однако даже в этих условиях возможно неполное разложение, что подтверждается в работе [10], где отмечается зависимость скорости растворения от степени измельчения пробы и площади ее контакта с кислотой.

Для ускорения процесса и повышения эффективности разложения широко применяются комбинированные методы, в частности смесь плавиковой и азотной кислот (HNO_3). Азотная кислота, выступая как сильный окислитель, не только ускоряет процесс разложения, но и помогает переводить металлические примеси в растворимую форму, что особенно важно для таких элементов как Fe, Cr и Ni. Оптимальное соотношение кислот считается 1:1 – 1:3 (HF: HNO_3), в интервале температур 80-120°C время разложения сокращается примерно в 9 раз, в сравнении с разложением в плавиковой кислоте без нагрева [8]. Однако следует учитывать, что при открытом разложении данный метод может привести к потерям летучих элементов, такие как As и B.

Альтернативой является применение плавиковой кислоты в сочетании с серной кислотой (H_2SO_4). Серная кислота обладает высокой температурой кипения 338°C, это позволяет проводить разложение образцов при температуре 150-200°C, что значительно ускоряет процесс [9]. Такой подход особенно эффективен для разложения образцов с высоким содержанием тугоплавких примесей, в то же время данный подход требует осторожности из-за риска сульфатизации некоторых элементов, таких как Ca, Ba, Pb. Сульфатизация опасна искажением результатов из-за неполного разложения пробы.

Наиболее современным и эффективным методом пробоподготовки кварцевого стекла является микроволновое разложение, сочетающее преимущества кислотного воздействия с возможностями закрытых систем. Данным методом позволяет достичь полного разложения образцов за существенно короткое время по сравнению с традиционными методами. В ходе исследования [12] было установлено, что оптимальные результаты достигаются при использовании смеси плавиковой и азотной кислот в соотношении 3:1 (HF: HNO_3) при

температуре 200-220°C и давлении 30-35 атм. Важным преимуществом метода, является возможность контроля процесса разложения, благодаря встроенным датчикам температуры и давления, что обеспечивает воспроизводимость результатов. Одним из основных преимуществ данного метода является минимизация потерь летучих элементов. Применение герметичных тефлоновых сосудов позволяет практически полностью исключить потери таких элементов как As и B.

Заключение

Сравнительная оценка рассмотренных методов однозначно свидетельствует о преимуществах микроволновой пробоподготовки кварцевого стекла для последующего анализа на ИСП-АЭС по таким ключевым параметрам как: скорость анализа, точность определения широкого спектра элементов, воспроизводимость результатов и безопасность проведения. При этом традиционный кислотные методы сохраняют свою актуальность для анализа проб в ходе технологических процессов.

Благодарность

Апробация методик пробоподготовки была выполнена с использованием оборудования лаборатории особо чистых материалов для фотоники ПГНИУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Список источников

1. Иванов Г. А., Первадчук В. П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон. – 2011. 171 с.
2. Основы радиационного оптического материаловедения: учеб. пособие / В. И. Арбузов – СПб: СПбГУИТМО, 2008. с. 75–84.
3. Оптические материалы и технологии: уч. пособие / Вильчинская С.С., Лисицын В.М – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. с. 7–23.
4. Лесников А. К., Лесников П. А., Тюрнина З. Г. Стеклокерамика на основе диоксида кремния, как перспективный материал для использования в атомной энергетике //Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – №. 4. – С. 428-450.
5. Sokolnikova J.V., Vasilyeva I.E., Menshikov V.I. Determination of trace alkaline metals in quartz by flame atomic emission and atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy. - 2003. - V. 58. -P. 387-391.
6. Гришанцева Е. С. и др. Определение редких и редкоземельных элементов в придонных, поровых и поверхностных водах Иваньковского водохранилища методами атомно-эмиссионной и масс спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой //Вода: химия и экология. – 2015. – №. 7. – С. 65-73.
7. Бычкова Я. В. и др. Особенности химической подготовки проб донных отложений для мультиэлементного анализа методом ИСП-МС //Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. – 2020. – №. 4. – С. 45-54.
8. Oliveira E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends //Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2003. – V. 14. – pp. 174-182.
9. Bok R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. – 1984. 432 с.
10. Sandell E. B. Colorimetric determination of traces of metals. – LWW, 1945. – V. 59. – number 6. – page 481

11. Matti N., Harry K., Paavo P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS, and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance or the method // Analytical Sciences. – 2014. – V. 30. – P. 735-738
12. Шаверина А. В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов: дис. – Новосибирск: дис. канд. хим. наук, 2016.

Об авторах

Ведель Мария Михайловна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букарева, 15

Фофанов Антон Владимирович, Магистрант, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букарева, 15

Медведева Наталья Александровна, кандидат химических наук, заведующий кафедрой физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, заведующий лабораториями ЦК НТИ Фотоника, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букарева, 15

About the authors

Vedel Maria M., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15

Fofanov Anton V., master's student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15

Medvedeva Natalya A., Cand. of Chemistry, head of the Department of Physical Chemistry of Perm State University, head of Laboratories of the Central Research Institute of Photonics, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА КИНЕТИКУ ОСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ СУЛЬФИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Воробьева К.В.¹, Петухов И.В.¹, Попова А.М.², Кичигин В.И.¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

Описано влияние диффузионных процессов на кинетику осаждения из сульфитных электролитов золочения. Показано, что добавка этилендиамина облегчает разряд сульфитных комплексов золота на катоде, а диффузионные процессы в исследуемых электролитах оказывают более значимое влияние с ростом поляризации и pH электролита.

Ключевые слова: сульфитный электролит, Au-покрытия, кинетика электрохимических процессов, электроосаждение золота.

THE INFLUENCE OF DIFFUSION PROCESSES ON THE KINETICS OF GOLD DEPOSITION FROM SULFITE ELECTROLYTES

Vorobeva K.V.¹, Petukhov I.V.¹ Popova A.M.², Kichigin V.I.¹

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Perm Scientific-Industrial Instrument-Making Company, Perm, Russia

The effect of diffusion processes on the kinetics of precipitation from sulfite electrolytes of gilding is described. It is shown that the addition of ethylenediamine facilitates the discharge of gold sulfite complexes at the cathode, and diffusion processes in the studied sulfite electrolytes have a more significant effect with increasing polarization and pH of the electrolyte.

Key words: sulfite electrolyte, Au-coatings, kinetics of electrochemical processes, electrodeposition of gold.

Сульфитные электролиты золочения позволяют осаждать мягкие, гладкие, блестящие, с низкой шероховатостью покрытия через маску фоторезиста. Процесс гальванического золочения используется для изготовления толстых золотых СВЧ-электродов различных устройств. Сульфитные электролиты являются не токсичными и достаточно легки в обслуживании.

Основой электролита является сульфитный комплекс золота - $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$. Также для поддержания стабильности электролита в него вводят этилендиамин. Этилендиамин также может облегчать разряд на катоде сульфитных комплексов золота (их заряд -3), за счет образования смешанных комплексов с этилендиамином с меньшим отрицательным зарядом. Из-за возможности разряда на катоде комплексов различного состава, возможности образования пассивных пленок электрохимические процессы в сульфитных электролитах достаточно сложны [1, 2] и недостаточно изучены. Определенное влияние на протекающие в сульфитных электролитах процессы может оказывать диффузия разряжающихся на катоде комплексных ионов.

В работе исследовано влияние диффузионных процессов на кинетику осаждения из сульфитных электролитов золочения.

Для исследований использовали электролит следующего состава, г/л: Au (в виде комплекса $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$) в пересчете на металл 5; $\text{Na}_2(\text{SO}_3)$ - 60; этилендиамин – 60; температура 50^0C ; pH 8,8 и 9,8.

Исследования проводились на вращающемся дисковом электроде (платиновый диск диаметром 3 мм), поскольку электролит работает в условиях перемешивания. Измерения проводились при скоростях вращения электрода – $100 \div 1800$ об/мин. Для этого использовался модуль вращающегося дискового электрода – установка RDE-2 (Metrohm, Autolab B.V.). Перед электрохимическими измерениями на поверхность электрода осаждали слой золота толщиной ~ 1 мкм при плотности тока 20 A/m^2 . Поляризационные и импедансные измерения проводили с помощью электрохимического комплекса «Solartron-1280» в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в условиях терmostатирования при помощи термостата с точностью поддержания температуры $\pm 1,0^0\text{C}$. Поляризационные кривые регистрировали в потенциостатическом режиме, при каждом потенциале и каждой скорости вращения время выдержки составляло 3 мин. Потенциалы приведены относительно н.в.э.

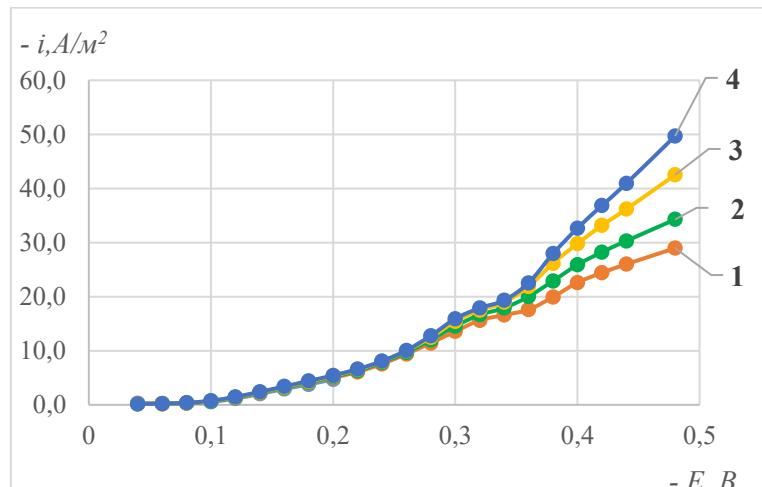
Поляризационные кривые при различных скоростях вращения приведены на рис.1, из которого следует, что влияние стадии диффузии сказывается при потенциалах менее $-0,35 \div -0,4$ В. В большей мере влияние диффузии выражено в электролите с pH = 9,8 (рис. 1 б). Также в данном электролите при потенциалах $-0,42 \div -0,5$ В имеется площадка предельного тока, вероятно, связанная с образованием на поверхности электрода пассивной пленки. Состав пленки не известен, возможно, она образована с участием адсорбированных соединений серы и гидроксильных ионов. Явления пассивации, но в значительно меньшей мере, имеют место и в электролите с pH = 8,8 (рис. 1 а). С использованием полученных результатов были построены графики зависимостей $1/i$ от $\Omega^{1/2}$ (рис. 1 в), соответствующих уравнению Коутецкого – Левича:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{a\Omega^{1/2}},$$

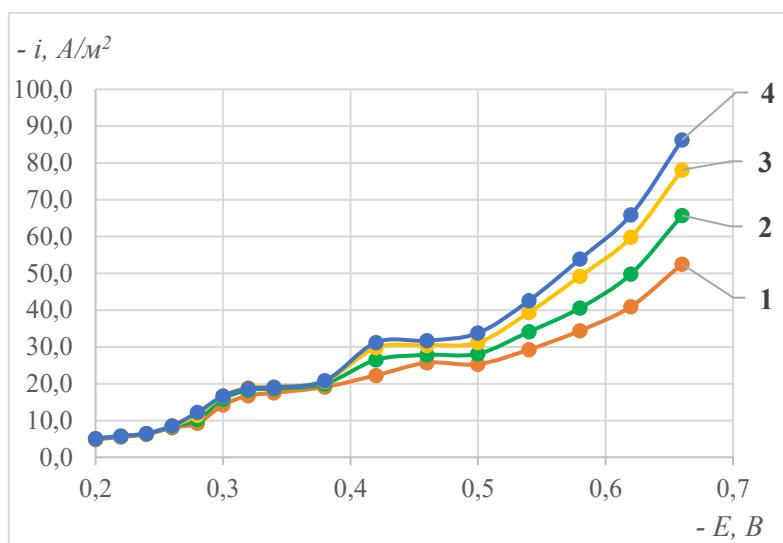
где i – плотность общего тока, i_k – плотность кинетического тока; a – константа; Ω – скорость вращения электрода. Полученные зависимости имеют линейный характер и высокий коэффициент корреляции. Экстраполяция зависимостей до $\Omega^{1/2} = 0$ дает обратную величину кинетического тока, связанного с переносом заряда на границе электрод-раствор.

Значения кинетических токов были использованы для построения поляризационных кривых (рис. 2). Поляризационные кривые в электролитах с различным значением pH накладываются друг на друга вплоть до начала формирования на электроде в растворе с pH = 9,8 пассивной пленки, в дальнейшем выделение золота из данного электролита происходит с меньшей скоростью.

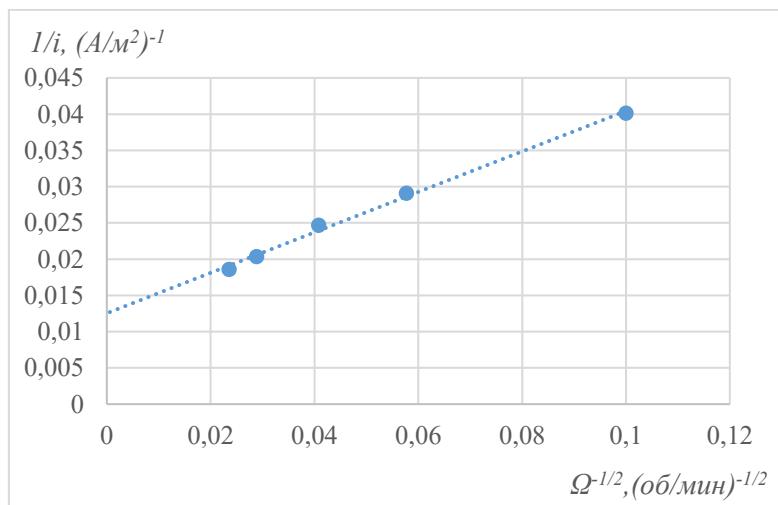
При изученных значениях pH этилендиамин присутствует в электролите преимущественно в диссоциированной по первой ступени форме En^+ . При pH = 8,8 возможно появление в небольших количествах полностью диссоциированной формы En^{2+} . Различная степень диссоциации этилендиамина, вероятно, будет влиять на состав смешанных комплексов, которые разряжаются на катоде, и соответственно на величину катодного тока.



a

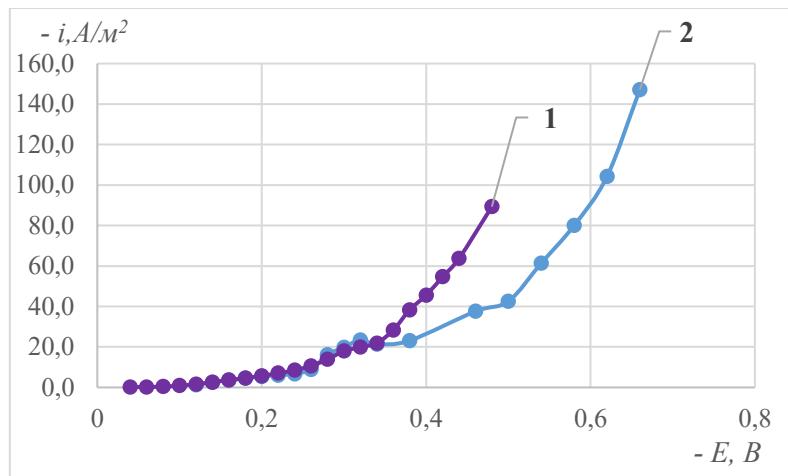


б

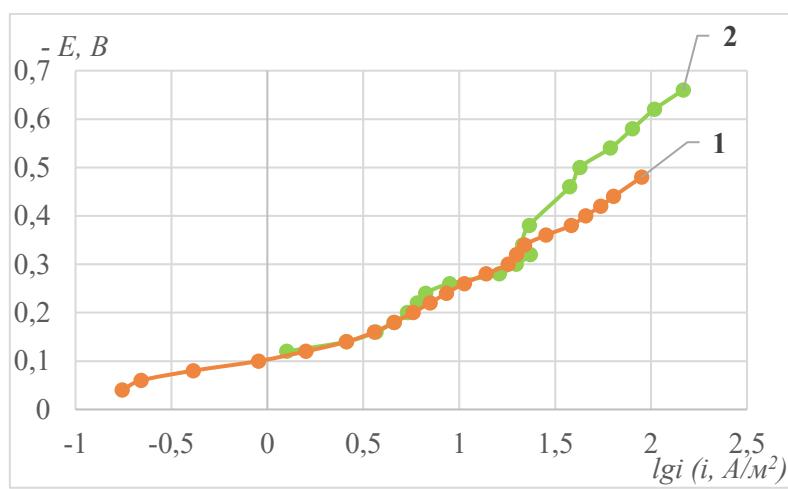


в

Рис.1. i, E -кривые (а, б) в сульфитном электролите золочения, pH: а - 8,8, б - 9,8; в – $i, \Omega^{-1/2}$ - кривая (pH = 9,8) при потенциале -0,58 В; Ω , об/мин (а, б): 1 – 300, 2 – 600, 3 - 1200, 4 – 800



а



б

Рис.2. Зависимость «кинетического» тока от потенциала, i , E -кривая (а), E , $lg i$ – кривая (б), рН: 1 - 8,8; 2 - 9,8

При изученных значениях рН этилендиамин присутствует в электролите преимущественно в диссоциированной по первой ступени форме En^+ . При рН = 8,8 возможно появление в небольших количествах полностью диссоциированной формы En^{2+} . Различная степень диссоциации этилендиамина, вероятно, будет влиять на состав смешанных комплексов, которые разряжаются на катоде, и соответственно на величину катодного тока.

Таким образом, диффузионные процессы в исследуемых сульфитных электролитах оказывают более значимое влияние с ростом поляризации и рН электролита.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Кичигин В.И., Петухов И.В., Шевцов Д.И., Пермякова М.А. Электроосаждение и свойства покрытий из сульфитного электролита золочения. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. №12. С. 1703-1710.
2. Petukhov I.V., Popova A.M., Kichigin V.I. Electrochemical process in sulfate cold plating solutions and some properties of gold coating // Eurasian Journal of Chemistry. 2023. № 4 (112). С. 75-81.

Об авторах

Воробьева Кристина Владиславовна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, KristinaR0410@gmail.com

Петухов Игорь Валентинович, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, Petukhov-309@yandex.ru

Попова Анна Михайловна, начальник лаборатории, ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», 614007, Россия, г. Пермь, ул. 25-го Октября, 106, AMPopova@pnppk.ru

Кичигин Владимир Иванович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, kichigin@psu.ru

About the authors

Vorobeva Kristina V., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, KristinaR0410@gmail.com

Petukhov Igor V., candidate of chemical sciences, associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, Petukhov-309@yandex.ru

Popova Anna M., head of the laboratory, Perm Scientific-Industrial Instrument-Making Company, 614007, Russia, Perm, 25th October, 106, AMPopova@pnppk.ru

Kichigin Vladimir I., candidate of chemical sciences, senior researcher, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, kichigin@psu.ru.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПЛАСТОВЫХ ВОД И ВОЗМОЖНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРОКАРБОНАТОВ В НИХ

Габов А.Л., Макеенко М.М., Филиппова Д.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Проведен рентгенофазовый анализ сухих остатков проб пластовых вод с различных месторождений Пермского края. Подготовлены модельные растворы пластовых вод. Отмечены особенности подготовки модельных высокоминерализованных вод. Изучена возможность кондуктометрического анализа содержания гидрокарбонатов в высокоминерализованных пластовых водах.

Ключевые слова: определение гидрокарбонатов, пластовые воды, кондуктометрическое титрование.

STUDY OF THE COMPOSITION OF HIGHLY MINERALIZED FORMATION WATERS AND THE POSSIBILITY OF CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF HYDROCARBONATES IN THEM

Gabov A.L., Makeenko M.M.¹, Filippova D.A.

Perm State University, Perm, Russia

X-ray diffraction analysis of dry residues of formation water samples from various fields in the Perm region was carried out. Model solutions of formation waters have been prepared. The features of the preparation of model highly mineralized waters are noted. The possibility of conductometric analysis of hydrocarbonate content in highly mineralized formation waters was studied.

Keywords: determination of hydrocarbonates, formation water, conductometric titration.

В процессе добычи нефти и газа на поверхность поступают соседствующие с ними высокоминерализованные пластовые воды. Пластовая вода часто является агентом, вытесняющим нефть из пласта, и её свойства влияют на количество вытесненной нефти, качество продукции и состояние нефтедобывающего оборудования.

Изучение химического состава пластовых вод необходимо для отслеживания влияния их на добываемую нефть, а также для возможной закачки вод определённого состава с целью повышения давления в скважине и увеличения выхода продукта. Целью данной работы было изучение состава реальных пластовых вод Пермского края и выяснение возможности определения в них концентрации гидрокарбонат-ионов методом кондуктометрического титрования.

Гидрокарбонаты, будучи производными первой ступени диссоциации угольной кислоты, преобладают в воде в интервале pH = 6,0...10,0 (максимальное их содержание при pH 8,3-8,4) [1].

Карбонаты, как продукты второй ступени диссоциации угольной кислоты, появляются при $\text{pH} > 7$ и становятся доминирующей формой производных угольной кислоты при $\text{pH} > 10,5$. В кислых водах ($\text{pH} 4\text{-}6$) преобладает диоксид углерода (в основном в виде растворенных молекул CO_2) и недиссоциированных молекул угольной кислоты, на долю которой приходится около 1% (Табл.1).

Таблица 1

Мольные доли (%) производных угольной кислоты, в зависимости от величины pH [1]

Форма нахождения	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$	99.5	95.4	67.7	17.3	12	1	0.2	—	—
HCO_3^-	0.5	4.6	32.3	82.7	87.4	97.8	94.1	62.1	14.3
CO_3^{2-}	—	—	—	—	0.6	1.2	5.7	37.9	85.7

Методика эксперимента

Подготовку проб для анализа фазового состава осуществляли посредством испарения пластовых вод методом естественной аэрации. Методика и условия рентгенофазового анализа представлены в работе [2].

Пробы пластовой воды были отфильтрованы на фильтрах «белая лента» от остатков нефтепродуктов и частиц твердой фазы. Аликвоту (25cm^3) пробы держали в сушильном шкафу с длительной выдержкой до температуры 50°C . Температурный режим был обусловлен свойствами гидрокарбонат-ионов разлагаться при температуре выше 50°C . Итог испарения (сухой остаток) был измельчен и исследован на дифрактометре D8 Advance ECO.

На основе проведенного рентгенофазового анализа было сформировано несколько типов модельных пластовых вод с разным содержанием солей. В процессе приготовления наблюдается образование осадка, который впоследствии отфильтровывали и исследовали.

Пробы для кондуктометрического анализа разбавляли водой, очищенной от диоксида углерода. Эту же воду использовали для приготовления всех реагентов и приготовления модельных растворов. Для приготовления очищенной воды от диоксида углерода дистиллированную воду кипятят 15-20 минут, быстро охлаждают до комнатной температуры и хранят в стеклянной ёмкости закрытой хлоркальциевой трубкой.

Определение гидрокарбонат-ионов методом кондуктометрического титрования проводился следующим образом. В стакан, снабжённый якорем магнитной мешалки, вносят 50 cm^3 пробы и добавляют 100 cm^3 дистиллированной воды. В качестве титранта используется $0,025$ моль/дм 3 раствор соляной кислоты. Титрование проводилось при постоянном перемешивании с фиксацией удельной электропроводности кондуктометром АНИОН 4100 с использованием автоматического титратора. Объём одной порции титранта составлял $0,5\text{ cm}^3$. Результат изменения удельной электропроводности фиксировался через 10 секунд после добавления порции титранта. Результаты представлены в виде кривой кондуктометрического титрования.

Экспериментальная часть

В рамках данной работы были изучены 6 проб высокоминерализованных вод нефтяных месторождений Пермского края, различного состава. Плотность вод была в диапазон $1,012\text{-}1,106\text{ г/дм}^3$. Водородный показатель проб находится в диапазоне значений pH от 6,71 до 7,94. Предположительное содержание гидрокарбонатов в пробах составляло от 107 мг/дм^3 до 808 мг/дм^3 .

Для проведения рентгенофазового анализа аликовоты пластовых вод были высушены и измельчены. На основе результатов анализа сухих остатков 6 проб пластовых вод было выделено 3 типа модельных растворов, значительно отличающихся по компонентам (табл.2). Дифрактограммы, полученные в процессе исследования проб пластовых вод и модельных растворов представлены на рисунках 1-3.

Таблица 2

Составы модельных растворов (на 1л)

Соли	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3
NaCl, г	130	11	59
CaCl ₂ , г	33	7	26
MgCl ₂ , г	17	2	7,5
Na ₂ SO ₄ , г	3	1	1
NaHCO ₃ , г	1	2,2	2

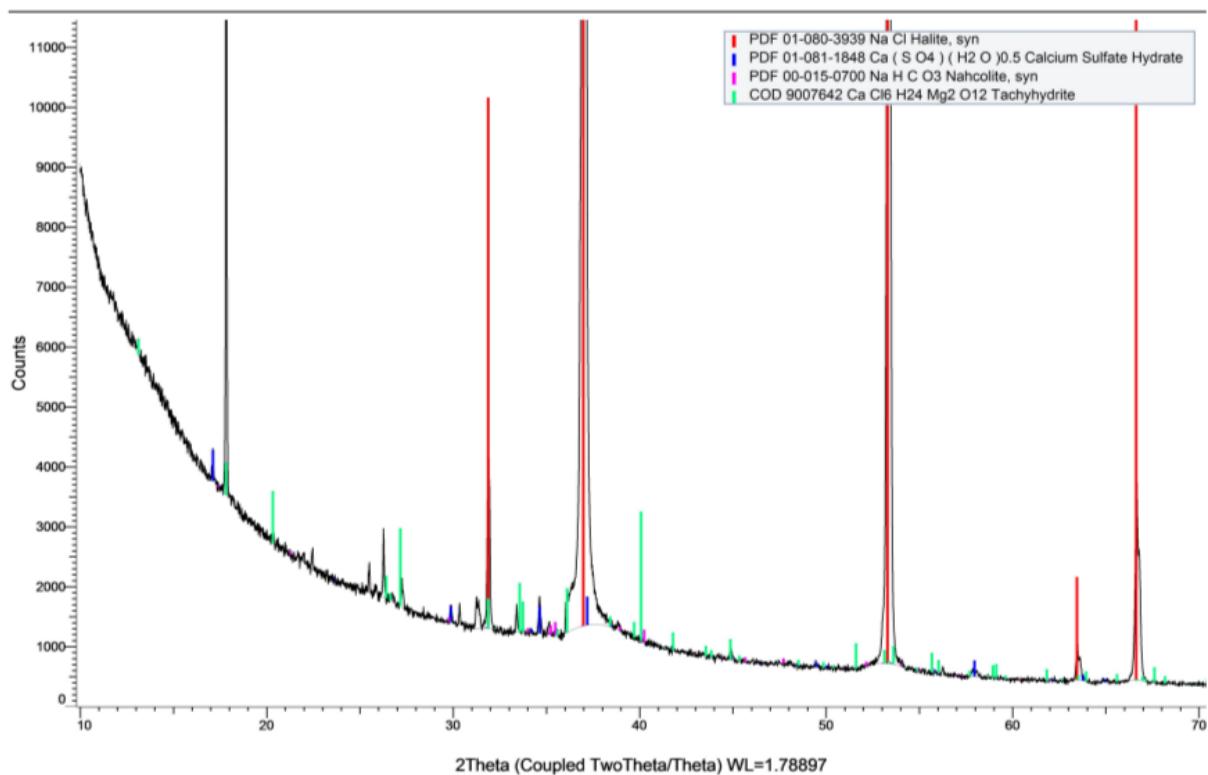


Рис. 1. Дифрактограмма для проб пластовых вод

В процессе приготовления модельных растворов наблюдалось выпадение осадков. Причины их образования можно объяснить следующим: в условиях нефтяных месторождений из попутно добываемой воды в результате геохимических процессов между нагнетаемой и пластовой водами могут осаждаться минеральные соли различных составов. Такие соли остаются растворенными при условии недостаточной насыщенности раствора. Однако, когда состояние системы меняется и вода становится перенасыщенной из-за изменения температуры, давления, pH, парциального давления CO₂ и т. д., она имеет тенденцию осаждать нерастворенные соли. В нефтегазовой отрасли чаще всего встречаются карбонатные (кальций), сульфидные (железо) и сульфатные (кальций, барий, стронций) отложения. Среди основных видов карбонатных отложений можно отметить кальцит (CaCO₃) и доломит (CaMg(CO₃)₂).

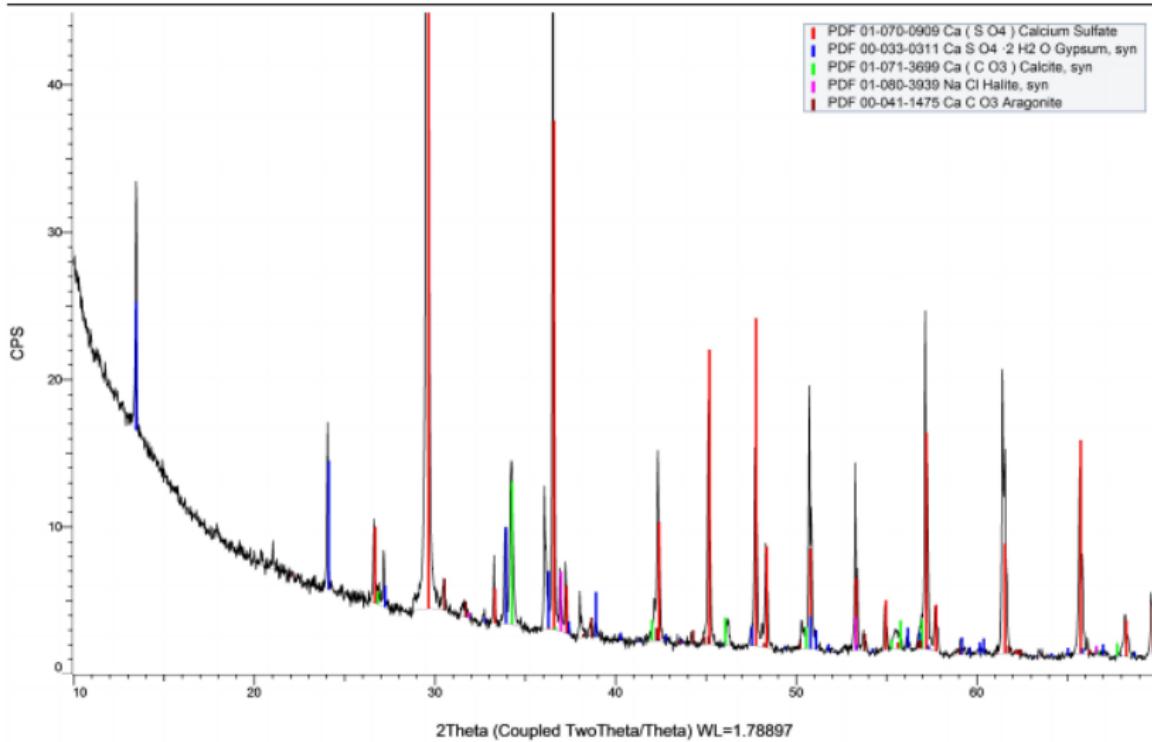


Рис. 2. Дифрактограмма осадка модельного раствора 1

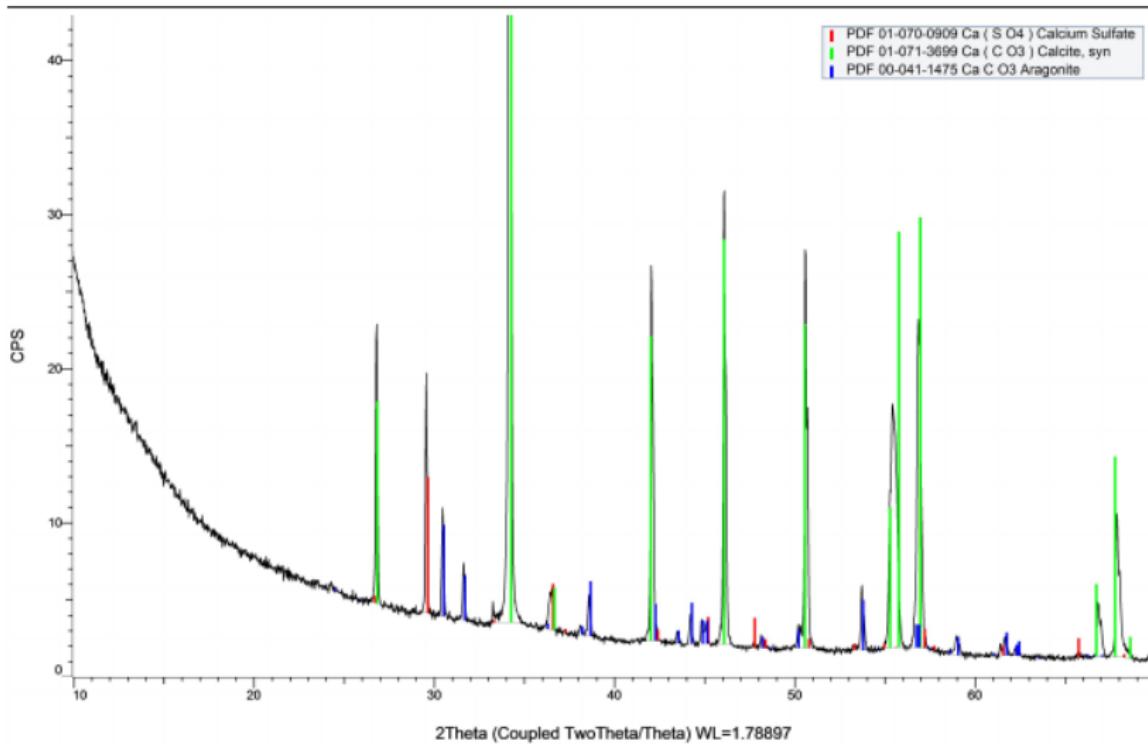


Рис. 3. Дифрактограмма осадка модельного раствора 2

Отфильтрованные осадки и модельные растворы были высушены и исследованы методом РФА (табл.3). РФА аликвот получившихся модельных растворов показал, что в своём составе они имеют гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), галлит (NaCl) и тахигидрид ($\text{CaMg}_2\text{Cl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Все они относятся к стандартным осадочным минералам.

Таблица 3

Составы модельных растворов и их осадков

Проба	Состав	Содержание, %
Осадок модельного раствора 1	CaSO ₄	52
	CaSO ₄ ·2H ₂ O	28
	CaCO ₃	20
Осадок модельного раствора 2	CaCO ₃ кальцит	94
	CaCO ₃ арагонит	6
Осадок модельного раствора 3	CaSO ₄	26,6
	CaCO ₃	69
	CaMg(CO ₃) ₂	2,6
	MgCO ₃	1,8
Модельный раствор 1	CaSO ₄ ·2H ₂ O	8,4
	NaCl	71,3
	CaMg ₂ Cl ₂ ·12H ₂ O	20,3
Модельный раствор 2	CaSO ₄ ·2H ₂ O	13
	NaCl	74,5
	CaMg ₂ Cl ₂ ·12H ₂ O	12,5
Модельный раствор 3	CaSO ₄ ·2H ₂ O	3
	NaCl	33
	CaMg ₂ Cl ₂ ·12H ₂ O	13
	CaCl ₂ ·4H ₂ O	51

Известно и широко используется несколько методов определения гидрокарбонат-ионов: 1) титриметрический метод исследования, предназначенный для минеральных питьевых лечебных, лечебно-столовых и природных столовых вод [3]; 2) Потенциометрический метод исследования [3]; 3) Проточно-инжекционный анализ с кондуктометрической регистрацией сигнала [4]; 4) Метод рентгенофлюоресцентного анализа [5].

Однако ни один из этих методов не относится к определению состава пластовых (высокоминерализованных) вод. Например, индикаторы некорректно работают в пластовых водах.

Была осуществлена попытка кондуктометрического определения гидрокарбонат-иона в пластовых водах. Анализ нескольких проб данным методом показал неэффективность для исследуемых проб, ввиду отсутствия излома кривой титрования в точке эквивалентности. Метод оказался непригодным для растворов с высокой электропроводности. Титрование данным методом было проведено для проб 1 и 3 (рис.4).

Выводы

В ходе работы был изучен состав 6 проб пластовых вод, взятых с различных нефтяных месторождений Пермского края. На основании экспериментальных данных о составе проб были изготовлены модельные растворы. Метод кондуктометрического титрования оказался непригодным для изучения содержания гидрокарбонатов в пробах. Авторы связывают это с высокой электропроводностью из-за высокой минерализации проб.

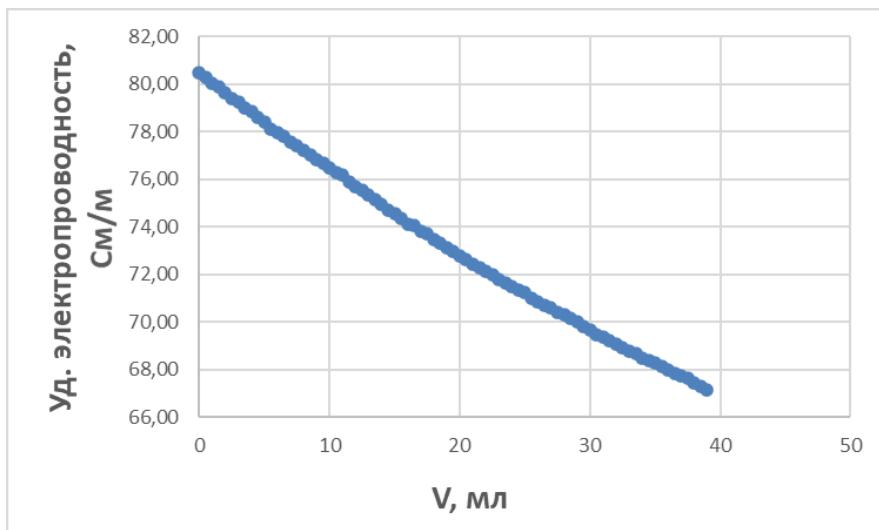


Рис. 4. Интегральная кривая титрования пробы 1

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Ванчикова Е.В., Кондратенок Б.М. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2006, Т.72, №5, с.9-11.
2. Плотникова М.Д., Медведева Н.А., Бортник А.Г. // Антропогенная трансформация природной среды, 2019, №5, с. 45-50.
3. ГОСТ 23268.3-78 «Методы определения гидрокарбонат-ионов».
4. Е.В. Елиашева, П.Н. Куликов, В.П. Сергеева, Г.М. Сергеев// Аналитика и контроль. – 2011. – №2. – С.187-193.
5. Артамонов Д.О., Орлова О. В./ИНТЕРЭКСПО Гео-Сибирь. – 2012. – Т.1. – №2. – С.205-209.

Об авторах

Габов Андрей Львович, старший преподаватель, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, andrus-prm@mail.ru

Макеенко Марья Максимовна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, mcmarja@yandex.ru

Филиппова Дарья Алексеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15

About the authors

Gabov Andrei L., senior lecturer, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, andrus-prm@mail.ru

Makeenko Maria M., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, mcmarja@yandex.ru

Filippova Daria A., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ИТТРИЯ (III) АНИОНОГЕННЫМ ПАВ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

Гилёва А.С., Денисова С.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рассмотрена возможность выделения ионов иттрия (III) из водных растворов методами осаждения и ионной флотации с АПАВ – алкилбензолсульфокислотой. Исследовано влияние некоторых параметров (соотношения ионов иттрия и реагента-осадителя, времени взаимодействия компонентов, кислотности среды, времени флотации, расхода воздуха) на извлечение иона металла из водных растворов различной концентрации. Максимальная степень извлечения ионов иттрия при установленных оптимальных условиях составила 87,00%.

Ключевые слова: иттрий, алкилбензолсульфокислота, осаждение, ионная флотация.

FLOTATION removing OF YTTRIUM (III) IONS with ANIONOGENIC SURFactant ALKYLBENZOLSULPHOIC ACID

Gileva A.S., Denisova S.A.

Perm State University, Perm, Russia

The possibility of yttrium (III) ions removing from aqueous solutions by precipitation and ion flotation with alkylbenzenesulfonic acid, an anionic surfactant, is considered. The influence of some parameters (the ratio of samarium ions and the precipitant reagent, the interaction time of the solution components, the medium acidity, the flotation time, the air flow rate) on the recovery of the metal ion from aqueous solutions of various concentrations was investigated. The maximum degree of yttrium ions extraction under the established optimal conditions was 78,44 %.

Key words: yttrium, alkylbenzenesulfonic acid, precipitation, ion flotation.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) довольно широко распространены в природе. Их можно найти в небольшом количестве в различных породах, минералах, морской воде, почвах и в минеральных остатках растений и животных [1].

РЗЭ и их соединения обладают рядом уникальных свойств, обеспечивших их широкое применение в различных областях промышленности и важную роль в научно-техническом прогрессе. К наиболее материалоемким областям применения РЗЭ, поглощающим более 80% общего объема потребления относятся: нефтехимия, металлургия, стекольная и керамическая промышленность [2].

В настоящее время для удовлетворения потребностей отраслей народного хозяйства и развития редкometалльного производства наибольшую значимость приобретает не разработка новых месторождений, а извлечение РЗЭ из альтернативных источников, к которым относят:

бедное минеральное сырье, отходы техногенного характера, получаемые при промышленном производстве, а также попутное извлечение редкоземельных элементов из перерабатываемых руд. В связи с этим актуальной становится проблема поиска новых способов извлечения РЗЭ.

Для извлечения и разделения ионов РЗЭ из руды в настоящее время получили популярность адсорбционно-пузырьковые методы. Руда перерабатывается для производства концентратов, содержащих 60–80% смешанных РЗЭ в виде оксидов, в основном, с использованием флотационной технологии [3].

Для осуществления ионной флотации в исходный раствор вводят пузырьки газа и собиратель. Последний образует в растворе поверхностно-активные ионы, заряд которых по знаку противоположен заряду извлекаемого иона. Соединение поверхностно-активных и извлекаемых ионов концентрируется на поверхности газовых пузырьков и выносится ими в пену [4]. Процесс ионной флотации зависит от многих физических и химических факторов, таких как тип и концентрация пенообразователя и собирателя, время флотации, ионная сила обрабатываемых растворов и природа извлекаемых металлов. Поскольку эти факторы взаимосвязаны, контролируя процесс ионной флотации, довольно трудно найти их оптимальное соотношение. Поэтому важной тенденцией в исследованиях по ионной флотации является подбор условий, повышающих эффективность проведения процесса до максимально возможного извлечения металлов с минимальным расходом реагентов [5].

В качестве реагентов для флотации РЗЭ, которые находятся в растворах преимущественно в катионной форме, чаще всего выбирают анионные ПАВ, способные образовывать малорастворимые комплексы с металлом, и стабилизировать гетерогенную систему для удаления образующегося пенного продукта из раствора, например, додецилсульфат натрия [4]. Имеются сведения, что промышленно-выпускаемое АПАВ – алкилбензолсульфокислота (АБСК) способна образовывать осадки с ионами лантана, самария, тербия и скандия и авторами [5, 6] предложено использовать ее в качестве флотореагента. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможность использования АБСК для флотации другого представителя РЗЭ – иттрия.

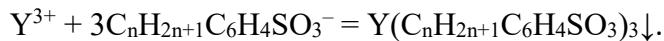
На примере ионов иттрия рассмотрена возможность его осаждения с АБСК из модельных растворов нитрата иттрия. В химический стакан на 50,0 мл вносили 2,00 мл раствора иттрия (III), рассчитанные количества раствора АБСК, дистиллированную воду до общего объема системы 20,0 мл и выдерживали определенное время при постоянном перемешивании. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием. Степень осаждения иттрия рассчитывали по остаточному содержанию иона металла в фильтрате. Определение проводили с красителем Арсеназо III на спектрофотометре ЮНИКО 1201 при $\lambda = 655$ нм в кюветах на 1 см. В таблицах 1 и 2 представлены результаты по изучению осаждения Y(III) в зависимости от соотношения Y:АБСК и времени взаимодействия компонентов.

Полученные результаты свидетельствуют, что максимальная степень осаждения ионов иттрия наблюдается при 3-кратном избытке АБСК и достигает значения более 94%. При 3,5-кратном избытке осадителя образуются устойчивые суспензии. После осаждения ионов иттрия алкилбензолсульфокислотой при различных концентрациях и соотношениях компонентов $pH_{\text{равн}}$ фильтрата находится в интервале от 1,53 до 3,19. Установлено, что для полного осаждения иттрия достаточно 2 мин перемешивания.

Осадок Y^{3+} с АБСК в соотношении Y:АБСК= 1:3 выделен препартивно, его состав подтвержден методами термогравиметрии и химического анализа. Установлено, что при

отсутствии щелочи осадок представляет собой простую соль $Y(C_{n}H_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Предполагаемое уравнение реакции осаждения ионов лантанидов с АБСК можно представить следующим образом:



После установления состава было рассчитано значение условного произведения растворимости для осадка $Y(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$, которое составило $2,42 \cdot 10^{-14}$.

Таблица 1

Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Y (III) от мольных соотношений Y: АБСК ($\tau = 3$ мин)

Y: АБСК	Концентрация Y^{3+} , моль/л			
	$7,3 \cdot 10^{-3}$		$7,3 \cdot 10^{-4}$	
	pH _{равн}	S, %	pH _{равн}	S, %
1:1	2,10	53,15	3,19	57,5
1:2	1,78	75,77	2,79	73,70
1:3	1,62	94,90	2,61	78,37
1:3,5	1,53	сuspензия	2,56	сuspензия

Таблица 2

**Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Y (III) от времени перемешивания при мольных соотношениях Y: АБСК=1:3
(pH_{равн}=2,61; C_Y = $7,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л)**

τ , мин	1	2	3	5
S, %	78,50	79,33	78,37	78,00

Таблица 3

**Элементный состав осадка иттрия (III) с АБСК
(Y³⁺:АБСК=1:3)**

Метод	Соотношение Y: АБСК		
	1:1	1:2	1:3
Теоретический расчет	16,69	11,24	8,48
Титриметрический		8,58	
Спектрофотометрический		8,33	
Термогравиметрический		8,89	

Изучено влияние NaOH на полноту осаждения иттрия с АБСК. Исследования показали, что при введении щелочи до pH 7,3 растворимость образующегося осадка иттрия с АБСК, который выделяется в виде гидроксосоединений различного состава, увеличивается и степень осаждения иттрия падает до 65 %. При дальнейшем повышении pH наблюдается увеличение степени осаждения Y³⁺, которое объясняется изменением состава осаждаемых соединений за счет разрушения гидроксосоединений и образования гидроксидов. При pH выше 11,9 степень осаждения иттрия достигает максимума 95 % (рис.).

Следует отметить, что при увеличении pH меняется и внешний вид осадка. При отсутствии щелочи в системе выделяется мылообразный осадок, сбивающийся в комок при перемешивании, при высоких значениях pH осадок имеет другую структуру – аморфную и рыхлую.

Испытания по ионной флотации проводили на механической флотомашине ФМЛ 0,3. Во флотационную ячейку вносили 200,0 мл 0,001 моль/л раствора Y(III), вводили рассчитанное количество раствора АБСК, выдерживали в течение 3 мин для созревания осадка, пропускали пузырьки воздуха и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном продукте определяли pH_{равн} на иономере Мультитест-101 и остаточное содержание иона иттрия (фотометрически). Рассмотрено влияние соотношения компонентов на полноту флотации иттрия (таблица 4).

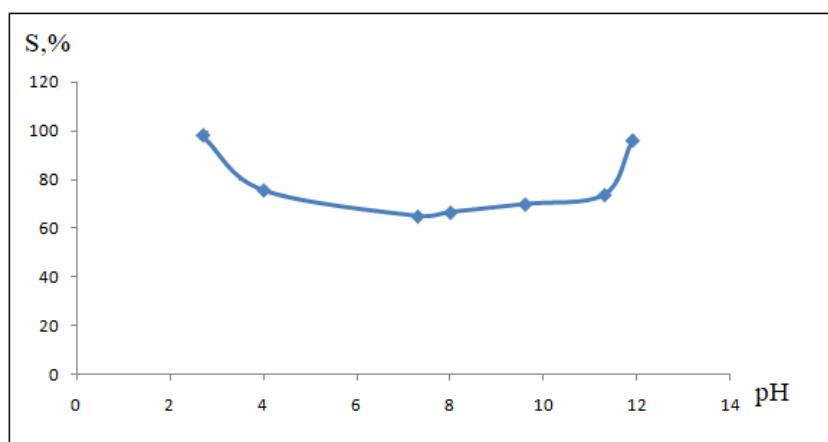


Рис. Влияние pH на осаждение ионов Y^{3+} АБСК
($C_Y = 7,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Y^{3+} :АБСК=1:3)

Таблица 4
Зависимость флотационного извлечения (R, %) ионов Y(III)
с АБСК от соотношения компонентов ($C_Y = 7,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\tau_{\text{фл}} = 5$ мин)

Sc:АБСК	pH _{равн}	R, %
1:1	3,50	27,48
1:2	3,08	66,69
1:3	2,90	87,00

Как видно из таблицы 4, при увеличении количества АБСК до трехкратного мольного избытка по отношению к иттрию так же, как и при осаждении, наблюдается рост степени его извлечения. Дальнейшее повышение концентрации ПАВ приводит к обильному пенообразованию, что плохо сказывается на качестве флотации.

Исследования показали, что флотация иттрия происходит в кислой среде. Однако литературные данные [7] свидетельствуют о том, что при ионной флотации РЗЭ додецилсульфатом натрия их извлечения в кислой среде практически не наблюдается, а начинается при pH выше 6 за счет флотации гидроксидодекилсульфатов. В связи с этим исследовано влияние щелочи на флотационное извлечение Y^{3+} алкилбензолсульфокислотой.

При pH выше 6 выпавшие в камерном продукте осадки не флотировались. Поскольку ранее было показано, что при pH выше 6 из растворов иттрия начинают осаждаться

преимущественно гидроксиды, то следует предположить, что образующийся осадок не флотировался вследствие его гидрофильности.

Таблица 5

**Зависимость флотационного извлечения ионов иттрия АБСК
в присутствии гидроксида натрия ($C_Y = 7,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Y: АБСК=1:3, $\tau_{\text{фл}}=7$ мин)**

pH _{равн}	2,90	3,07	3,79	4,60	5,10	6,03
R, %	87,00	88,85	89,38	92,35	89,30	87,90

По результатам исследований установлены оптимальные условия для ионной флотации иттрия с алкилбензолсульфокислотой: $\tau_{\text{фл}} = 7$ мин, Y:АБСК = 1:3, $v = 40$ мл/мин. Ионы Y^{3+} извлекаются раствором АБСК на 87-92 % в интервале pH 2,90 – 6,00.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Рябчиков Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., 1996.
2. Вершкова Ю.А. Извлечение редкоземельных элементов методом ионной флотации при азотнокислотной переработке апатита: специальность 05.16.03: автореферат дис. на соиск. уч. ст. к. т. н. / Вершкова Юлия Анатольевна. Апатиты, 2000. 3 с.
3. Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Мкртчян А.А., Мисник А.В. Ионная флотация Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} // МНИЖ. 2016. №4-6 (46). С 149-152.
4. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Ионная флотация редкоземельных металлов с додецилсульфатом натрия // Журн. прикладной химии. 2011. Т.84, №9. С. 1424-1430.
5. Заболотных С.А., Денисова С.А., Наговицын Р.Р. Осаждение ионов La(III), Sm(III) и Tb(III) анионогенным ПАВ алкилбензолсульфокислотой// Вестник Пермского университета. Химия. 2021г. Том 11, вып.4. С. 234-243.
6. Заболотных С.А., Денисова С.А., Хузяголова М.М. Изучение осаждения и флотационного извлечения ионов скандия алкилбензосульфокислотой и оксифосом Б// Вестник Пермского университета. Химия. 2024. Т. 14. №2. С. 52-61.
7. Станко В.В., Черненко М.Б. Популярная библиотека химических элементов. Книга вторая серебро-нильсборий. 3-еизд., испр. и доп., вдвух книгах. М. Наука. 1983. 155 с.

Об авторах

Гилёва Анастасия Сергеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, B0205nastya2002@yandex.ru

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, sw.denisova@yandex.ru

About the authors

Gileva Anastasia S., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, B0205nastya2002@yandex.ru

Denisova Svetlana A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, sw.denisova@yandex.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСФАЛЬТЕНОВ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ ПО ЗАКОНАМ «СПЕКТР – СВОЙСТВО»

Гильманшина К.А.¹, Доломатова М.М.^{1,2}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

² Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

На основе данных электронной спектроскопии определены значения средних потенциала ионизации и сродства к электрону асфальтенов, выделенных из фракции с температурой кипения выше 460 °C Шафрановской нефти. Регистрацию спектров оптического поглощения в диапазоне 280-780 нм проводили на спектрофотометре PerkinElmer LAMBDA 1050. Пониженное среднее значение потенциала ионизации 5,68 эВ и высокое среднее значение сродства к электрону 1,79 эВ асфальтенов свидетельствуют о распространенности явления переноса заряда между поликлиническими ароматическими фрагментами молекул компонентов нефтяных фракций путем взаимодействий донорно-акцепторного типа.

Ключевые слова: асфальтены, донорно-акцепторные свойства, потенциал ионизации, сродство к электрону, спектроскопия.

DETERMINATION OF THE ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF ASPHALTENES OF HIGH-VISCOSITY OIL ACCORDING TO 'SPECTRUM-PROPERTY' LAWS

Gilmanshina K.A.¹, Dolomatova M.M.^{1,2}

¹ Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

² Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

Based on electron spectroscopy data, the average ionisation potential and electron affinity values of asphaltenes isolated from the fraction with boiling point higher than 460 °C of Shafranovskaya oil were determined. Optical absorption spectra were registered in the range of 280-780 nm using a PerkinElmer LAMBDA 1050 spectrophotometer. The low average ionisation potential of 5.68 eV and high average electron affinity of 1.79 eV of the asphaltenes indicate the prevalence of charge transfer between the polycyclic aromatic fragments of molecules of the oil fraction components via donor-acceptor interactions.

Keywords: asphaltenes, donor-acceptor properties, ionisation potential, electron affinity, spectroscopy.

Полупроводниковые материалы на основе концентратов асфальтенов могут быть использованы как объекты молекулярной электроники и наноэлектроники [1]. Для их получения не требуются дорогостоящие технологии органического синтеза. Для таких сложных многокомпонентных материалов важное значение имеет изучение электронной структуры – потолка и дна зоны проводимости. В этой связи интерес представляет исследование электронных характеристик данных объектов – средних потенциалов ионизации

(ПИ) и сродства к электрону (СЭ). Целью исследования является оценка указанных характеристик для асфальтенов, выделенных из фракции с температурой кипения выше 460 °C, полученной разгонкой Шафрановской нефти.

Фракционирование нефти проводили на двухсекционном аппарате «I-Fischer». Асфальтены были выделены методом сольвентной деасфальтизации способом, разработанным И.Р. Хайрудиновым [2]. Физико-химические свойства асфальтенов представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства асфальтенов Шафрановской нефти

Наименование	Значение
Среднечисловая молекулярная масса (оптическая спектроскопия), а. е. м.	2740
Плотность при 20 °C, кг/м ³	1174
Массовая доля коксового остатка по Конрадсону, %	80
Концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) при 25 °C, 10 ¹⁹ спин/см ³ (спектроскопия ЭПР)	15,85
Массовое содержание серы, %	4.06

Методом электронной феноменологической спектроскопии [3] определили значения ПИ и СЭ толуольных растворов асфальтенов с концентрациями от 0,017 до 0,05 г/л. Электронные спектры поглощения исследованных образцов в ближней ультрафиолетовой (УФ) и видимой области (280-780 нм), зарегистрированные на спектрофотометре PerkinElmer LAMBDA 1050, представлены на рис.

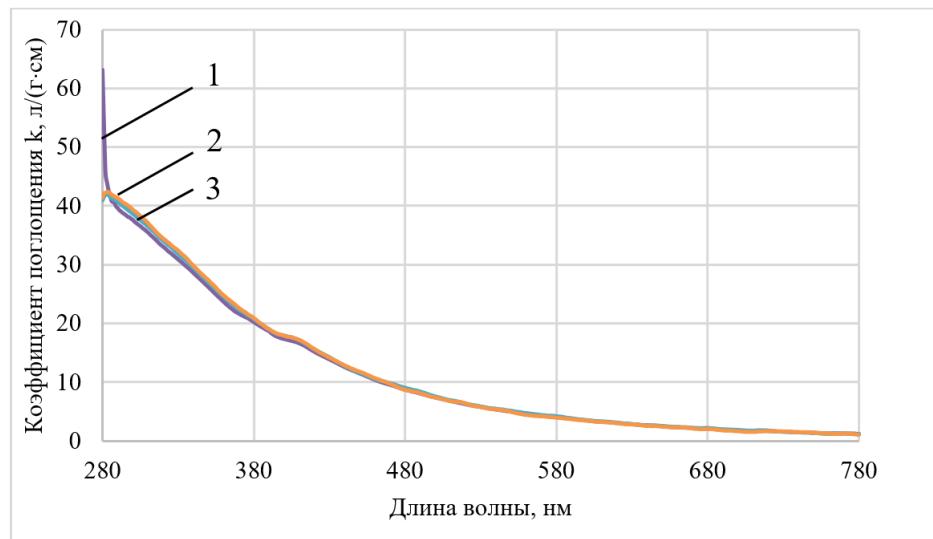


Рис. Спектры поглощения в ближней УФ и видимой областях толуольных растворов асфальтенов Шафрановской нефти:
1, 2, 3 – относительные концентрации 1.0, 1.5, 3.0

Как следует из рис. 1, спектры исследуемых растворов асфальтенов при трех разных концентрациях имеют интенсивное поглощение и непрерывный характер в исследуемом диапазоне 280-780 нм. Для всех концентраций характерны интенсивные пики при 280-337 нм. Также в спектрах имеются пики малой интенсивности при 400-407 нм, которые, по-видимому, связаны с электронными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, характерными для полициклических структур

молекул асфальтенов. При 410 нм присутствует полоса Соре, характерная для порфириновых структур. Спектры поглощения растворов асфальтенов с изменением концентрации существенно не меняются, что позволяет предположить, что их структура также не претерпевает существенных изменений.

По спектрам поглощения рассчитали интегральную силу осциллятора (ИСО) численным интегрированием с шагом интегрирования 1 нм по формуле (1):

$$\theta_{lg} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) d\lambda dn = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{k(\lambda_1) + k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} k(\lambda_i) \right], \quad (1)$$

где $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \text{ м}^2/\text{кг}$; λ – длины волн, определяющие границы спектра поглощения, нм (для УФ и видимого диапазона $\lambda_1 = 280 \text{ нм}$ и $\lambda_2 = 780 \text{ нм}$); $\Delta\lambda$ – шаг интегрирования спектра, нм; n – число разбиений спектра.

ПИ и СЭ растворов асфальтенов рассчитали через логарифмическую молярную ИСО по формулам (2) и (3):

$$IP = \alpha_1^\lambda + \alpha_2^\lambda \theta_{lg}^\lambda, \quad (2)$$

$$EA = \beta_1^\lambda + \beta_2^\lambda \theta_{lg}^\lambda, \quad (3)$$

где IP , EA – средние ПИ и СЭ, эВ; θ_{lg}^λ – логарифмическая ИСО, нм; $\alpha_1^\lambda, \alpha_2^\lambda, \beta_1^\lambda, \beta_2^\lambda$ – эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные для близких по химической природе соединений.

Средний ПИ асфальтенов составляет 5.68 эВ, среднее СЭ 1.79 эВ. Пониженное значение ПИ и высокое значение СЭ свидетельствуют о распространенности явления переноса заряда между поликлиническими ароматическими фрагментами молекул компонентов нефтяных фракций путем взаимодействий донорно-акцепторного типа.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Zang X., Dong Y., Jian C., Ferralis N., Grossman J.C. Upgrading carbonaceous materials: coal, tar, pitch, and beyond // Matter. 2022. V. 5, No. 2. P. 430-447.
2. Хайрудинов И.Р., Султанов Ф.М., Теляшев Э.Г. Современные процессы сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков. Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2011. 208 с.
3. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных молекулярных систем в химии, технологии, физике и медицине: монография. Серия «Бутлеровское наследие». Книга 6 / под ред. М.Ю. Доломатова. Казань: ООО ИИД «Бутлеровское наследие», 2024. 308 с.

Об авторах

Гильманшина Карина Айдаровна, аспирант, Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, karina_gilmanshina@mail.ru

Доломатова Милана Михайловна, канд. техн. наук, преподаватель, Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; старший преподаватель Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32, dolomatovamm@yandex.ru

About the authors

Gilmanshina Karina A., postgraduate student, Ufa State Petroleum Technological University, 450064, Russia, Ufa, Kosmonavtov st., 1, karina_gilmanshina@mail.ru

Dolomatova Milana M., Candidate of Technical Sciences, Lecturer, Ufa State Petroleum Technological University, 450064, Russia, Ufa, Kosmonavtov st., 1; Senior Lecturer, Ufa University of Science and Technology, Russia, Ufa, Zaki Validi st., 32, dolomatovamm@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ГЛИКОЛЕЙ НА РЯД СВОЙСТВ ПОЛИМАЛЕИНАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Гонеев М.С., Архипцев И.С.

Курский государственный университет, Курск, Россия

Исследована взаимосвязь между молекулярной структурой гликолов и свойствами полималеинатов на их основе. Установлено влияние пропилен-, диэтилен-, триэтилен- и неопентилгликоля на технологичность, реологические, механические характеристики смол, а также на реакционную способность и химическую стойкость. Полученные данные позволяют реализовать целенаправленный подход к подбору типа гликоля для синтеза полималеинатов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: полималеинаты, гликоли, синтез, свойства, структура, ненасыщенные полиэфирные смолы.

THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF SEVERAL GLYCOLS ON A FEW PROPERTIES OF THE POLYMALEATES

Goneev M.S., Arkhiptsev I.S.

Kursk State University, Kursk, Russia

The relationship between the molecular structure of glycols and the properties of the polymaleinates was studied. The influence of propylene, diethylene, triethylene and neopentyl glycol on the processability, rheological and mechanical characteristics of resins, as well as on reactivity and chemical resistance has been established. The data obtained will make it possible to implement a targeted approach to selecting the type of glycol for the synthesis of polymaleates with specified technological and operational properties.

Keywords: polymaleates, glycols, synthesis, properties, structure, unsaturated polyester resins.

Ненасыщенные полиэфирные смолы на малеиновой основе (полималеинаты) занимают важное место в производстве композитных материалов благодаря сочетанию технологичности, высоких эксплуатационных характеристик и экономичности [1]. Ключевым фактором, определяющим их характеристики, является структура используемых гликолов, которые влияют на гибкость полимерной цепи, плотность сшивки и совместимость с реакционноспособными мономерами [2].

Целью данной работы явилось изучение влияния молекулярной структуры четырёх гликолов (пропилен-, диэтилен-, триэтилен- и неопентилгликоля) на свойства соответствующих полималеинатов. Исследование охватывало оценку технологичности синтеза, реологических свойств, реакционной способности, химической стойкости и механических характеристик.

Синтез проводили методом поликонденсации в расплаве при подаче инертного газа в колбе-реакторе с лопастной мешалкой, прямым холодильником и измерителем температуры [3]. Мольное соотношение малеинового ангидрида к гликолю составляло 1:1,15. Целевая температура конденсации $200 \pm 5^\circ\text{C}$, процесс вели до достижения кислотного числа, соответствующего определённой конверсии, после чего масса охлаждалась, при 165°C вводился ингибитор (гидрохинон) в количестве 0,01%, затем при 90°C мономер-растворитель (стирол) в количестве 33%, далее смесь перемешивалась 2 часа. Для отверждения полученных смол в качестве инициатора использовали пероксид метилэтилкетона в сочетании с кобальтовым катализатором.

Для каждого гликоля требовалась корректировка температурного режима ввиду различных температур фазовых переходов. В частности, для пропиленгликоля проводили дополнительную низкотемпературную выдержку для связывания основной части пропиленгликоля, поскольку его температура кипения составляет 187°C , что не позволяло сразу достигнуть целевой температуры конденсации. Для неопентилгликоля требовалось предварительное расплавление ($T_{пл}=129^\circ\text{C}$). Для триэтилен- и диэтиленгликоля корректировка температурного режима не требовалась ввиду высокой температуры кипения гликолей. Таким образом, вероятно наиболее технологичными гликолями являются триэтилен- и диэтиленгликоль.

Динамическая вязкость измерялась методом ротационной вискозиметрии [4]. Полученные значения варьировались от 263 до 1023 мПа·с в ряду триэтилен-, неопентил-, диэтилен-, пропиленгликольмалеината. Прослеживается закономерность: чем больше длина гликоля, тем меньше вязкость, что объясняется увеличением подвижности макромолекулы. При этом важное значение имеет также наличие разветвлений углеродного скелета, снижающих межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей. Так, данный эффект наблюдается в случае использования неопентилгликоля — он обеспечивает более низкую вязкость, чем диэтиленгликоль несмотря на то, что последний имеет большую длину.

Время гелеобразования определялось по системе холодного отверждения [5]. Значения варьировались от 7,5 до 19,3 минут в ряду диэтилен-, пропилен-, триэтилен-, неопентилгликольмалеината. На реакционную способность смолы по отношению к сополимеризации со стиролом влияет удалённость остатков ненасыщенной кислоты (возрастающая с увеличением длины гликоля) и стерический фактор (заместители препятствуют подходу реагента). Наименьшее время гелеобразования диэтиленгликоля связано с оптимальной доступностью функциональных групп к сшивке.

Химическая стойкость отверждённой смолы определяется плотностью сшивки и устойчивостью функциональных групп гликоля к гидролизу, и наличием радикалов, которые вызывают стерические препятствия подходу коррозионного агента к молекулам полимера.

Образцы выдерживали в агрессивных средах (35%-ный водный раствор H_2SO_4 , 35%-ный водный раствор NaOH , диметилсульфоксид, ксилол, вода) в течение 72 часов, промывали, высушивали и рассчитывали степень коррозии как выраженное в процентах отношение разности массы образца до и после экспонирования к первоначальному значению. Результаты представлены в таблице.

Вода, щёлочь и кислота оказывают гидролизующее влияние на функциональные группы, а ДМСО и ксилол вымывают зольную фракцию из молекул полимера. В целом, наибольшую химическую стойкость проявляет полипропиленмалеинат, наименьшую — политриэтиленмалеинат, что обусловлено разницей в плотности сшивки ввиду различной

длины молекул гликолов. Триэтилен- и диэтиленгликольполималеинаты демонстрируют повышенную чувствительность к кислотному гидролизу из-за наличия доступных простоэфирных групп в длинной молекулярной структуре. В щелочной среде все образцы показали схожую устойчивость, что объясняется преобладающим гидролизом сложноэфирных связей.

Таблица

Результаты оценки химической стойкости исследуемых полималеинатов

Состав агрессивной среды	Использованный гликоль			
	ТЭГ	ДЭГ	НПГ	ПГ
	Степень коррозии, %			
Вода	-1,3	-0,7	-0,7	-0,1
H ₂ SO ₄	-13,4	-3,1	-0,5	0,0
NaOH	-4,6	-4,4	-4,0	-4,4
ДМСО	-14,1	-6,8	-11,5	-2,2
Ксилол	-11,9	-2,5	-4,2	-1,5

Механические характеристики отверждённых продуктов определялись методом статического изгиба [6]. Значения снижались от 38 до 77 МПа в ряду триэтилен-, диэтилен-, неопентил-, пропиленгликольмалиената. При этом удлинение при разрыве, характеризующее деформационные свойства при изгибе, возрастало в обратном порядке. Подобная зависимость объясняется различием в длине молекул, а именно короткие цепи обеспечивают жесткость, а длинные — гибкость.

Таким образом, использование гликолов с разветвленным и длинным скелетом вследствие повышения гибкости цепей сопряжено с пониженной вязкостью и прочностью полималеинатов при улучшении деформационных характеристик. Реакционная способность и химическая стойкость по большей части зависят от плотности сшивки со стиролом, но прочие факторы также оказывают определённое влияние (в частности, стерический). Оптимальным для баланса свойств, вероятно, является использование диэтиленгликоля.

Авторы выражают благодарность ООО «Курский завод композитных материалов» за материально-техническое обеспечение данной исследовательской работы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфиры: строение и свойства. М.: Химия, 1968. С. 7–10.
2. Седов Л. Н., Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. М.: Химия, 1977. С. 15–19.
3. Шведова А. Н. Технология получения полиэфирной смолы марки «ПН-1» // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2019, № 5-4. С. 78–82.
4. ГОСТ 25276-82. Полимеры. Метод определения вязкости ротационным вискозиметром при определенной скорости сдвига. М., 1982. 7 с.

5. ГОСТ 22181-2015. Смолы полиэфирные ненасыщенные. Методы определения времени желатинизации. М., 2016. 15 с.
6. ГОСТ 4648-2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб. М., 2016. 25 с.

Об авторах

Гонеев Михаил Сергеевич, студент, Курский государственный университет, 305000, Россия, г. Курск, ул. Радищева, д. 33, mgoneev@yandex.ru

Архипцев Илья Сергеевич, магистрант, Курский государственный университет, 305000, Россия, г. Курск, ул. Радищева, д. 33, i.arkhiptsev@gmail.com

About the authors

Goneev Mikhail S., student, Kursk State University, 305000, Russia, Kursk, Radishcheva st., 33, mgoneev@yandex.ru

Arkhuptsev Ilya S., Master's student, Kursk State University, 305000, Russia, Kursk, Radishcheva st., 33, i.arkhiptsev@gmail.com

**ДИЗАЙН СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДИФИКАЦИИ
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ:
ПРЕПАРАТЫ ФАБОМОТИЗОЛА**

Гришанин Г.В., Лалушева Д.В.

Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

Научный руководитель: Сидоренко Полина Васильевна

Научный консультант: Будаева Юлия Николаевна

В статье рассматриваются синтетические лекарственные вещества на основе селективного небензодиазепинового анксиолитика – фабомотизола, полученные путём компьютерной модификации для моделирования их биологической активности, освещается зависимость фармакологической активности и других показателей от их химической структуры. В ходе исследования были предложены новые структурные модификации с целью улучшения фармакологических свойств препарата, селективности к цели и устойчивости к метаболическому разрушению

Ключевые слова: фабомотизол, невротические расстройства, компьютерная модификация.

**STRUCTURE DESIGN OF SYNTHETIC DRUGS BASED ON THE PRINCIPLE OF
COMPUTER MODIFICATION FOR MODELING THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY:
FABOMOTISOL PREPARATIONS**

Grishanin G.V., Lalusheva D.V.

Volgograd State Medical University, Volgograd, Russia

Scientific supervisor: Polina Vasilyevna Sidorenko

Scientific counsellor: Yulia Nikolayevna Budayeva

The article deals with synthetic drug substances based on selective non-benzodiazepine anxiolytic - fabomotisol, obtained by computer modification for modelling their biological activity, the dependence of pharmacological activity and other parameters on their chemical structure is highlighted. In the course of the study, new structural modifications were proposed to improve the pharmacological properties of the drug, selectivity to the target and resistance to metabolic degradation

Keywords. fabomotisol, neurotic disorders, computer modification.

Введение

Фабомотизол (4-[2-[(6-этокси-1Н-бензимидазол-2-ил)сульфанил]этил]морфолин) является селективным небензодиазепиновым анксиолитиком, действующим на σ_1 -рецепторы в нервных клетках головного мозга, стабилизирует GABA/бензодиазепиновые рецепторы и также восстанавливает чувствительность к эндогенным медиаторам торможения. Фабомотизол способствует повышению биоэнергетического потенциала нейронов и оказывает нейропротекторное действие: восстанавливает и защищает нервные клетки. При пероральном пути введения хорошо и быстро всасывается из ЖКТ. $C_{max} = 0.130 \pm 0.073$ мкг/мл; $T_{max} = 0.85 \pm 0.13$ ч. Подвергается эффекту "первого прохождения" через печень, основными путями метаболизма являются гидроксилирование по ароматическому кольцу бензимидазольного цикла и окисление по морфолиновому фрагменту. Интенсивно распределяется по хорошо васкуляризованным органам, характерен быстрый перенос из центрального пула (плазмы крови) в периферический (сильно васкуляризованные органы и ткани).

При приеме внутрь $T_{1/2}$ фабомотизола составляет 0.82 ± 0.54 ч. Короткий $T_{1/2}$ обусловлен интенсивной биотрансформацией фабомотизола и быстрым распределением из плазмы крови в органы и ткани. Выводится преимущественно в виде метаболитов и частично в неизмененном виде с мочой и калом. При длительном применении не кумулирует в организме.

На сегодняшний день в лечении невротических расстройств, взаимосвязанных со стрессом, а также с соматоформными расстройствами, применяются психотропные лекарственные препараты разных фармакологических групп, включающие: β -блокаторы, антидепрессанты, транквилизаторы и др.

Одним из современных достижений в разработке принципиально новых анксиолитических лекарственных средств является создание селективного анксиолитика, производного бензимидазола – фабомотизола, являющегося в настоящее время лидером фармацевтического рынка России среди препаратов указанного типа действия. Оригинальный механизм его действия связан со способностью восстанавливать стрессиндуцированное падение связывающей способности бензодиазепинового участка ГАМКА-рецептора, взаимодействием с σ_1 -, мелатониновыми MT1- и MT3-рецепторами и регуляторным участком моноаминооксидазы МАО типа А. В доклинических исследованиях фабомотизола установлено, что он является нетоксичным соединением и его анксиолитическое действие на различных моделях тревожных состояний реализуется в дозах от 0,5 до 10,0 мг/кг. В спектре фармакологической активности фабомотизола анксиолитическое действие сочетается со стимулирующим компонентом без седативных и миорелаксантных эффектов, препарат также обладает вегетостабилизирующими, нейропротекторными, кардиопротекторными свойствами

Цель статьи – исследовать полученные путем компьютерной модификации лекарственные вещества на основе фабомотизола для установления их фармакологической активности, сделать соответствующие выводы на основании их химической структуры.

Материалы и методы.

При выполнении научно-исследовательской работы провели анализ современной научной литературы и научных статей по теме исследования, прогнозирование фармакологической активности проводилось с привлечением интернет-ресурсов PASS Online, ADMETlab 2.0.

Результаты и обсуждения.

Нами были предложены модифицированные соединения на основе рассматриваемого лекарственного препарата, для прогнозирования фармакодинамических и

фармакокинетических показателей которых мы использовали программы PASS Online и ADMETlab 2.0.

Таблица

№	Структура	Наименование
1		Фабомотизол
2		Соединение 1
3		Соединение 2

Компьютерная программа PASS Online позволяет предсказывать по структурной формуле соединения свыше 700 эффектов и механизмов действия с точностью ~85 % при скользящем контроле с исключением по одному. Работа PASS основана на анализе зависимостей структура-активность для веществ из выборки, содержащей более 45000 разнообразных биологически активных веществ. Биологическая активность описывается в PASS Online. Выдаваемые результаты прогноза помимо названий активности включают в себя оценки вероятностей наличия (Pa) и отсутствия (Pi) каждой активности, имеющие значения от 0 до 1. Поскольку эти вероятности рассчитываются независимо их сумма не равна единице. Чем больше для конкретной активности величина Pa и чем меньше величина Pi , тем больше шанс обнаружить данную активность в эксперименте.

Подход, применяемый в PASS Online для прогнозирования биологической активности того или иного химического соединения, базируется на предположении, что «активность = структура», а структура соединения, в свою очередь, описывается ее отдельными функциональными элементами (дескрипторами) – радикалами, функциональными группами атомов.

ADMETlab 2.0 – это компьютерный инструмент, предназначенный для оценки фармакокинетических параметров/свойств лекарственных веществ на основе их молекулярных структур. В данной статье будут отражаться результаты, отражающие сведения об их биодоступности и токсичности, по следующим показателям:

1. Калиевый канал hERG является одной из важнейших антимишеней, определяющих кардиотоксичность потенциальных лекарств.

2. Всасывание лекарственного соединения через клеточную оболочку кишечника человека (HIA (human intestinal absorption)) является важным свойством для потенциальных кандидатов в лекарственные препараты, поскольку является одним из ключевых процессов, определяющих биодоступность препарата при пероральном приеме.

3. Blood-brain barrier permeability – показатель, позволяющий оценить способность прохождения химического соединения через ГЭБ. Для его определения высчитывается уровень свободной диффузии, учитывая ряд характеристик вещества: его липофильность, молярную массу, количество водородных связей и др.

4. LogS – логарифм растворимости молекулы в воде. Низкая растворимость указывает на плохое всасывание и проблемы с распределением препарата.

5. LogP – логарифм коэффициента распределения соединения между органической фазой и водной фазой при нейтральном уровне pH.

6. LogD – логарифм коэффициента распределения соединения между органической и водной фазами при заданном значении pH.

7. H-HT (Human Hepatotoxicity) – показатель токсичности для человеческих гепатоцитов.

8. Rat Oral Acute Toxicity – это показатель острой пероральной токсичности у крыс, которая проявляется неблагоприятными эффектами, возникающими после орального введения одной или нескольких доз в течение 24 часов.

9. PPB (plasma protein binding) – это степень связывания соединений с белками плазмы крови. Она влияет на объём распределения, клиренс и время полужизни исследуемого препарата.

Таблица 1

Сравнительный анализ препаратов по показателям биодоступности

№	Соединение	Log S	Log P	Log D	HIA	PPB	BBB
1	Фабомотизол	-3.103	2.747	3.118	0.004	92.78%	0.812
2	Соединение 1	-2.241	0.644	1.36	0.773	24.33%	0.028
3	Соединение 2	-4.368	3.419	2.994	0.008	97.24%	0.108

Соединения с высокими значениями связывания в меньшей степени депонируются в органах, не подвержены интенсивному метаболизму, однако в этом случае необходимо вводить большие дозы лекарственного средства, возрастает вероятность токсических эффектов.

Низкие значения связывания соответствуют большим концентрациям свободной лекарственной формы и, как следствие, возможно достичь более высоких значений объема распределения, однако такие вещества в большей степени подвержены системному метаболизму.

Исходя из полученных данных, дающих представление о биодоступности рассматриваемых соединений, наблюдаем следующее:

Соединение 1 в сравнение с рассматриваемым препаратом – Фабомотизолом, обладает более высокими показателями распределения и растворимости, что способствует более легкому и быстрому всасыванию через клеточную оболочку кишечника человека, однако имеет низкую степень связывания с белками плазмы крови и относительно низкую способность прохождения через гематоэнцефалический барьер.

Соединение 2 в сравнение с рассматриваемым препаратом – Фабомотизолом, отличается наиболее высокими способностями связывания с белками плазмы и всасывания через клеточную оболочку кишечника человека. В совокупности с высоким показателем распределения при нейтральном уровне pH, соединение обладает лучшей биодоступностью, чем Соединение 1, но низкие проходимость через гематоэнцефалический барьер и растворимость в воде.

Таблица 2

Сравнительный анализ препаратов по показателям токсичности

№	Соединение	Rat Oral Acute Toxicity	Н-НТ	hERG
1	Фабомотизол	0.266	0.662	0.145
2	Соединение 1	0.183	0.865	0.173
3	Соединение 2	0.053	0.202	0.657

Получив сведения о токсичности исследуемых соединений, выявили, что оба модифицированных соединения обладают более низкой пероральной токсичностью у крыс, а также другие отличия от рассматриваемого препарата – Фабомотизола:

Соединение 1 обладает более высокими показателями кардиотоксичности и гепатотоксичности для человека.

Соединение 2 отличается низкой токсичностью для гепатоцитов человека, но высокой кардиотоксичностью.

Выводы

Исследование продемонстрировало, что выбранные структурные модификации приводят к существенному улучшению фармакологических и физико-химических свойств производных фабомотизола, однако отрицательно отличаются по показателю кардиотоксичности.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что дизайн структуры препаролов фабомотизола имеет большой потенциал для разработки новых препаратов с улучшенными фармакологическими свойствами и более высоким профилем безопасности и эффективности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. ADMETlab 2.0 [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://admetmesh.scbdd.com/>
2. PASS Online [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.way2drug.com/>
3. Фабомотизол [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.vidal.ru/>
4. Фармакология. Курс лекций [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://e-library/>
5. Основы фармакокинетики и фармакодинамики лекарственных средств [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://elib.osu.ru/>
6. Фармакологическая логика под редакцией С.М. Дроговоз [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://medfsh.ru/>
7. Основы токсикологии токсичных химических веществ [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ru.z-library.sk/>

Об авторах

Гришанин Григорий Владиславович, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 400066, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1, xggrishanin.23@mail.ru

Лалушева Демира Валерьевна, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 400066, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1, demilalusheva@gmail.com

About the authors

Grishanin Gregory V., student, Volgograd State Medical University, 400066, Russia, Volgograd, Pavshykh Bortsov Square, 1, ggrishanin.23@mail.ru

Lalusheva Demira Valeyevna, student, Volgograd State Medical University, 400066, Russia, Volgograd, Pavshykh Bortsov Square, 1, demilalusheva@gmail.com

ВЛИЯНИЕ КАТАМИНА АБ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИТТРИЯ С ХРОМАЗУРОЛОМ S

Гугало У.М., Денисова С.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучено влияние катамина АБ на комплексообразование ионов иттрия с хромазуролом S. Зарегистрированы спектры светопоглощения красителя и его комплексов с иттрием в двойной системе и в присутствии катамина АБ, найдены оптимальные условия комплексообразования. Методами насыщения и изомолярных серий установлен состав комплексов. Определены условные константы устойчивости комплексов, построены градуировочные графики, рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения, изучено влияние мешающих ионов.

Ключевые слова: спектрофотометрия, катамин АБ, хромазурол S, иттрий.

EFFECT OF CATAMINE AB ON THE COMPLEXATION BETWEEN YTTRIUM AND CHROME AZUROL S

Gugalo U.M., Denisova S.A.

Perm State University, Perm, Russia

The effect of catamine AB on complexation of yttrium ions with chrome azurol S has been studied. Light absorption spectra of the dye and complexes with yttrium in the presence and the absence of catamine AB were recorded. The optimal conditions for complexations were determined. By using methods of saturation and isomolar series the ratio between metal ion and reagent was found for complexes. Conditional stability constants were determined, calibration curves were constructed, the molar light absorption coefficients were calculated, the influence of interfering ions was studied.

Keywords: spectrophotometry, catamine ab, chrome azurol s, yttrium.

В спектрофотометрических методах анализа для определения ионов металлов широко используют их реакции с органическими красителями. Эти методы обладают массой достоинств благодаря доступности, надежности и универсальности. Однако, фотометрические реакции не отличаются селективностью и чувствительностью.

Для улучшения аналитических характеристик реакций занимаются поиском и синтезом новых реагентов или используют способ улучшения взаимодействия катионов металлов с металлохромными реагентами при помощи введения в систему третьего компонента, например ПАВ.

Многими исследователями [1, 2] было отмечено, что применение ПАВ существенно улучшает важнейшие характеристики спектрофотометрических реакций. Авторы работы [3] сделали вывод о том, что при помощи введения ПАВ в некоторых цветных реакциях могут быть достигнуты следующие улучшения: почти полное устранение влияния светопоглощения

реагента благодаря высокой контрастности реакции, резкое возрастание чувствительности определения и высокая точность определения за счет узких, хорошо разрешенных полос светопоглощения продуктов реакции.

При концентрации ПАВ ниже критической точки мицеллообразования (ККМ) или близкой к ней наблюдается образование нейтральных, мало растворимых в воде частиц ионных ассоциатов между реагентом и ПАВ, стабилизируемых как электростатическими, так и гидрофобными взаимодействия [4, 5]. За счет образования ассоциатов, происходит изменение взаимодействия между молекулами воды и реагентом, делающее среду более полярной. Благодаря этому происходит изменение протолитических, таутомерных и комплексообразующих свойств реагента, его электронных спектров поглощения и испускания света, а также ослабление гидратации, связанного с реагентом иона металла [5-7].

Предпочтение при модифицировании реакций комплексообразования отдают КПАВ, солям (чаще всего галогенидам) четвертичных аммониевых оснований (ЧАС) [8]. Ранее проводимые исследования, главным образом затрагивали использование индивидуальных ПАВ, например, цетилпиридиния и цетилtrimетиламмония [1, 4, 9]. Однако исследования, проводимые на кафедре Пермского университета, показали эффективность использования для улучшения оптических свойств недорогого промышленно выпускаемого КПАВ – катамина АБ [10-14].

Чаще всего модификация цветных реакций ионов металлов становится возможным при использовании красителей трифенилметанового ряда.

Поэтому предстало интерес изучить закономерности комплексообразования между ионами иттрия (III) и трифенилметановым красителем хромазуролом S (ХАЗ) в присутствии промышленно выпускаемого КПАВ катамина АБ.

Для изучения оптимальных условий комплексообразования иттрия с хромазуролом S в двойной системе и в присутствии катамина АБ провели визуальный скрининг окраски растворов реагента и его комплексов с иттрием при различных значениях кислотности среды. Исследования показали, что наиболее высокая контрастность между окраской реагента и его комплекса с ионами иттрия в двойной системе наблюдалась при pH 6,16 и 7,90. В присутствии ПАВ комплексообразование происходит и в более щелочной среде – при pH 8,66.

При значениях pH 6,16 и 7,90 зарегистрированы спектры светопоглощения растворов ХАЗ и его комплексов с Y^{3+} (рис. 1). Оптические характеристики реагента и комплексов в двойной системе обобщены в табл. 1.

Таблица 1

**Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с иттрием в зависимости от pH
($C_{ХАЗ} = 1,54 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_Y = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см)**

pH	ХАЗ (на фоне воды)		ХАЗ – Y (на фоне воды)		ХАЗ – Y (на фоне реагента)	
	λ_{max} , нм	A λ_{max}	λ_{max} , нм	A λ_{max}	λ_{max} , нм	A λ_{max}
6,16	429	1,3107	436	1,1628	503	0,2696
7,90	427	1,3132	557	1,4983	557	1,4574

Исследования показали, что значение pH среды значительно влияет на положение максимума светопоглощения комплекса. При увеличении pH с 6,16 до 7,90 наблюдается батохромный сдвиг λ_{max} комплексов с 503 нм до 557 нм. Контрастность реакции при этом достигает 130 нм.

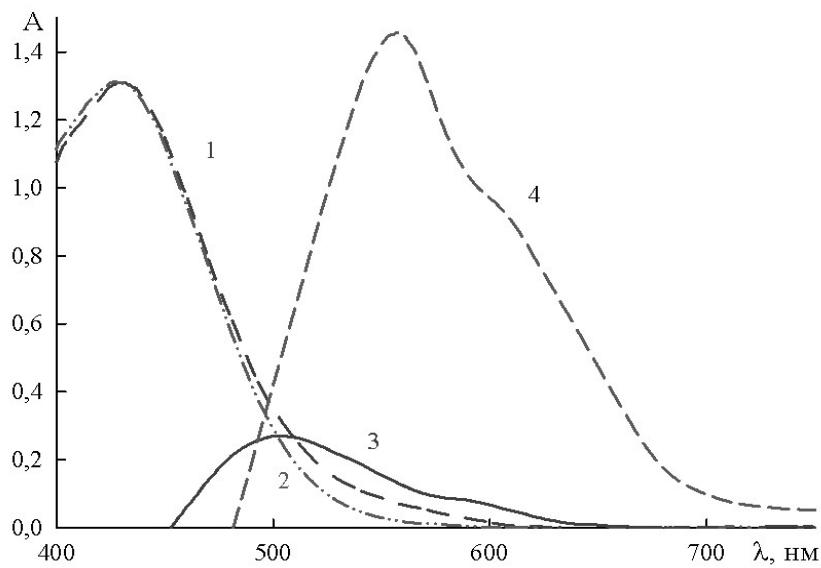


Рис.1. Спектры светопоглощения XАЗ (1-2) и его комплексов с Y^{3+} на фоне реагента (3-4) при рН: 6,16 (1, 3); 7,90 (2, 4); ($\text{C}_{\text{XАЗ}} = 1,54 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{Y}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см)

При различных значениях рН в интервале от 6,16 до 8,66 зарегистрированы спектры светопоглощения растворов XАЗ и его комплексов с иттрием (III) в присутствии катамина АБ (рис. 2). Оптические характеристики реагента и образующихся комплексов в тройной системе приведены в табл. 2.

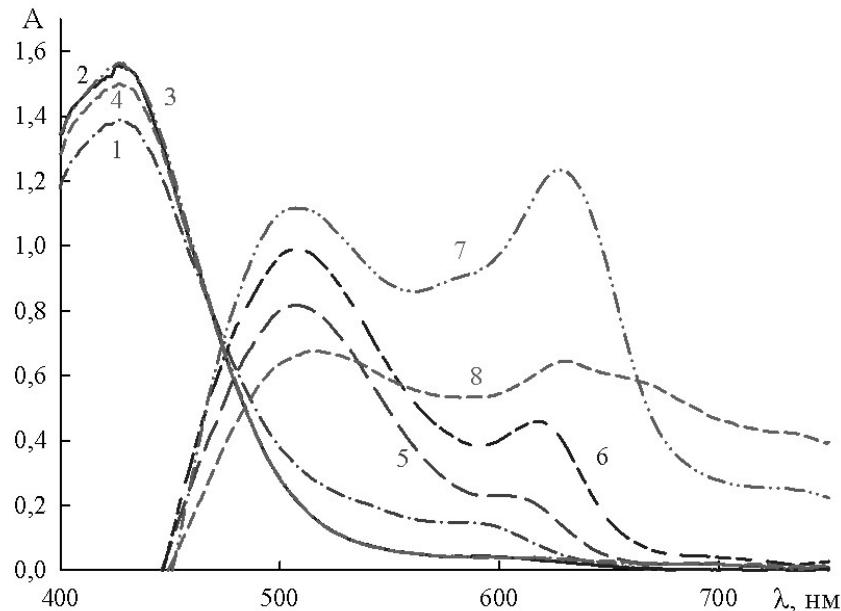


Рис.2. Спектры светопоглощения XАЗ (1-4) и его комплексов с Y^{3+} в присутствии ПАВ на фоне реагента (5-8) при рН: 6,16 (1, 5); 7,27 (2, 6); 7,90 (3, 7); 8,66 (4, 8); ($\text{C}_{\text{XАЗ}} = 1,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{C}_{\text{Y}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\text{C}_{\text{Kat}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1$ см)

Анализ полученных данных свидетельствует, что введение ПАВ не оказывает влияния на положение λ_{max} реагента. На спектрах светопоглощения комплексов при значениях рН выше 6,16 появляется второй максимум светопоглощения. Максимальная интенсивность светопоглощения комплексов в тройной системе также наблюдается при рН 7,90, происходит батохромный сдвиг λ_{max} комплекса до 628 нм, контрастность реакции достигает 201 нм.

Изучена зависимость оптических характеристик цветной реакции Y^{3+} с ХАЗ от количества введенного катамина АБ, так как концентрация ПАВ существенно влияет на комплексообразование. Визуальный скрининг окраски растворов при pH 7,90 показал, что при концентрации ПАВ $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (близкой к ККМ) и ниже растворы мутнели, а концентрация выше $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводила к исчезновению контрастности реакции.

На рис. 3 представлены спектры светопоглощения комплексов ХАЗ с Y^{3+} в присутствии катамина АБ при различных концентрациях ПАВ. Оптические характеристики реагента и его комплексов при этих условиях обобщены в табл. 3.

Таблица 2

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с иттрием в присутствии катамина АБ в зависимости от pH
($C_{ХАЗ} = 1,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_Y = 3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Kat} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1$ см)

pH	ХАЗ – Kat		ХАЗ – Y – Kat			
	на фоне воды		на фоне воды		на фоне реагента	
	λ_{max} , нм	$A \lambda_{max}$	λ_{max} , нм	$A \lambda_{max}$	λ_{max} , нм	$A \lambda_{max}$
6,16	427	1,3877	475	1,2390	507	0,8177
7,27	427	1,5567	472	1,3313	507	0,9902
			618	0,4883	617	0,4585
7,90	427	1,5628	483	1,4276	507	1,1166
			629	1,2921	628	1,2335
8,66	427	1,5002	429	1,2686	517	0,6754
			629	0,6789	629	0,6450

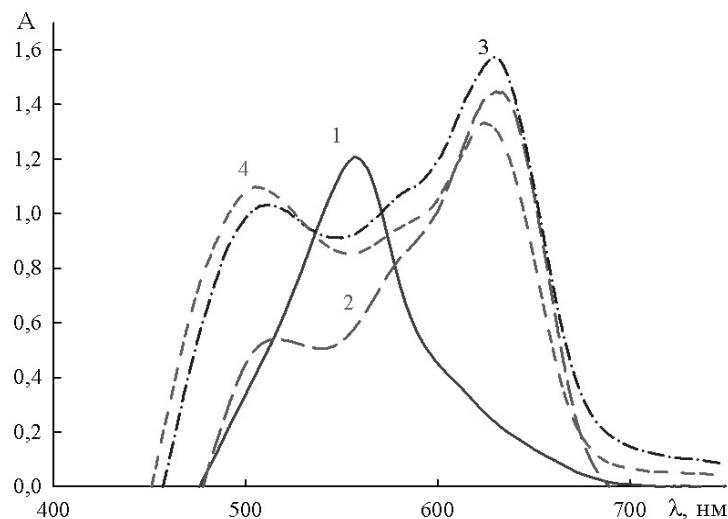


Рис.3. Спектры светопоглощения комплексов Y^{3+} с ХАЗ в присутствии катамина АБ
на фоне реагента, моль/л: 0,0 (1); $1,0 \cdot 10^{-3}$ (2); $1,3 \cdot 10^{-3}$ (3); $1,6 \cdot 10^{-3}$ (4)
($pH = 7,90$; $C_{ХАЗ} = 1,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_Y = 6,40 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1$ см)

Исследования показали, что в двойной системе наблюдается только один максимум светопоглощения комплексов. В присутствии ПАВ происходит батохромный сдвиг λ_{max} до 624-630 нм, а также появляется второй максимум при 495 нм. Наибольшая интенсивность светопоглощения комплексов наблюдается при концентрации катамина АБ $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для развития окраски комплексов при pH 7,90 в системе с катамином АБ достаточно 10 минут, в двойной – 15 минут. При этом оптическая плотность растворов комплексов в двойной

системе устойчива в течение 15 минут, по истечении которых наблюдается ее падение, в то время как окраска комплексов в тройной системе остается устойчивой на протяжении длительного промежутка времени.

Для определения состава комплексов иттрия с ХАЗ использовали методы изомолярных серий и насыщения. Установлено, что в двойной системе наблюдается ступенчатое комплексообразование с образованием комплексов с соотношением Y:ХАЗ 1:1 и 1:2, а в присутствии катамина АБ происходит увеличение числа координированных лигандов до трех, приводящее к образованию комплексов иттрия с ХАЗ в соотношении 1:3.

Таблица 3

Оптические характеристики ХАЗ и его комплексов с иттрием

в присутствии катамина АБ

($pH = 7,90$; $C_{ХАЗ} = 1,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_Y = 6,40 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1$ см)

Система	ХАЗ – Kat		ХАЗ – Y – Kat				
	C_{Kat} , моль/л	на фоне воды		на фоне воды		на фоне реагента	
		λ_{max} , нм	$A \lambda_{max}$	λ_{max} , нм	$A \lambda_{max}$	λ_{max} , нм	$A \lambda_{max}$
0	435	1,6448		557	1,2795	557	1,2070
$1,0 \cdot 10^{-3}$	434	1,9980		497	1,5630	631	1,4444
$1,3 \cdot 10^{-3}$	424	1,5327		495	1,4667	505	1,1056
				627	1,6090	630	1,5723
$1,6 \cdot 10^{-3}$	424	1,4802		491	1,3811	505	1,0979
				626	1,3517	624	1,3315

Коэффициенты молярного светопоглощения ϵ для двойной и тройной системы были рассчитаны по градуировочным графикам, представленных на рис. 4.

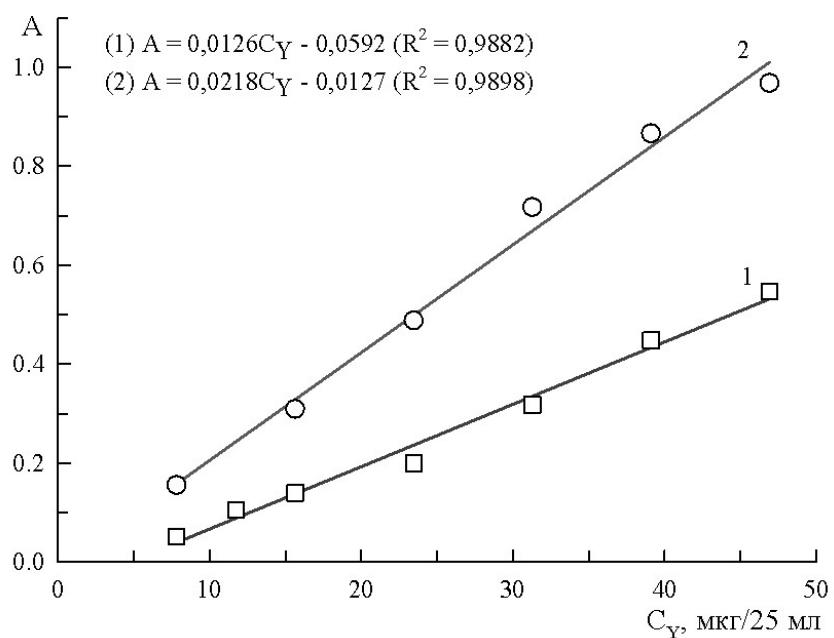


Рис.4. Градуировочные графики для систем:
(1) ХАЗ – Y ($l = 2$ см; $\lambda = 557$ нм); (2) ХАЗ – Y – Kat ($l = 1$ см; $\lambda = 630$ нм)
($pH = 7,90$; $C_{ХАЗ} = 1,92 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Kat} = 1,30 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Для изучения закономерностей комплексообразования для обеих систем по методу Бабко определены условные константы устойчивости комплексов. Результаты расчетов

коэффициентов молярного светопоглощения ϵ и констант устойчивости комплексов иттрия с ХАЗ обобщены в таблице 4.

Для проверки воспроизводимости и правильности метода фотометрического определения иттрия с ХАЗ в присутствии катамина АБ использовали метод введенено-найдено. Согласно результатам, при введении 23,46 мкг иттрия доверительные границы составляют $23,38 \pm 0,19$ мкг. Относительная ошибка – 0,34%.

Таблица 4

Оптические характеристики комплексов ХАЗ – Y и ХАЗ – Y – Kat при pH 7,90

Система	C_{Kat} , моль/л	λ	ϵ	β'
$XA3 - Y$	0,00	557	$1,10 \cdot 10^4$	$3,30 \cdot 10^{15}$
$XA3 - Y - Kat$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	630	$4,70 \cdot 10^4$	$3,01 \cdot 10^{23}$

Так как ХАЗ не является селективным реагентом на иттрий и образует окрашенные комплексы со многими ионами металлов для разработки методики спектрофотометрического определения иттрия с ХАЗ в присутствии катамина АБ рассмотрено влияние ряда мешающих ионов.

Для этого в мерную колбу на 25,0 мл вводили 2,50 мл 0,1% раствора ХАЗ, 3,00 мл буферного раствора (pH = 7,90), 1,50 мл раствора $Y(NO_3)_3$ с концентрацией иттрия 15,6 мкг/мл, раствор мешающего иона, 2,50 мл 0,013 моль/л раствора катамина АБ, доводили до метки дистиллированной водой. Через 10 минут замеряли оптическую плотность растворов комплексов на фоне холостой пробы в кюветах на 1 см при длине волны 630 нм.

Погрешность определения меньше 5% наблюдается в присутствии следующих мольных соотношений металлов к иттрию: $Ba(II) - 1:1$; $Ca(II) - 1:1$; $Ga(II) - 1:1$; $In(III) - 1:1$; $Mg(II) - 0,5:1$; $Sr(II) - 1:1$; $Zn(II) - 1:1$; $Zr - 0,25:1$. На фотометрическое определение Y с ХАЗ наиболее сильное мешающее влияние оказывают ионы алюминия, железа (III) и скандия. Для возможности проведения определения в присутствии большого количества мешающих компонентов требуется предварительное разделение ионов.

Заключение

Обобщая полученные результаты, следует отметить перспективность использования катамина АБ для модификации реакции ХАЗ с иттрием, введение которого приводит к увеличению контрастности реакции, увеличению чувствительности и устойчивости комплексов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Гаджиева С.Р., Гусейнов Ф.Э., Чырагов Ф.М. Влияние катионных ПАВ на комплексообразование лютеция (III) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62, №8. С.807.
2. Тананайко М.М., Вдовенко О.П. Комплекс алюминия (III) с пирокатехиновым фиолетовым и цетилпиридинием // Журнал аналитической химии. 1975. Т.30, №6. С.1095.
3. Савин С.Б., Чернова Р.К., В.В. Белоусова В.В. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в системах органический реагент - ион металла - ПАВ // Журнал аналитической химии. 1978. Т.33, № 8. С.1473-1480.

4. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Соколов А.Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными ПАВ // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36, №5. С.850.
5. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Поверхностно-активные вещества // М.: Наука. 1991. С.251.
6. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества анализе. Основные достижения и тенденции развития // Журнал аналитической химии. 2000. Т.55, №7. С.679.
7. Штыков С.Н., Паршина, Е.В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. № 7. С.740.
8. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнometалльные комплексы и их применение в аналитической химии // М.: Химия. 1983. С.101.
9. Назаренко А.Ю. Определение Ti (IV) и Ge (IV) дисульфофенилфлуороном и комплексным катионным ПАВ // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, №5. С.828
10. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние катамина АБ на комплексообразование лантана и тулия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. 2019. Т.9, №1. С. 28-38.
11. Денисова С.А., Леснов А.Е. Влияние ПАВ различной природы на спектрометрические характеристики комплекса скандия с ксиленоловым оранжевым // Вестник Пермского университета. 2019. Т.9, №3. С.240-249.
12. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуролом S в присутствии катамина АБ // Вестник Пермского университета. 2018. Т.8, №1. С.39-53.
13. Денисова С.А., Заболотных С.А., Голдобина Т.И. Влияние катамина АБ на комплексообразование скандия с пирокатехиновым фиолетовым // Вестник Пермского университета. 2022. Т.12, №4. С.221-230.
14. Драчев А.М., Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование эриохромцианина R с катионами алюминия и железа (III) в присутствии ПАВ // Вестник Пермского университета. 2021. Т.111, №2. С.214-224.

Об авторах

Гугало Ульяна Максимовна, магистрант, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, gugalo.ulyana@gmail.com

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, sw.denisova@yandex.ru

About the authors

Gugalo Ulyana M., Master Student, Perm State University, 614068,15, Bukireva st., Perm, Russia, gugalo.ulyana@gmail.com

Denisova Svetlana A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of analytical chemistry and expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, sw.denisova@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАУЧУКСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Еремеева Д.М., Григорьева Д.К., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Термохимическая конверсия полимерных отходов, например пластмасс и эластомеров, имеет экологические перспективы, что требует первостепенного внимания к исследованию протекающих при утилизации процессов. Работа посвящена исследованию продуктов термического разложения композиционного каучуксодержащего материала – резины автомобильных шин. Были установлены органические продукты пиролиза образца в инертной атмосфере, определено содержание твердого остатка.

Ключевые слова: термическая деструкция, каучук, полимерные композиционные материалы, резиновые смеси, пиролиз.

INVESTIGATION OF CHEMICAL DEGRADATION PRODUCTS OF RUBBERCONTAINING MATERIALS

Eremeeva D.M., Grigorieva D.K., Mokrushin I.G., Krasnovskikh M.P.

Perm State University, Perm, Russia

Thermochemical conversion of polymer waste, such as plastics and elastomers, has environmental prospects, which requires primary attention to the study of processes. The work is devoted to the study of thermal decomposition products of composite rubber-containing material of end-life tyres. The pyrolysis products of the organic part of the material, as well as the quantitative and qualitative composition of the solid residue, were determined.

Keywords: thermal disposal, rubber, polymer composite materials, rubber mixtures, pyrolysis.

В настоящее время полимерные композиционные материалы на основе натурального и синтетических каучуков широко применяются в различных отраслях промышленности, что нередко требует увеличения температурного предела их эксплуатации [1]. В структуре мирового потребления каучуков на долю шинного сектора приходится 57,7%, на долю производства РТИ — 42,3% [2]. Современные резинотехнические изделия, как правило, представляют собой пространственные композиты из разнородных материалов, обладающие большой устойчивостью к различным разрушающим воздействиям, что обеспечивает их безопасность и надежность при эксплуатации. К сожалению, именно это становится препятствием при их утилизации после завершения жизненного цикла [3]. Например, в среднем автомобильные шины состоят на 40-50% из полимерных материалов (таких как бутадиен-стирольный каучук), на 30-35% из наполнителей, на 15-20% из смягчителей (таких как масла и смолы), на 2-5% из вулканизирующих агентов (таких как серосодержащие соединения) и на 5-10% из добавок (например гексаметоксиметилмеламина, потенциально опасного для здоровья человека).

Известно, что главными свойствами каучуков, предопределившими их использование в резинах, является эластичность в сочетании с низкой плотностью и износостойкостью, которую многократно увеличивают введением в каучук активного наполнителя. В настоящее время двумя основными высокоактивными наполнителями резин являются технический углерод и кремнекислотный наполнитель, силика или белая сажа [4, 5].

Цель данной работы – исследование термического поведения эластомерного материала на основе каучука и установление возможных продуктов его термической утилизации.

Прокаливание образца проводили в соответствие с ГОСТ 19816.4-91 в 2 этапа (550 и 950°C), зольный остаток составил 33,5%, преимущественно состоит из оксидов кремния и металлов – цинка, железа, кальция, алюминия, титана. Остальная часть массы образца приходится на органические и полимерные составляющие.

Идентификация продуктов быстрого пиролиза исследуемого образца при 600°C в инертной атмосфере проводилась методом пиролитической газовой хроматографии на приборе Agilent 7890B с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B и пиролитической приставкой FrontierLab Multi-Shot Pyrolyzer PY-3030D. Пирохроматограмма образца представлена на Рисунке 1.

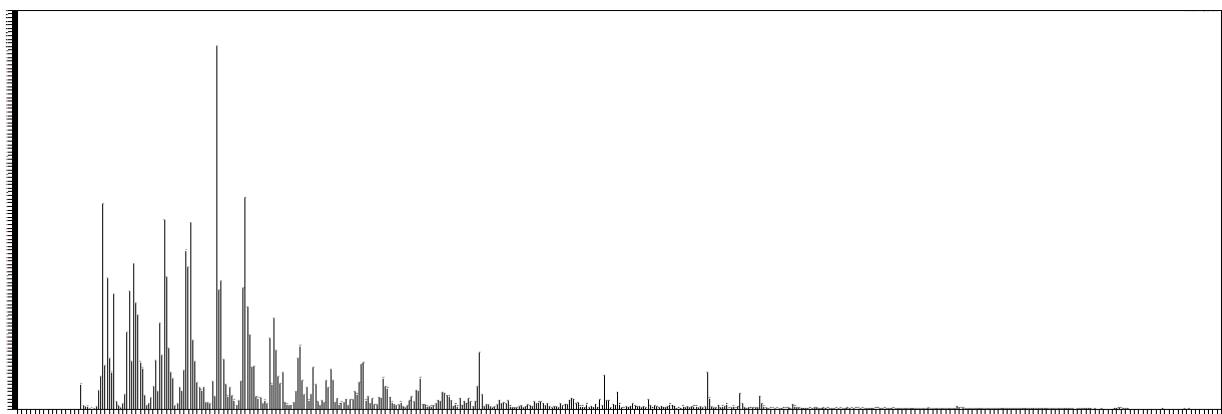


Рис. 1. Пирохроматограмма образца на основе каучуков

Данный метод широко применяется для установления веществ, образующихся в результате термических способов утилизации аналогичных изучаемому материалов при пиролизе и сжигании [6]. Термическая деструкция органической части образца в инертной среде определяет предельную стабильность полимера в отсутствие других факторов, ускоряющих разложение. Она соответствует условиям, при которых химические связи могут самопроизвольно разрываться со значительной скоростью, поскольку макромолекулы приобретают достаточно энергии.

Сложность в определении состава продуктов термического разложения резиновой смеси связана с необходимостью регистрации и идентификации большого числа веществ различных классов. Хроматограмма выхода веществ представлена на рисунке 2, некоторые идентифицированные вещества представлены в таблице.

В рамках проведенного исследования были идентифицированы соединения, формирующиеся при термическом разложении резины, как из самого материала на основе каучука (бутадиен-изопрен-стирольного типа), так и мягчителей (восков и масел), добавок (фениламины, фенолы). При утилизации методом пиролиза эти органические вещества

становятся компонентами товарных продуктов – битумов или пиролизного жидкого топлива, которое может дополнительно подвергаться очистке от потенциально опасных соединений.

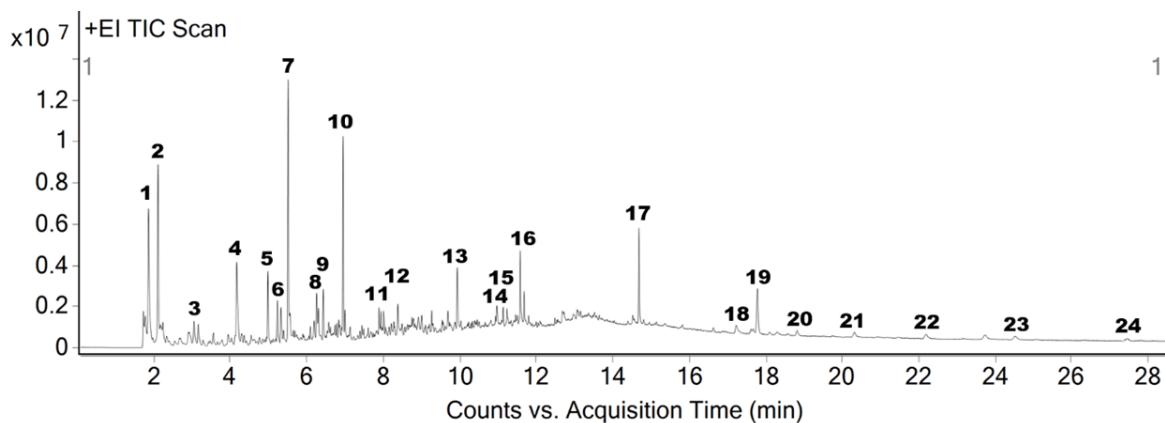


Рис. 2. Хроматограмма образца на основе каучуков

Таблица
Вещества, идентифицируемые в продукте пиролиза

№	Продукт	Кол-во, %	№	Продукт	Кол-во, %
1	Бутадиен-1,3	5,47	13	Диметилхинолин	1,82
2	Изопрен	5,06	14	Дифениламин	0,85
3	Бензол	1,00	15	Дифенилпропан	0,98
4	Толуол	3,21	16	Дибензиламин	3,41
5	4-Винилциклогексен	1,42	17	N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-1,4-бензиамин	2,41
6	Этилбензол	1,03	18	N-метил-N,N'-дифенил- <i>пара</i> -фенилендиамин	0,42
7	Стирол	6,01	19	6,6'-диметил-3,3'-бис(1-метилэтил)-[1,1'-бифенил]-2,2',5,5'-тетраол	1,93
8	Анилин	1,17	20	Нонакозан	0,26
9	α -метилстирол	1,07	21	Триконтан	0,38
10	D-лимонен	3,70	22	Унтриконтан	0,36
11	Бутадиенилбензол	0,67	23	Дотриконтан	0,33
12	Бензотиазол	0,94	24	Тритриконтан	0,32

При использовании энергетического метода переработки (сжигание) продукты термического распада подвергаются интенсивному окислению в газообразной фазе под действием атмосферного кислорода, однако возможен выброс в атмосферу различных вредных и токсичных продуктов, образование взвешенных дисперсных частиц. В обоих случаях утилизации минеральные составляющие исследуемого материала формируют значительную массу твердых остатков (золы или кокса), образующихся после завершения процессов пиролиза или сжигания и относящихся к третьему умеренно-опасному классу опасности.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант РНФ 25-24-00545, <https://rscf.ru/project/25-24-00545/>

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Buckmaster J., Anderson Ch., Nachman A. A model for Intumescent paints. // Int. J. Engng. Sci. 1986. V.24. No3.
2. Iyama H. Tire Techn. Expo 2013, Cologne, Germany, Feb., 2013.
3. Хесина А.Я., Кривошеева Л.В., Третьяков О.Б., Корнев В.А., Реутов С.Л., Ободовская Н.И. Исследование содержания химических канцерогенных веществ в шинных резинах. Тезисы докладов V Российской научно-практической конференции резинщиков. М., 1998. С. 441–443.
4. Большой справочник резинщика / Под ред. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. — М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. — Ч. 1. Каучуки и ингредиенты — 744 с.; ч. 2. Резины и резинотехнические изделия. — 648 с.
5. Каблов В.Ф. Разработка и исследование полимерных материалов с функционально-активными компонентами // Известия ВолгГТУ. Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». — 2017. — Вып. 13, № 3 (198). — С. 7-28.
6. Glushankova I., Ketov A, Krasnovskikh M., Rudakova L., Vaisman I. End of Life Tires as a Possible Source of Toxic Substances Emission in the Process of Combustion // Resources 2019, 8, 113; doi:10.3390/resources8020113

Об авторах

Еремеева Дарья Михайловна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, eremeeva.dashylyva@yandex.ru.

Григорьева Дарья Константиновна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, dar.grig.dar@gmail.com.

Мокрушин Иван Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru.

Красновских Марина Павловна, кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, krasnovskikh@yandex.ru.

About the authors

Eremeeva Daria M., student, Perm State University, 15, Bukireva st., Perm, 614 990, Russia, eremeeva.dashylya@yandex.ru.

Grigorieva Daria K., student, Perm State University, 15, Bukireva st., Perm, 614 990, Russia, dar.grig.dar@gmail.com.

Mokrushin Ivan G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology, and Technosphere Safety Perm State University, 15, Bukireva st., Perm, 614 990, Russia, mig@psu.ru.

Krasnovskikh Marina P., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology, and Technosphere Safety Perm State University, 15, Bukireva st., Perm, 614 990, Russia, krasnovskih@yandex.ru.

ДИЗАЙН НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ АМИДОВ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Жинко Д.А., Сорокина С.А.

Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

В данной статье рассматриваются синтетические лекарственные препараты на основе амидов гидроксибензойных кислот, освещается зависимость фармакологической активности и других показателей от их химической структуры. В ходе исследования были использованы методы компьютерного моделирования и рационального дизайна структуры гидроксибензойных кислот в комплексе с серосодержащими аминокислотами с целью улучшения их фармакологических свойств. Для исследования были взяты такие соединения как: салициловая, галловая, 2,4-дигидроксибензойная, и 3-гидроксибензойная кислоты, а также аминокислоты метионин и цистеин. Все указанные соединения обладают более высоким бактерицидным действием, чем бензойная кислота, и значительно менее токсичны. Они не способны к диссоциации, поэтому их antimикробное действие не зависит от кислотности среды. Эти препараты эффективны в нейтральной и слабокислой среде, а в щелочной они легко омыляются. Их antimикробное действие заключается в разрушении клеточных мембран микроорганизмов и денатурации клеточного белка и растет с увеличением алкильного радикала.

Ключевые слова: цистеин, метионин, ADMET, PASS Online, салициловая кислота, 3-гидроксибензойная кислота, 4-гидроксибензойная кислота, 2,4-гидроксибензойная кислота, галловая кислота, соединение.

DESIGN OF NEW MEDICINES BASED ON HYDROXYBENZOIC ACID AMIDES WITH SULFUR-CONTAINING AMINO ACIDS

Zhinko D.A., Sorokina S.A.

Volgograd State Medical University, Volgograd, Russia

This article discusses synthetic medicinal products based on hydroxybenzoic acid amides, highlights the dependence of pharmacological activity and other indicators on their chemical structure. During the study, methods of computer modeling and rational design of the structure of hydroxybenzoic acids in combination with sulfur-containing amino acids were used to improve their pharmacological properties. Compounds such as salicylic acid, gallic acid, 2,4-dihydroxy-benzoic acid, and 3-hydroxybenzoic acid, as well as the amino acids methionine and cysteine, were used for the study. All these compounds have a higher bactericidal effect than benzoic acid and are significantly less toxic. They are not capable of dissociation, so their antimicrobial effect does not depend on the acidity of the medium. These drugs are effective in a neutral and slightly acidic environment, and in an alkaline environment they are easily saponified. Their antimicrobial effect consists in the destruction of the cell membranes of microorganisms and the denaturation of cellular protein and increases with an increase in the alkyl radical.

Keywords: cysteine, methionine, ADMET, PASS Online, salicylic acid, 3-hydroxybenzoic acid, 4-hydroxybenzoic acid, 2,4-hydroxybenzoic acid, gallic acid, compound.

Введение

Оксибензойные кислоты (гидроксибензойные), соединения с общей формулой $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{-n(OH)}_n$. Взаимное расположение карбоксильной и гидроксильных групп оказывает сильное влияние на кислотность оксибензойных кислот. Особенно сильно это выражено для групп, находящихся в орто-положении относительно друг друга, что определяется наличием сильной внутримолекулярной водородной связи [2].

Серосодержащие аминокислоты (sulphur-containing amino acids) – это аминокислоты, содержащие атом серы. К ним относятся цистеин и метионин.

Цистеин – это незаменимая аминокислота, которая играет важную роль в формировании дисульфидных мостиков в белках, что обеспечивает их третичную структуру. Цистеин также является предшественником глутатиона – трипептида, который участвует в антиоксидантной защите клетки [3].

Метионин – это незаменимая аминокислота, которая участвует в синтезе белков и является источником серы для других аминокислот. Метионин также играет роль в регуляции экспрессии генов и участвует в метаболизме липидов [3]. Цель: произвести компьютерную модификацию амидов гидроксибензойных кислот путем их взаимодействия с серосодержащими аминокислотами для улучшения их фармакологической активности, выявления новых свойств.

Материалы и методы

При выполнении научно-исследовательской работы провели анализ современной научной литературы и научных статей по теме исследования, прогнозирование фармакологической активности проводилось с привлечением интернет-ресурсов PASS Online, ADMET lab.

Результаты и обсуждения

Для прогнозирования фармакодинамических и фармакокинетических показателей использовали программы PASS online и ADMET.

Подход, применяемый в PASS для прогнозирования биологической активности того или иного химического соединения, базируется на предположении, что Активность = Структура, а структура соединения, в свою очередь, описывается ее отдельными функциональными элементами (дескрипторами) – радикалами, функциональными группами атомов. [1]

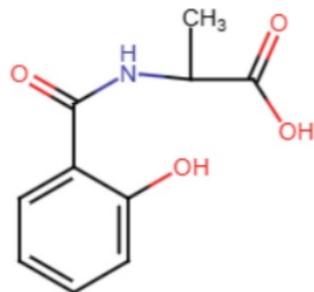
ADMET – это сайт, который предоставляет доступ к комплексному, точному и эффективному предсказанию профилей ADMET для химических веществ. Предсказание основано на качественной базе данных из 0,25 млн записей, охватывающей 53 конечные точки, и многозадачной графической структуре внимания [4].

В данной статье будут отражаться результаты по следующим показателям:

1. Калиевый канал hERG является одной из важнейших антимишеней, определяющих кардиотоксичность потенциальных лекарств.
2. BBB Penetration-показатель, отражающий проникновение вещества через ГЭБ.
3. НIA- показатель, отражающий полноту всасывания вещества через ЖКТ.[4]

Далее будут приведены варианты модификаций данных амидов гидроксибензойных кислот с серосодержащими аминокислотами.

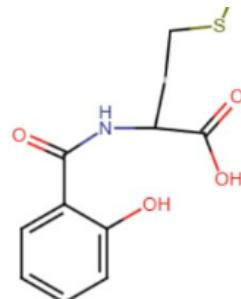
Соединение №1. Продукт взаимодействия салициловой кислоты и цистеина:



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,936$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.379), HIA (human intestinal absorption) (0.073), hERG activity (0.01).

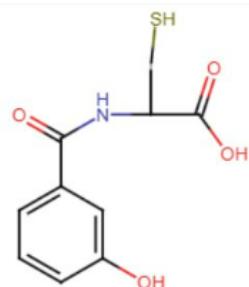
Соединение №2. Продукт взаимодействия салициловой кислоты с метионином:



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,947$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.529), HIA (human intestinal absorption) (0.015), hERG activity (0.009).

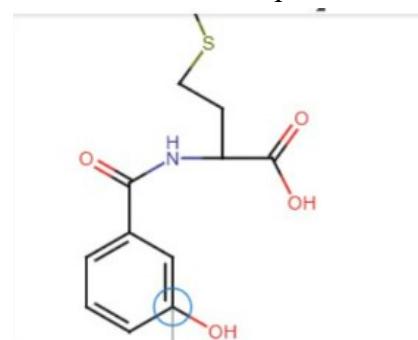
Соединение №3. Продукт взаимодействия 3-гидроксибензойной кислоты и цистеина:



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,908$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.235), HIA (human intestinal absorption) (0.036), hERG activity (0.013).

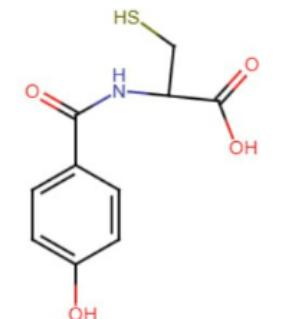
Соединение №4. Продукт взаимодействия 3-гидроксибензойной кислоты с метионином.



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,937$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.4), HIA (human intestinal absorption) (0.014), hERG activity (0.011).

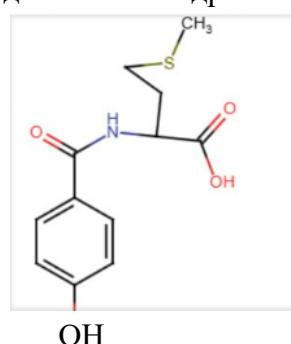
Соединение №5. Продукт взаимодействия 4-гидроксибензойной кислоты и цистеина:



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,919$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.212), HIA (human intestinal absorption) (0.039), hERG activity (0.014).

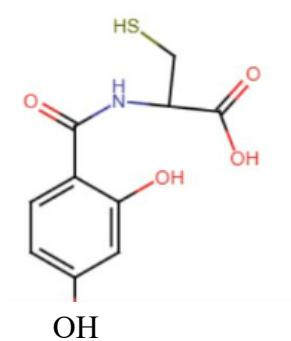
Соединение №6. Продукт взаимодействия 4-гидроксибензойной кислоты с метионином.



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,944$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.275), HIA (human intestinal absorption) (0.014), hERG activity (0.013).

Соединение №7. Продукт взаимодействия 2,4-гидроксибензойной кислоты и цистеина.



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,923$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.247), HIA (human intestinal absorption) (0.049), hERG activity (0.013).

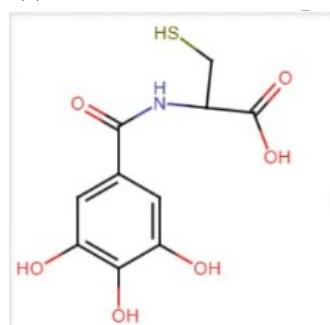
Соединение №8. Продукт взаимодействия 2,4-гидроксибензойной кислоты с метионином.



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,931$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.321), HIA (human intestinal absorption) (0.015), hERG activity (0.009).

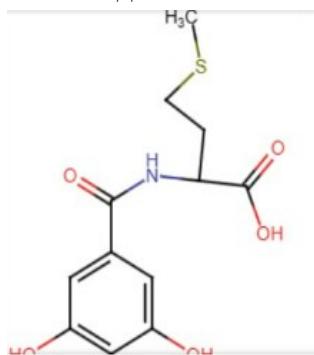
Соединение №9. Продукт взаимодействия галловой кислоты и цистеина.



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,930$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.198), HIA (human intestinal absorption) (0.049), hERG activity (0.005).

Соединение №10. Продукт взаимодействия галловой кислоты и метионина.



Результаты исследования в программе Pass-Online: $Pa = 0,930$, как ингибитор NADPH.

Результаты анализа при помощи ресурса ADMET: Blood barrier permeability – (0.206), HIA (human intestinal absorption) (0.018), hERG activity (0.005).

На основании результатов ADMET (табл.1), соединение №2 обладает самой низкой проникающей способностью через ГЭБ, одной из самых низких способностью к всасыванию в ЖКТ, а также одной из наименьших кардиотоксичностью из рассмотренных соединений. Соединение №9 обладает наибольшей проникающей способностью через ГЭБ, наибольшей способностью к всасыванию, наименьшей токсичностью на ионные каналы серца. Остальные вещества обладают примерно одинаковой всасываемостью в ЖКТ.

Таблица 1

Сравнительная характеристика соединений с помощью ADMET

№ соединения	BBB	hERG	HIA
1	0.379	0.01	0.073
2	0.529	0.009	0.015
3	0.235	0.013	0.036
4	0.4	0.011	0.014
5	0.212	0.014	0.039
6	0.275	0.013	0.014
7	0.247	0.013	0.049
8	0.321	0.009	0.015
9	0.198	0.005	0.049
10	0.206	0.005	0.018

Таблица 2

Сравнительная характеристика соединений с помощью PASS online

№ соединения	Ингибитор NADPH(Pa)
1	0.936
2	0.947
3	0.908
4	0.937
5	0.919
6	0.944
7	0.923
8	0.931
9	0.930
10	0.930

Таким образом, на основании результатов с помощью Pass Online, наивысшую активность как ингибитор NADPH проявляет соединение №2, соединение №3 проявляет наименьшую активность.

Заключение

Провели исследование с целью выявления наиболее активных соединений из амидов гидроксибензойных кислот с серосодержащими аминокислотами. Выявили, что соединение №9 является наиболее подходящим соединением для дальнейшего синтеза.

Таким образом, были проведены расчеты биологической активности синтетических лекарственных препаратов, найдены соединения представляющие интерес для синтеза и апробации в фармакологии. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что дизайн структуры амидов гидроксибензойных кислот с серосодержащими аминокислотами имеет большой потенциал для разработки новых препаратов с улучшенными фармакологическими свойствами и более высоким профилем безопасности и эффективности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Панина О.О., Газетдинов Р.Р. Расчет биологической активности соединений в программе pass online // Инновационная наука. – 2020. №3. [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/raschet-biologicheskoy-aktivnosti-soedineniy-v-programme-pass-online> (дата обращения: 17.02.2025)
2. И. Р. Сафарова. Гидроксибензойные кислоты и их эфиры: общая характеристика, синтез, свойства и области применения // Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан)-2020. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.sibran.ru/upload/iblock/616/616d54f39063cba2e55badc295f26152.pdf> (дата обращения: 17.02.2025)
3. Статья серосодержащие аминокислоты. Химик // [Электронный ресурс] – URL: <https://xumuk.ru/biospravochnik/7.html> (дата обращения: 20.02.2025)
4. ADMET lab 2.0 [Электронный ресурс] – URL: <https://admetmesh.scbdd.com/> (дата обращения: 20.02.2025)

Об авторах

Жинко Дарья Андреевна, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 40006, Россия, г. Волгоград, ул. Павших Борцов, 1

Сорокина Светлана Александровна, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 40006, Россия, г. Волгоград, ул. Павших Борцов, 1

About the authors

Zhinko Darya A., student, Volgograd State Medical University, 400066, Russia, Volgograd, Fallen Fighters st., 1

Sorokina Svetlana A., student, Volgograd State Medical University, 400066, Russia, Volgograd, Fallen Fighters st., 1

ДИСТАНЦИОННОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ПО ХИМИИ В ВОСЬМЫХ-ДЕВЯТЫХ КЛАССАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ VR

Зайдулоева С.Н., Низамов И.Д.

Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

В данной статье рассматривается проблема интеграции виртуальной реальности (VR) в процесс дистанционного образования по химии в восьмых-девятых классах. Выявляются особенности и преимущества использования VR-технологий в образовательном процессе, а также их влияние на эффективность усвоения материала и развитие навыков самостоятельной работы у школьников.

Ключевые слова: дистанционное образование, VR (виртуальная реальность), химия, виртуальная лаборатория.

DISTANCE EDUCATION IN CHEMISTRY IN EIGHTH-NINTH GRADES USING VR

Zaiduloeva S.N., Nizamov I.D.

A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

This article considers the problem of integrating virtual reality (VR) into the process of distance education in chemistry in eighth – ninth grades. The features and advantages of using VR-technologies in the educational process, as well as their impact on the effectiveness of learning and the development of independent work skills of students are identified.

Keywords: distance education, VR (virtual reality), chemistry, virtual laboratory.

В современном мире цифровые технологии играют важную роль не только в различных сферах жизни, но также продолжают стремительно проникать в сферу образования. Школьное дистанционное образование, которое изначально рассматривалось как вынужденная мера для детей с ограниченными возможностями здоровья (ОВЗ), в связи с необходимостью обеспечить безопасность (COVID-19), на сегодняшний день становится всё более востребованной формой обучения. Особое внимание представляют виртуальные ресурсы. Несмотря на то, что предпосылки к их созданию появились ещё в середине XX века, активная реализация и использование виртуальных лабораторий началась только в 2020 году, катализатором тому послужила пандемия COVID-19. В данной статье представлено исследование возможностей использования виртуальной реальности (VR) в дистанционном образовании по химии в восьмых-девятых классах, рассматриваются преимущества и недостатки использования виртуальных технологий при помощи анализа специальных сайтов и приложений, также уделяется внимание разработке методических рекомендаций по применению в условиях дистанционного образования.

В рамках исследования на данную тему были изучены, проанализированы различные существующие статьи, исследования, после чего был проведен тщательный отбор научной и методической литературы.

Дистанционное образование – обучение, которое проводится посредством информационно-телекоммуникационных средств при непрямом контакте учителя и ученика. Виртуальная реальность – искусственное пространство/мир, созданный программно-техническими средствами, состоящий из интерактивных 3D-объектов. В современном школьном образовании большая роль отводится применению информационно-коммуникативных технологий, а использование электронных образовательных ресурсов (ЭОР) становится неотъемлемой частью. Современные цифровые (лабораторные) оборудования позволяют сделать процесс обучения дифференцированным, индивидуальным – это в свою очередь способствует стимулированию познавательной деятельности школьников, обеспечивает развитие интереса к естественнонаучному знанию, научно-исследовательской деятельности, позволяет достигать более высоких результатов в освоении образовательных программ. Особую актуальность имеет использование информационно-коммуникативных технологий при обучении детей с ограниченными возможностями здоровья. Благодаря данной форме обучения учащиеся с ОВЗ могут получать образование в наиболее комфортной и правильно обустроенной/оборудованной среде [1].

Существующие методики дистанционного обучения химии включают в себя: интерактивные симуляции, виртуальные лаборатории, онлайн-курсы, онлайн-консультации, видеоконференции. При интеграции виртуальной реальности в дистанционное образование необходимо: определить цели и задачи урока; выбрать подходящий контент, соответствующий учебной программе, уровню обученности учащихся, при выборе делается акцент на графику и интерактивность контента; разработать задания и критерии оценивания; провести инструктаж по работе с виртуальной реальностью (виртуальной лаборатории, 3D-моделирование и т.д.); интегрировать виртуальную реальность с другими методами обучения (лекции, работа с учебником и т.д.); для улучшения методики преподавания обеспечить получение обратной связи; использовать виртуальную реальность для проведения опасных экспериментов, визуализации молекул [2].

Интеграция виртуальной реальности в дистанционное образование позволяет обучающимся увидеть химические процессы, молекулы и атомы в трёхмерном пространстве, повышается мотивация и интерес к обучению, дает возможность проводить опасные химические эксперименты, практики без нарушения правил техники безопасности (ПТБ) не подвергая здоровье учащихся риску, также виртуальная реальность способствует развитию пространственного мышления, что в свою очередь способствует формированию химической картины мира. Несмотря на ряд преимуществ дистанционного образования с использованием виртуальной реальности существуют потенциальные недостатки: технические требования к оборудованию, необходимость методической адаптации, нестабильное интернет-соединение, функциональность. К сожалению, пока что многие образовательные приложения виртуальной реальности и сайты некачественно разработаны, чтобы внедрять их на уроках, требуется время для частичного перехода на VR-технологии вместо более привычных нам подходов в обучении [3].

Для того чтобы правильно выбрать VR-платформу или приложение для интеграции в дистанционное образование по химии, нужно акцентировать внимание на таких аспектах как: соответствие учебной программе необходимое для изучения в 8-9 классах; качественная

графика – прямое влияние на восприятие и понимание учебного материала, улучшает визуализацию и облегчает усвоение новых и систематизацию полученных знаний, также повышает интерес и мотивацию к изучению предмета; интерактивность – помимо пассивного восприятия позволяет учащимся принимать активное участие в процессе обучения, способствует повышению интереса и самостоятельному изучению предмета; безопасность при использовании [4].

Далее будут представлены несколько виртуальных платформ, соответствующие вышеуказанным критериям:

Molecular Workbench – данная программа позволяет моделировать молекулярные структуры и химические реакции. Обеспечивает высокое качество графики и интерактивность.

Chemistry VR – приложение, которое позволяет изучать химические элементы и соединения в виртуальной реальности. Обеспечивает качественное графическое представление и интерактивность.

Virtual ChemLab – платформа, с помощью которой можно проводить виртуальные лабораторные работы по химии. Она соответствует учебной программе и обеспечивает возможность проведения экспериментов с различными химическими веществами.

В заключении можно сказать, что использование виртуальной реальности при дистанционном образовании на уроках химии в восьмых-девятых классах представляет инновационный подход. Проведённый анализ подобранный литературы показал, что интеграция VR-технологий предоставляет уникальные возможности для визуализации, позволяет адаптировать учебный процесс под индивидуальные способности обучающихся, что может привести к повышению академической успеваемости и формированию новых навыков необходимых для самореализации в современном мире. Данное исследование подчёркивает виртуальную реальность как инструмент для изменения химического образования и рассчитано на развитие и внедрение этой технологии в практику дистанционного обучения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Зиганшина Д.М. Дистанционное обучение в самообразовании учащихся на уроках химии // Концепт. – 2015. – № 06 (июнь). – ART 15187. – 0,5 пл. – URL: <http://e-koncept.ru/2015/15187.htm>.
2. Ахаян А.А., Лаптенко М.А. Подготовка образовательной среды в виртуальном трехмерном пространстве (учебно-методические рекомендации) // Письма в Эмиссия. Оффлайн (The Emissia. Offline Letters): электронный научный журнал. – 2019. Т.2 (Методическое приложение). МЕТ 083. – 48 с. URL: http://met.emissia.org/offline/2019/met083_files/met083.pdf.
3. VIRTUAL REALITY IN EDUCATION. Ivanko A.F., Ivanko M.A., Romanchuk E.E: электронный научный журнал. – 2019. – №3. – С. 20-25. URL: https://s.science-pedagogy.ru/pdf/2019/2019_3_1.pdf#page=20.
4. Г.Ю. Андреева, Ю.С. Ярцева Использование цифровых образовательных ресурсов в профессиональной деятельности педагога на уроках химии // Электронная научная статья. – 2022. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50327728&selid=50327829>.

Об авторах

Зайдулоева Самира Нематуллоевна, студент, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1, s.zaiduloeva@yandex.ru.

Низамов Ильнар Дамирович, к.х.н., доцент, доцент кафедры химического образования, Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1, nizam-ilnar@yandex.ru.

About the authors

Zaiduloeva Samira N., student, A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, 420008, Russia, Kazan, Kremlevskaya Str., 29/1, s.zaiduloeva@yandex.ru.

Nizamov Ilnar D., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Education, A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, 420008, Russia, Kazan, Kremlevskaya Str., 29/1, nizam-ilnar@yandex.ru.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАДИАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ СОЛЯНОКИСЛОЙ КОРРОЗИИ

Захаров Д.Э., Шитоева А.Д., Плотникова М.Д.

Пермский государственный научный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследовано влияние производных тиадиазола (СР-73, СР-75) как ингибиторов коррозии стали Ст3 в 1 М и 5 М растворах HCl. Гравиметрическим и электрохимическим методами установлено, что защитное действие возрастает с увеличением концентрации ингибиторов. СР-73 и СР-75 демонстрируют смешанный тип ингибирования с химической адсорбцией, снижая энергию активации коррозии. Максимальная защита достигается при 200 мг/л, обеспечивая до 94% ингибирования.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы, тиадиазолы.

INVESTIGATION OF THIADIAZOLE DERIVATIVES AS HYDROCHLORIC ACID CORROSION INHIBITORS

Zakharov D.E., Shitoyeva A.D., Plotnikova M.D.

Perm State University, Perm, Russia

The corrosion-inhibiting effect of thiadiazole derivatives (CP-73 and CP-75) on St3 steel in 1 M and 5 M HCl solutions was investigated. Using gravimetric and electrochemical methods, we found that the protective effect increases with the inhibitor concentration. CP-73 and CP-75 demonstrate mixed-type inhibition, involving chemical adsorption that reduces the activation energy of corrosion. The maximum protection, providing up to 94% inhibition, is achieved at 200 mg/L.

Keywords: corrosion, inhibitors, thiadiazoles

Введение

Коррозия металлических изделий и конструкций наносит большой финансовый и экологический вред нашей планете. Становление наиболее металлоёмких отраслей промышленности, таких как тепловая и атомная энергетика, транспортная, химическая, нефтяная и нефтехимическая промышленность, металлургия, а также ужесточение условий эксплуатации металлических изделий в промышленности и в городском хозяйстве, способствуют росту потерь металла от коррозии.

Для борьбы с разрушением металлических конструкций используют специально подобранные соединения – ингибиторы. Ингибиторами коррозии называют химические соединения, которые, присутствуя в коррозионной системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента [1].

Отличительной чертой ингибиторного метода в борьбе с коррозией металлических изделий, как правило, является высокая эффективность, низкие затраты и простота использования.

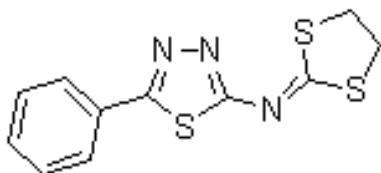


Рис. 1. Структурная формула соединения CP-73

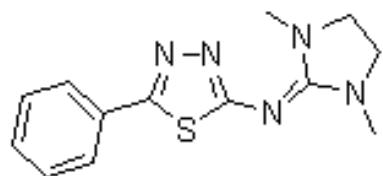


Рис. 2. Структурная формула соединения CP-75

На первом этапе исследования гравиметрическим методом была определена скорость коррозии стали марки Ст3 в 1 М и 5 М растворах HCl [2,3]. Далее определяли скорость коррозии стали в присутствии ряда веществ – производных тиадиазола.

Таблица 1

**Основные показатели коррозии Ст3 в 1 М и 5 М растворах HCl
в присутствии ингибиторов**

Шифр	C _{инг} , мг/л	K, г/м ² ·час	Z, %	γ	K, г/м ² ·час	Z, %	γ
		1M HCl			5M HCl		
		2,65	–	–	19,9	–	–
CP-73	50	0,5	80%	5,3	4,9	81%	5,2
	100	0,4	84%	6,8	2,1	92%	12,0
	200	0,3	88%	8,6	0,9	94%	28,6
CP-75	50	0,6	77%	4,3	11,9	82%	5,7
	100	0,5	81%	5,4	10,6	82%	5,2
	200	0,3	92%	9,1	7,9	87%	7,8

Исходя из представленных результатов в таблице можно сделать вывод, что при повышении концентрации веществ увеличивается их защитное действие как в 1 М, так и в 5 М растворе HCl.

В случае ингибиторов кислотной коррозии CP-73 и CP-75 защитное действие линейно растет с ростом его концентрации, из этого можно сделать вывод что для максимальной степени заполнения стали молекулами ингибитора необходимо его большее содержание в растворе. Данную закономерность можно связать со структурной формулой CP-73 и CP-75. Стерический фактор молекул мешает движению частиц из объема раствора к поверхности металлического образца, тем самым усложняя процесс адсорбции.

Для оценки механизма действия ингибиторов проводили ряд электрохимических испытаний. Оптимальной концентрацией исследуемых веществ, по гравиметрическим

исследованиям, является концентрация 100 мг/л. При этой концентрации снимали поляризационные кривые в растворе 1М HCl и 5М HCl без и в присутствии ингибиторов в интервале температур от 20 до 80 °С.

Введение 100 мг/л ингибиторов в исследуемые растворы приводит к сдвигу стационарного потенциала стали Ст3 в катодную область. Токи в системе падают, как в катодном, так и в анодном процессе для каждого ингибитора, что говорит о смешанном характере действия [4].

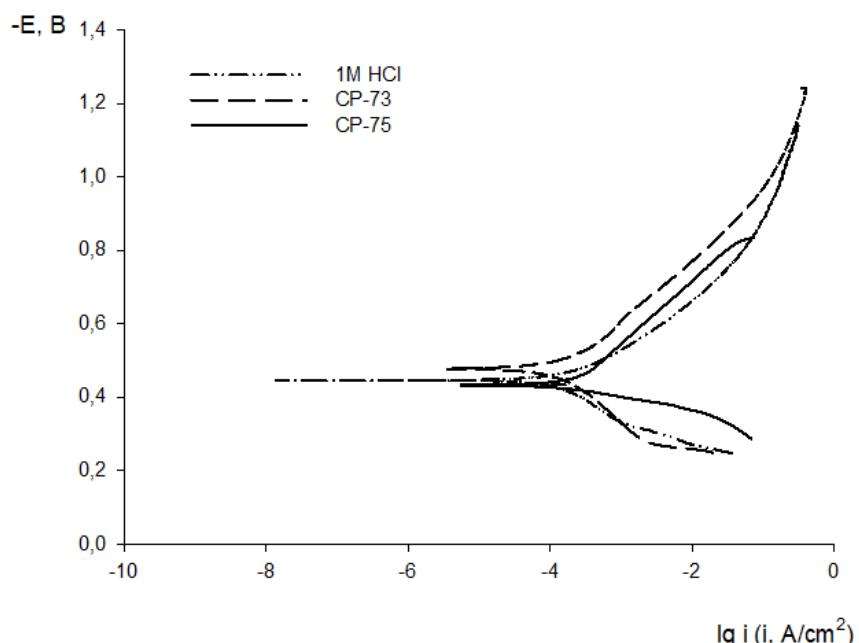


Рис. 3. Поляризационные кривые Ст3 в 1 М растворе HCl при температуре 293 К в присутствии CP-73 и CP-75

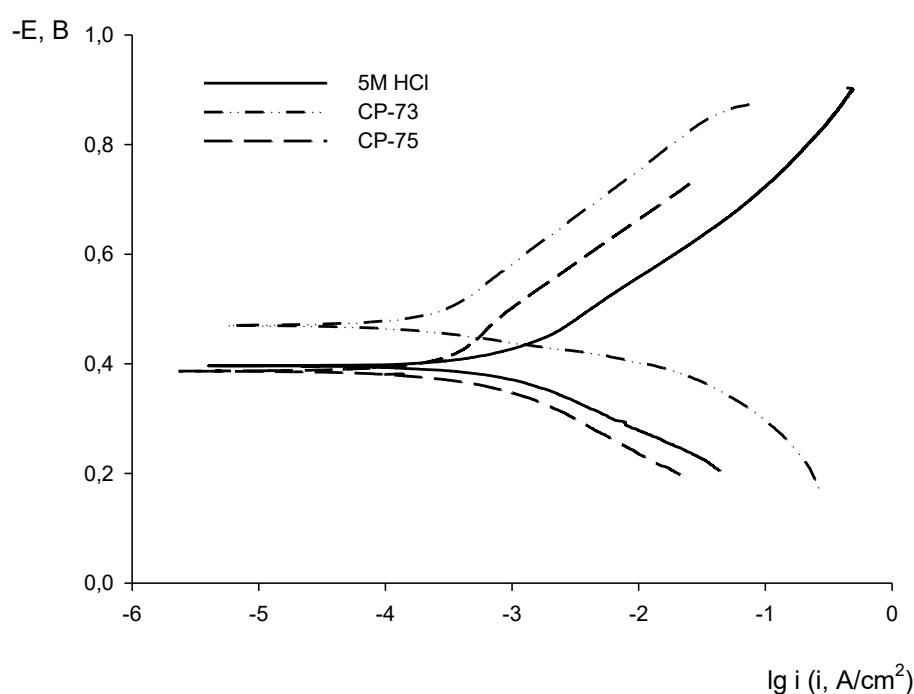


Рис. 4. Поляризационные кривые Ст3 в 5 М растворе HCl при температуре 293К в присутствии CP-73 и CP-75

Для исследованных ингибиторов значение $Z_{эл/x}$ меньше, чем $Z_{гр}$. Это может быть связано с временными ограничениями процесса адсорбции. Из-за сложной конфигурации молекул процесс адсорбции требует большего времени, чем время измерения поляризационных кривых. При гравиметрических испытаниях молекулы ингибитора успевают за 24 часа образовывать на поверхности стали плотные защитные пленки, препятствующие коррозионным разрушениям металла.

Таблица 2
Коррозионно электрохимические характеристики Ст3 в растворах 1М и 5М HCl
в присутствии исследуемых соединений

Шифр	T, K	1M HCl			5M HCl		
		$i_{кор}$ 10^{-4} , A/cm ²	$-E_{кор, B}$	$Z_{эл/x, \%}$	$i_{кор}$ 10^{-4} , A/cm ²	$-E_{кор, B}$	$Z_{эл/x, \%}$
CP-73	293	0,8807	0,439	61	1,73	0,337	-
CP-75		0,162	0,432	92	1,65	0,377	-
CP-73	303	0,73309	0,438	74	1,209	0,344	-
CP-75		2,12	0,443	26	4,19	0,364	-
CP-73	313	1,65	0,453	67	1,45	0,362	95
CP-75		4,49	0,437	11	14,2	0,337	51
CP-73	333	4,19	0,458	53	66,3	0,4	-
CP-75		6,8	0,423	23	23	0,383	75
CP-73	353	5,22	0,466	88	76,6	0,402	81
CP-75		34,3	0,367	18	14,5	0,387	64

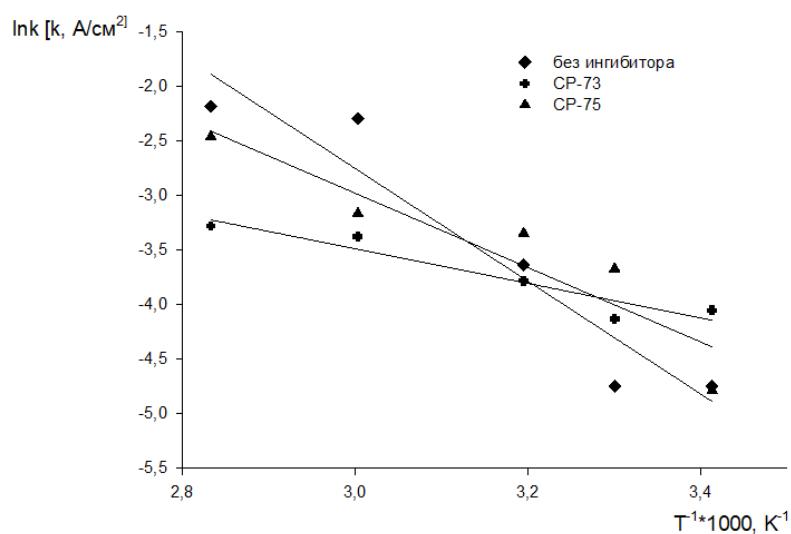


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии от обратной температуры для процесса коррозии стали Ст3 в 1М HCl: без ингибитора и добавлением 100 мг/л ингибитора: CP-73, CP-75

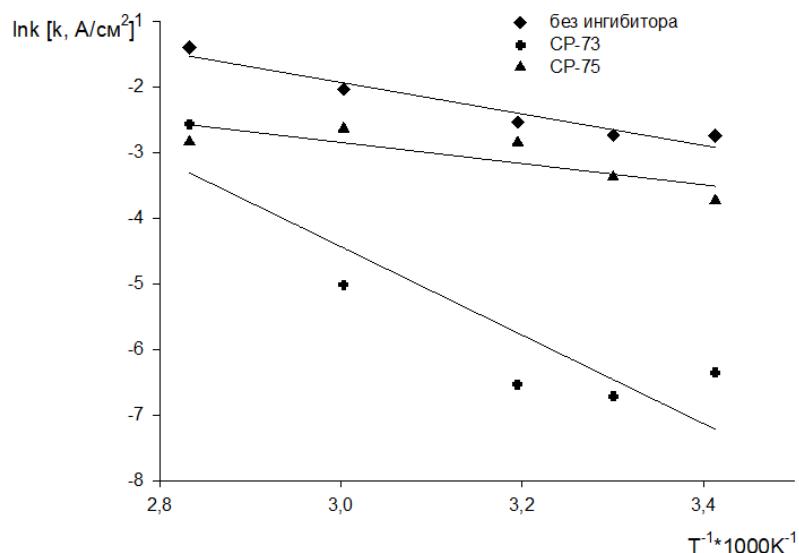


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии от обратной температуры для процесса коррозии стали Ст3 в 5M HCl: без ингибитора и с добавлением 100 мг/л ингибитора: CP-73, CP-75

Характер адсорбции для изученных соединений подтверждается значениями энергии активации процесса коррозии в сравнении с ее величиной в растворах соляной кислоты.

Таблица 3
Значения энергии активации процесса коррозии без и в присутствии ингибиторов

Шифр	1M HCl E _{акт} , кДж/моль	5M HCl E _{акт} , кДж/моль
-	42,94	40,5
CP-73	12,11	24,34
CP-75	21,3	22,8

Снижение энергии активации в 5 M растворе HCl с 40,5 до 24,34 кДж/моль в присутствии CP-73 свидетельствует о химической адсорбции на поверхности стали, аналогично 1 M раствору HCl. Между тем, энергия активации коррозии в 5 M растворе HCl, содержащем CP-75, равна 22,8 кДж/моль, что говорит о химическом характере адсорбции данного соединения на поверхности, стали [5,6]. Аналогично в растворе 1 M HCl значение энергии активации ингибитора CP-75 намного ниже, чем значение E_{акт} раствора чистой кислоты.

Заключение

Производные тиадиазола CP-73 и CP-75 эффективно подавляют коррозию стали Ст3 в 1 M и 5 M растворах HCl, демонстрируя рост защитного действия с увеличением концентрации, достигая максимума 94% для CP-73 и 92% для CP-75 при 200 мг/л в 5 M HCl. Гравиметрические испытания выявили снижение скорости коррозии за счет формирования плотных адсорбционных пленок, несмотря на замедление адсорбции из-за стерических факторов молекул, требующих более высокой концентрации для оптимального покрытия. Электрохимические исследования подтвердили смешанный тип ингибирования, с уменьшением токов катодного и анодного процессов и сдвигом стационарного потенциала в

катодную область при оптимальной концентрации 100 мг/л. Снижение энергии активации коррозии в присутствии ингибиторов (12,11–24,34 кДж/моль против 40,5–42,94 кДж/моль без ингибиторов) указывает на химическую адсорбцию. Различия между электрохимической и гравиметрической эффективностью объясняются временными ограничениями адсорбции, обусловленными сложной структурой молекул, что требует длительного времени для формирования защитных пленок.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Mumtaz A Quraishi., Dheeraj S Chauhan., Viswanathan S. Saji, Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors Principles and Applications, 456 P.
2. Ракоч А. Г. Коррозия и защита металлов : газовая коррозия металлов. Курс лекций / А.Г. Ракоч, Ю. А. Пустов, А. А. Гладкова. — Москва : Издательский Дом МИСиС, 2013. — 56 С.
3. Семенова И. В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 183 С.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986. — 346 С.
5. Уильям Д. Каллистер, мл. Дэвид Дж. Ретвич, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры), 2011. — 298 С.
6. Саакинян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. М., Недра. 1982-17С.

Об авторах

Захаров Денис Эдуардович, магистрант, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, inchizitor@mail.ru

Плотникова Мария Дмитриевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, plotnikova-md@mail.ru

Шитоева Анастасия Дмитриевна, инженер кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, shitoeva0910@gmail.com

About the authors

Zakharov Denis E., student of master's degree program, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, inchizitor@mail.ru

Plotnikova Maria D., Cand. Chem. Sci., associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, plotnikova-md@mail.ru

Shitoyeva Anastasia D., engineer, Department of Physical Chemistry, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, shitoeva0910@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО С ИОНАМИ ЦЕРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ БРОМИДА

Иванова Д.Д., Денисова С.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Рассмотрено влияние КПАВ – цетилпиридиния бромида на комплексообразование ксиленолового оранжевого с ионами церия. При различных значениях pH зарегистрированы спектры светопоглощения растворов ксиленолового оранжевого и его комплексов с церием в двойной системе и в присутствии цетилпиридиния бромида. Определена устойчивость комплексов во времени, установлен состав комплексов, влияние мешающих ионов, рассчитаны коэффициенты молярного светопоглощения и константы устойчивости. Показано положительное влияние ПАВ на спектрофотометрические характеристики комплекса.

Ключевые слова: спектрофотометрия; ксиленоловый оранжевый; церий; цетилпиридиния бромид.

STUDY OF THE COMPLEXATION OF XYLENOL ORANGE WITH CERIUM IONS IN THE PRESENCE OF CETYL PYRIDINIUM BROMIDE

Ivanova D.D., Denisova S.A.

Perm State University, Perm, Russia

The effect of the cationic surfactant cetylpyridinium bromide on the complexation of xylene orange with cerium ions was investigated. Absorption spectra of solutions of xylene orange and its complexes with cerium were recorded at various pH values, both in a binary system and in the presence of cetylpyridinium bromide. The stability of the complexes over time was determined, the composition of the complexes was established, the influence of interfering ions was assessed, and molar absorption coefficients and stability constants were calculated. The positive impact of the surfactant on the spectrophotometric characteristics of the complex was demonstrated.

Keywords: spectrophotometry; xylene orange; cerium; cetylpyridinium bromide.

Необходимость изучения комплексообразования редкоземельных металлов с органическими красителями, а также влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на аналитический сигнал обусловлено активным развитием аналитической химии и поиском новых методов определения, которые будут более чувствительны и селективны.

Введение ПАВ в цветные реакции некоторых органических реагентов с ионами металлов способно значительно улучшить оптические характеристики методов определения. Это может сопровождаться увеличением контрастности реакций за счет батохромных сдвигов максимумов светопоглощения комплексов и гипсохромными эффектами. Этот способ позволяет определять даже следовые количества определяемого металла в различных материалах. Кроме этого, введение ПАВ зачастую приводит к понижению pH комплексообразования и увеличению селективности определения.

Рядом авторов [1-5] было показано, что присутствие ПАВ оказывает влияние на увеличение координационного числа комплексообразователя, а иногда катионы КПАВ входят в состав комплексов, замещая атомы водорода не участвующих в комплексообразовании гидрофильных функциональных групп координированных аддендов. Следовательно, изучение химизма процессов взаимодействия в системах ион металла – органический реагент – ПАВ и выявление причин их протекания имеет не только научное, но и большое практическое значение.

Такой метод повышения чувствительности реакций часто используется при работе с трифенилметановыми красителями. Поэтому представляло интерес исследовать закономерности комплексообразования ксиленолового оранжевого, являющегося представителем трифенилметанового ряда, с ионами церия в присутствии КПАВ – цетилпиридиния бромида (ЦПБ).

Метод визуального скрининга и анализ спектров светопоглощения показали, что наиболее высокая контрастность между окраской реагента и его комплексов с церием в двойной системе и в присутствии ЦПБ наблюдается в интервале pH 5,09 – 7,27.

Оптические характеристики КСО и его комплексов с церием в двойной системе и в присутствии ЦПБ при различных значениях pH, полученные при анализе спектров поглощения, обобщены в таблицах 1, 2.

Исследования показали, что максимальная интенсивность светопоглощения комплексов церия с КСО как в двойной системе, так и в тройной наблюдается при pH 6,11. Присутствие цетилпиридиния бромида практически не оказывает влияния на положении максимумов светопоглощения красителя, но приводит к гиперхромному эффекту и батохромному сдвигу λ_{\max} комплексов с 576,1 до 619,5 нм.

Поскольку концентрация ПАВ существенно влияет на оптические характеристики комплексов органический реагент - металл изучены спектры поглощения растворов КСО и его комплексов с церием в присутствии различных концентраций ЦПБ. Полученные результаты обобщены в таблице 3.

Таблица 1

**Оптические характеристики КСО и его комплексов с ионами церия при различных значениях pH в двойной системе
($C_{\text{KSO}} = 6,36 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Ce}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см)**

pH	КСО		КСО – Ce			
			На фоне воды		На фоне реагента	
	λ_{\max} , нм	A_{\max}	λ_{\max} , нм	A_{\max}	λ_{\max} , нм	A_{\max}
5,30	436,0	0,7065	440,0 575,1	0,6340 0,2276	576,1	0,1668
5,90	438,0 579,1	0,6445 0,2471	449,0 576,1	0,4428 0,7874	576,1	0,5406
6,11	438,0 579,1	0,6497 0,2757	577,1	0,8857	576,1	0,6106
8,05	579,1	1,1860	577,1	1,4066	563,1 601,1	0,3135 0,4663

Таблица 2

Оптические характеристики КСО и его комплексов с ионами церия в присутствии цетилпиридиния бромида при различных значениях pH
($C_{KCO} = 6,12 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Ce} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ЦПБ} = 1,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см)

pH	KCO		KCO – Ce – ЦПБ			
			На фоне воды		На фоне реагента	
	$\lambda_{max, nm}$	A_{max}	$\lambda_{max, nm}$	A_{max}	$\lambda_{max, nm}$	A_{max}
3,72	435,8	0,6390	453,8 598,5	0,4173 0,6255	598,5	0,5899
5,09	437,8 589,5	0,5753 0,1563	372,9 607,5	0,1808 1,4020	615,5	1,3831
5,93	439,8 586,5	0,5310 0,2667	373,9 614,5	0,1739 1,4346	617,5	1,4239
6,11	439,8 583,6	0,5012 0,3766	372,9 612,5	0,1798 1,4787	619,5	1,4478
6,75	444,9 583,7	0,4373 0,6292	611,6	1,5692	620,6	1,3960
7,27	376,9 583,6 454,8	0,1778 0,8236 0,3210	372,9 611,5	0,1984 1,7898	370,9 621,5	0,0234 1,3585
8,66	581,1	0,9959	612,1	1,5499	623,1	1,2971

Исследования показали, что наиболее высокое светопоглощение наблюдается в присутствии $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПБ. Поэтому дальнейшие исследования проводили при этой концентрации ПАВ.

Исследования показали, что оптическая плотность комплексов в системе КСО – Ce максимальна в первые 10 минут после слиивания, затем наблюдается небольшое падение интенсивности светопоглощения. Окраска тройных комплексов практически стабильна в течение 40 минут после слиивания, затем наблюдается небольшое падение интенсивности светопоглощения.

Методами изомолярных серий и насыщения определен состав комплекса церия с КСО в двойной системе и в присутствии ЦПБ. Оба метода показали, что введение ПАВ увеличивает соотношение КСО:Ce в комплексе с 1:1 до 3:1.

Методом Бабко определено влияние ЦПБ на константы устойчивости комплексов КСО с церием. В отсутствии ПАВ условная константа устойчивости составила $2,3 \cdot 10^{16}$, в присутствии цетилпиридиния бромида – $3,73 \cdot 10^{26}$.

Коэффициенты молярного светопоглощения (ϵ) рассчитывались по градуировочным графикам, которым соответствуют уравнения прямых, полученных методом наименьших квадратов:

$$A = 0,014x + 0,039 \quad (R^2 = 0,994) \quad (\text{для системы KCO – Ce – ЦПБ; } \lambda = 618 \text{ нм});$$

$$A = 0,008x - 0,009 \quad (R^2 = 0,995) \quad (\text{для системы KCO – Ce; } \lambda = 576 \text{ нм}).$$

Таблица 3

Влияние количества цетилпиридиния бромида на спектрофотометрические характеристики комплексов Ce с KCO
(pH = 6,11; C_{KCO} = 6,12·10⁻⁵ моль/л; C_{Ce} = 2·10⁻⁵ моль/л; l=1 см; V_{p-pa}=25 мл)

C _{ЦПБ} , моль/л	KCO	KCO – Ce – ЦПБ				
		A _{max}	λ _{max} , нм	A _{max}	λ _{max} , нм	A _{max}
			На фоне воды		На фоне реагента	
0	438,0 579,1	0,6497 0,2757	577,1	0,8857	576,1	0,6106
5,2·10 ⁻⁵	432,9 579,7	0,5896 0,2478	613,6	1,1546	618,6	1,1134
1,04·10 ⁻⁴	439,9 582,7	0,5149 0,3177	614,6	1,4481	618,6	1,3774
2,08·10 ⁻⁴	446,9 589,7	0,4285 0,5860	616,6	1,5804	621,6	1,4692
3,12·10 ⁻⁴	451,9 590,7	0,4187 0,6712	614,6	1,6538	622,6	1,4964
5,2·10 ⁻⁴	452,9 589,7	0,4117 0,6831	615,6	1,6760	621,6	1,5110
6,24·10 ⁻⁴	451,9 589,7	0,4086 0,6865	616,6	1,5434	621,6	1,3620
7,28·10 ⁻⁴	449,9 589,7	0,4037 0,6812	616,6	1,6075	621,6	1,4395
1,04·10 ⁻³	450,9 590,7	0,4086 0,6865	613,6	1,6638	620,6	1,4860

В двойной системе линейность соблюдается в интервале концентраций церия от 14 до 100 мкг/25 мл, в тройной – от 3 до 44 мкг/25 мл. Значение ε для двойной системы составило $3,0 \cdot 10^4$, в присутствии ПАВ – $1,3 \cdot 10^5$. Воспроизводимость фотометрического определения церия с KCO в присутствии цетилпиридиния бромида проверяли способом введенено – найдено для 44,13 мкг/мл церия. Найдено $42,95 \pm 0,36$ мкг/25мл. Относительная ошибка измерений составляет менее 3%. ($S_f = 0,0084$; $n=6$; $P=0,95$).

Полученные результаты наглядно показывают, что введение КПАВ цетилпиридиния бромида в систему KCO – Ce существенным образом улучшает спектрофотометрические характеристики определения.

KCO не является избирательным реагентом и образует окрашенные соединения со многими ионами металлов. Представляло интерес рассмотреть мешающее влияние других ионов при определении церия с KCO в присутствии ЦПБ.

Исследования показали, что при pH 6,11 наиболее сильное мешающее влияние на определение церия с ксиленоловым оранжевым оказывают ионы иттрия, алюминия, галлия и самария.

Не мешают определению, давая погрешность менее 5%, шестикратные избытки ионов Co (II) и Cd (II), четырехкратные – In (III), двухкратные Mg. При соотношении 1:1 не мешает Ba (II), при 1:0,5 - Fe (III), при 1:0,25 - Al (III), Ga (II) – 1:0,25 и Cu (II), при 1:0,125 - Sc (III).

Таким образом, при введении цетилпиридиния бромида в систему КСО – Се максимальное увеличение интенсивности светопоглощения комплексов наблюдается при концентрации ПАВ $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В системе КСО – Се – ЦПБ происходит образование комплексов с большим числом координированных лигандов, увеличивается контрастность реакции и устойчивость комплексов, в 4 раза увеличивается коэффициент молярного светопоглощения, что существенно улучшает спектрофотометрические характеристики определения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Список источников

1. Тихонов В.Н. Спектрофотометрическое изучение образования комплексов некоторых металлов с хромазуролом S// Журн. аналит. химии. 1982. Т.37, №11. С.1960 - 1965.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ в системах органический реагент-ион металла-ПАВ // Журн. аналит. химии. 1978. Т.33, №8. С.1473-1480.
3. Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Штыков Л.С. Мицеллы и микроэмulsionи в разделении и концентрировании //Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №7. с.732.
4. Саввин С.Б., Чернова Р. К., Кудрявцева Л. М. Мицеллярные реакции в спектрофотометрическом анализе // Журн. аналит. химии. 1979. Том 34, № 1. С. 66.
5. Денисова С.А., Леснов А.Е. Комплексообразование ионов меди (II), алюминия и циркония с хромазуролом S в присутствии катамина АБ // Вестник Пермского университета. Серия химия. 2018. Т. 8. Вып. 1. С. 39–53.

Об авторах

Иванова Дарья Дмитриевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ivanova097709@gmail.com

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, sw.denisova@yandex.ru

About the authors

Ivanova Daria D., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ivanova097709@gmail.com

Denisova Svetlana A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertose, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, sw.denisova@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОГО СИНТЕЗА ФЕРРИТОВ МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НИТРАТОВ

Игнатьева П.А., Игнатьев А.А., Иванов А.Н., Шутов Д.А., Рыбкин В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Исследованы процессы плазменно-растворного синтеза ферритов меди из азотнокислых солей. Определены условия реакции, обеспечивающие формирование микроструктурных образований с характерными особенностями, такими как агломерация частиц и наличие тонких пластин ("лепестков") толщиной около 40–70 нм. Экспериментально доказано изменение исходной морфологии образцов вследствие нагрева.

Ключевые слова: ферриты меди, плазменно-растворный синтез, азотнокислые соли.

INVESTIGATION OF PLASMA-SOLUTION SYNTHESIS PROCESSES OF COPPER FERRITES FROM NITRATE SALT SOLUTIONS

Ignateva P.A., Ignatev A.A., Ivanov A.N., Shutov D.A., Rybkin V.V.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

Processes of plasma-solution synthesis of copper ferrites from nitrate salts have been studied. Reaction conditions ensuring the formation of micromorphological formations characterized by aggregation of particles and presence of thin plates ("petals") approximately 40–70 nm thick have been established. Experiments confirmed the transformation of initial morphology due to heating.

Keywords: copper ferrites, plasma-solution synthesis, nitrate salts.

Введение

Как показывают последние исследования ферриты, состоящие из различных комбинаций железа (Fe), марганца (Mn), никеля (Ni), кобальта (Co), меди (Cu) и цинка (Zn), находят широкое применение в современных технологиях благодаря своим уникальным магнитным свойствам. Ферриты играют ключевую роль в производстве трансформаторов, антенных стержней, электромагнитов и материалов для медицинской визуализации, включая магнитно-резонансную томографию (МРТ) [1].

Их использование особенно актуально в таких областях, как биомедицина и катализ, где магнитные свойства позволяют эффективно доставлять энергию и контролировать химические реакции посредством индукционного нагрева. Однако процесс синтеза и характеристика новых составов ферритов требует значительных временных затрат и усилий. Выбор оптимального состава часто основывается на интуиции исследователей, поскольку экспериментальное исследование каждого нового материала включает многоэтапные процедуры анализа, такие как рентгеновская дифракция, спектроскопия, электронная микроскопия и пр. [2].

Исходя из этого основной целью данной работы являлось – подбор и установление оптимальных условий реакции формирования ферритов из азотнокислых солей железа и цинка, под действием тлеющего разряда постоянного тока.

Методика эксперимента

В этом исследовании плазменно-растворная система представляла собой Н-образную ячейку с двумя вынесеными титановыми электродами ($d=5$ мм), таким образом, что раствор в одном плече ячейки являлся катодом (жидкий катод) для тлеющего разряда постоянного тока, а в другой – анодом (жидкий анод). Схема установки приведена на рисунке 1. Наиболее детальное описание экспериментальной установки приведено в работе [5].

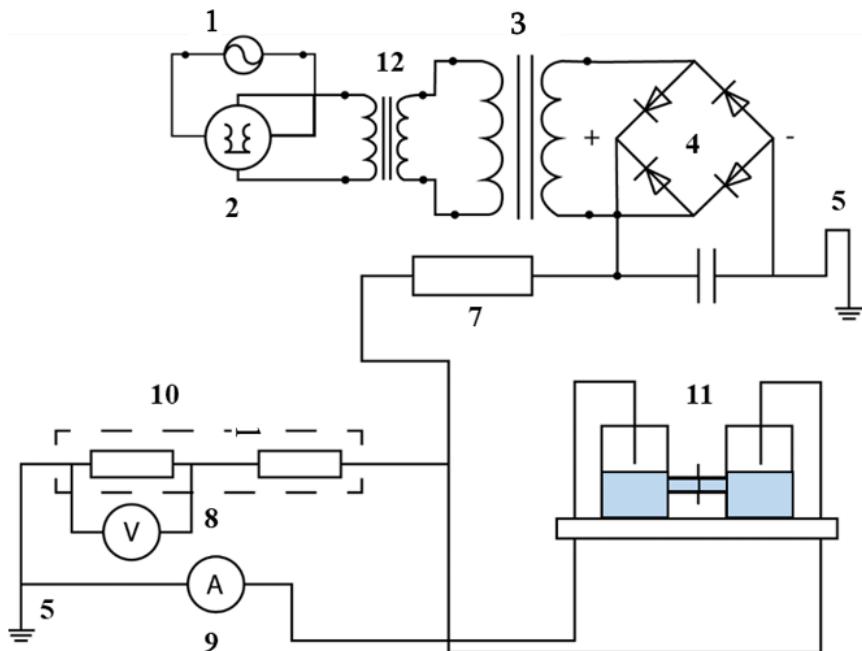


Рис. 1. Электрическая схема установки тлеющего разряда: 1 – Источник переменного тока; 2 – ЛАТР; 3 – повышающий трансформатор 100В/10КВ; 4 – диодный мост; 5 – заземление; 6 – емкостный фильтр; 7 – балласт; 8 – вольтметр; 9 – амперметр; 10 – делитель напряжения; 11 – рабочий объем; 12 – понижающий трансформатор 220/100В

Рабочий диапазон концентраций исходной соли $Fe(NO_3)_3$ составлял от 1,5 до 2,5 ммоль/л (с шагом 0,5), а $Cu(NO_3)_2$ – 50 ммоль/л (для всех комбинаций растворной системы). Подбор концентрации осуществлялся из расчета соотношений железа к меди, в получаемом образце от исходного состава смеси солей (см. рис. 2). Ток тлеющего разряда составлял 50 мА, время обработки 30 минут. Получаемый во время реакции в ЖА, осадок, промывался и сушился при температуре 60 °С в течение 24 часов, с дальнейшим прокаливанием порошка при 900 °С.

Получаемые в ходе эксперимента порошки исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты эксперимента

При воздействии высоких температур каждый образец претерпел значительные структурные изменения, приводящие к формированию агломератов с размерами частиц, превышающими отметку в 100 нанометров.

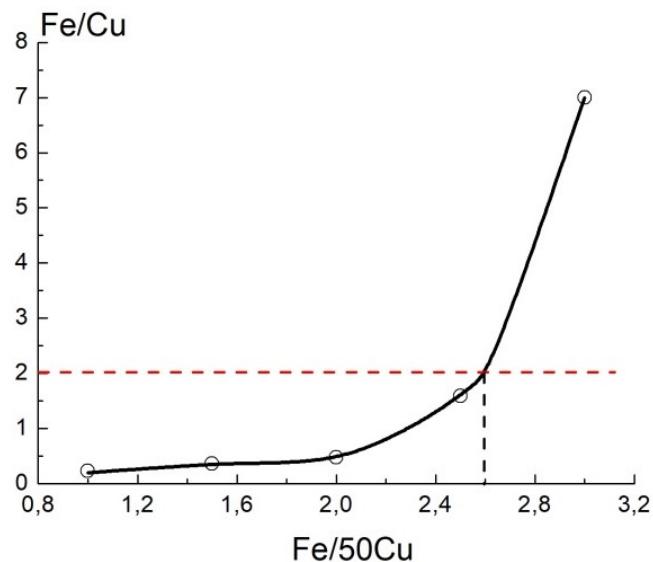


Рис. 2. Соотношение железа к меди, в получаемом образце от исходного состава смеси солей

Данные агломераты представляли собой конгломерации микрочастиц, среди которых были отчетливо видны элементы слоистой структуры — тонкие пластины («лепестки») толщиной порядка 40–70 нанометров (см. рис. 3).

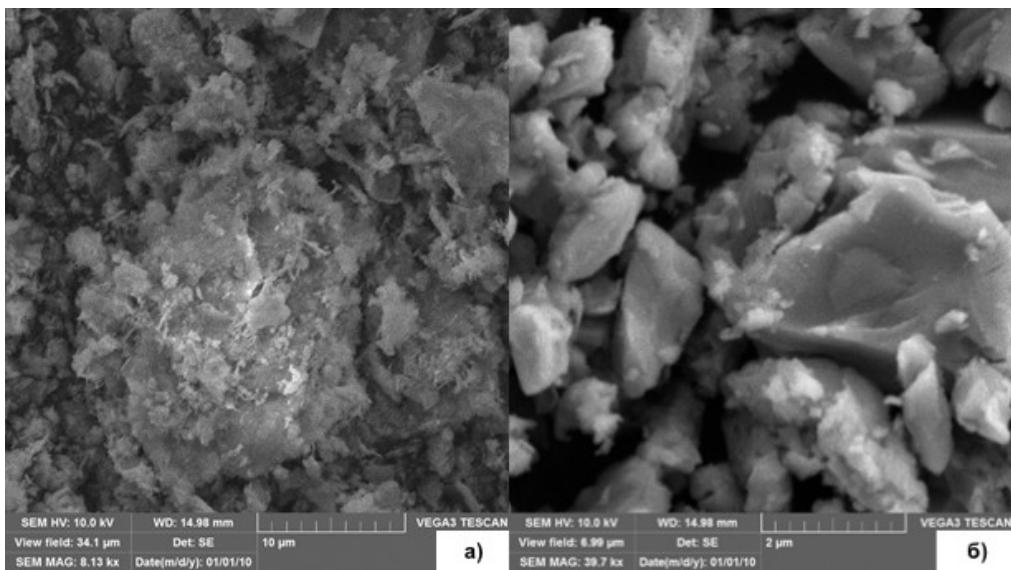


Рис. 3. Изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе поверхности исследуемого образца: а) до высокотемпературной обработки; б) после высокотемпературной обработки

Помимо формирования агломератов, наблюдалось образование специфичных кристаллических элементов, проявляющихся в виде своеобразных слоевых структур, образованных микроскопическими трехгранными призматическими элементами с треугольным поперечным сечением основания. Эти особенности позволили заключить, что, прокаливание получаемых порошков приводит не только к образованию феррита меди ($\text{CuO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), но и созданию новой сложной микроструктуры, включающей как крупные агломеративные образования, так и тонкодисперсные пластинчатые компоненты.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2023-0010).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Punyaru V. R. et al. Design guidance for ferrites: Insights from density functional theory on magnetic properties //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2025. – Т. 621. – С. 172933.
2. Nikitin A. A. et al. Multifunctional anisotropic rod-shaped CoFe₂O₄ nanoparticles for magnetic resonance imaging and magnetomechanical therapy //ACS Applied Nano Materials. – 2023. – Т. 6. – №. 15. – С. 14540-14551.
3. Shutov D.A., Smirnova K.V., Gromov M.V., Rybkin V.V., Ivanov A.N. Synthesis of CdO Ultradisperse Powders Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in Contact With Solution and the Investigation of Intermediate Products Plasma Chem / D. A. Shutov, K. V. Smirnova, M.V. Gromov, V.V. Rybkin, A. N. Ivanov// Plasma Process. – 2018. - V. 38. – N 1. – P. 107-121.

Об авторах

Игнатьева Полина Александровна, аспирант, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, poliv@mail.ru.

Игнатьев Андрей Анатольевич, аспирант, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, ignadr@yandex.ru.

Иванов Александр Николаевич, к. ф-м. н., доцент, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, ivanovan@isuct.ru.

Шутов Дмитрий Александрович, д. ф-м. н., доцент, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, ivanovan@isuct.ru.

Рыбкин Владимир Владимирович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, rybkin@isuct.ru.

About the authors

Ignateva Polina A., graduate student, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, poliv@mail.ru

Ignatev Andrey A., graduate student, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, ignadr@yandex.ru

Ivanov Alexander N., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, ivanovan@isuct.ru

Shutov Dmitry A., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, associate professor, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, shutov@isuct.ru

Rybkin Vladimir V., Doctor of Chemical Sciences, professor, Chief Researcher, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, rybkin@isuct.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ 4-ХЛОРАНИЛИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

Игнатьев А.А., Игнатьева П.А., Иванов А.Н., Рыбкин В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В этом исследовании достигнуто полное разложение 4-хлоранилина в тлеющем разряде атмосферного давления за 300 секунд в кислородной и воздушной средах с током 50 мА. Метод спектрофотометрии показал 100%-ную эффективность процесса при любых концентрациях раствора (0.017–0.275 ммоль/л). Константа скорости деструкции сильно зависит от типа ячейки и газовой среды. Раствор приобретал светло-коричневый оттенок, а в жидкокатодном катоде постепенно обесцвечивался при достижении 120 с.

Ключевые слова: разложение 4-хлоранилина, тлеющий разряд, атмосферное давление, спектрофотометрия, деструкция.

INVESTIGATION OF KINETIC REGULARITIES OF P-CHLOROANILINE DESTRUCTION IN AQUEOUS SOLUTION UNDER THE ACTION OF LOW-TEMPERATURE NON-EQUILIBRIUM PLASMA

Ignatev A.A., Ignateva P.A., Ivanov A.N., Rybkin V.V.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

In this study, complete decomposition of 4-chloroaniline was achieved in an atmospheric pressure glow discharge within 300 seconds both in oxygen and air environments with a current of 50 mA. Spectrophotometry demonstrated 100% efficiency of the process at any solution concentration ranging from 0.017 to 0.275 mmol/L. The rate constant for deconstruction strongly depends on the type of cell and gas environment. The solution acquired a light brown coloration, gradually becoming decolorized in the liquid cathode upon reaching 120 s.

Keywords: decomposition of 4-chloroaniline, glow discharge, atmospheric pressure, spectrophotometry, destruction.

Введение

Органические загрязнители, особенно 4-хлоранилин (4-ХА), являются серьезной угрозой экологии и здоровью человека ввиду своей высокой токсичности, и устойчивости к стандартным методам устранения загрязнений. Широко применяемые в различных сферах промышленного производства (включая изготовление пестицидов, красок, пластиков и лекарств), ароматические амины попадают в окружающую среду преимущественно со сточными водами предприятий [1].

Помимо прочего, 4-хлоранилин выступает промежуточным продуктом распада многих распространённых промышленных химикатов, таких как хлорированные нитроароматические соединения и некоторые гербициды (например, фенилмочевина, анилин и другие). По причине всего вышеперечисленного разработка действенных методов очищения водных объектов от 4-хлоранила приобретает особую важность [2].

Исходя из этого основной целью данной работы являлось – исследование процессов превращения 4-хлоранилина под действием тлеющего разряда постоянного тока в среде кислорода и воздуха.

Методика эксперимента

В рамках эксперимента использовался тлеющий разряд постоянного тока, который инициировал низкотемпературную неравновесную плазму атмосферного давления. Реактор представлял собой Н-образную стеклянную ячейку, плечи которой разделены целлофановой мембранный так, что раствор в одном из плечей ячейки являлся анодом тлеющего разряда (ЖА), второй – катодом (ЖК).

Разряд зажигался в среде воздуха и кислорода при атмосферном давлении. Во втором случае, для изоляции от внешней среды применялся стеклянный колпак, под который заводился плазмообразующий газ. Расстояние от электрода до поверхности жидкости составляло 5 мм. Подробное описание установок приведено в работах [3]. Сила тока разряда составляла 50 мА. Рабочий диапазон концентраций варьировался от 0.017 до 0.275 ммоль/л. Объем обрабатываемой жидкости составлял 200 мл. Содержание вещества до и после обработки определяли стандартным спектрофотометрическим методом на длине волны 239 нм. Для установления водородного показателя использовался цифровой pH-метр.

Все измерения проводились не менее трех раз независимо друг от друга, с последующей обработкой результатов при доверительной вероятности аппроксимации экспериментальных данных – 0.95.

Результаты эксперимента

В рамках эксперимента были получены спектры поглощения 4-хлоранилина до и после обработки в тлеющем разряде атмосферного давления в двух различных средах, которые далее обрабатывались, и вычислялась концентрация вещества на каждом времени горения разряда. Зависимость концентрации 4-ХА от времени обработки позволили оценить константу скорости деструкции для различных условий, рассматриваемых в рамках этого исследования. Все кинетические кривые и степени превращения вещества для двух сред представлены на рисунках 1,2. Полученные зависимости хорошо описываются падающей экспонентной первого порядка для всех случаев, вне зависимости от типа среды и ячейки.

Стоит отметить, что практически все опыты с начальной концентрацией равной 0,017 ммоль/л имеют характерный резкий спад содержания на нулевое значение при самом малом времени обработки (30 с). В этом случае константу скорости реакции оценили по 0 порядку реакции (см. табл.).

Более серьезным исключением из общей тенденции являлось превращение вещества при горении разряда в ЖА в среде воздуха.

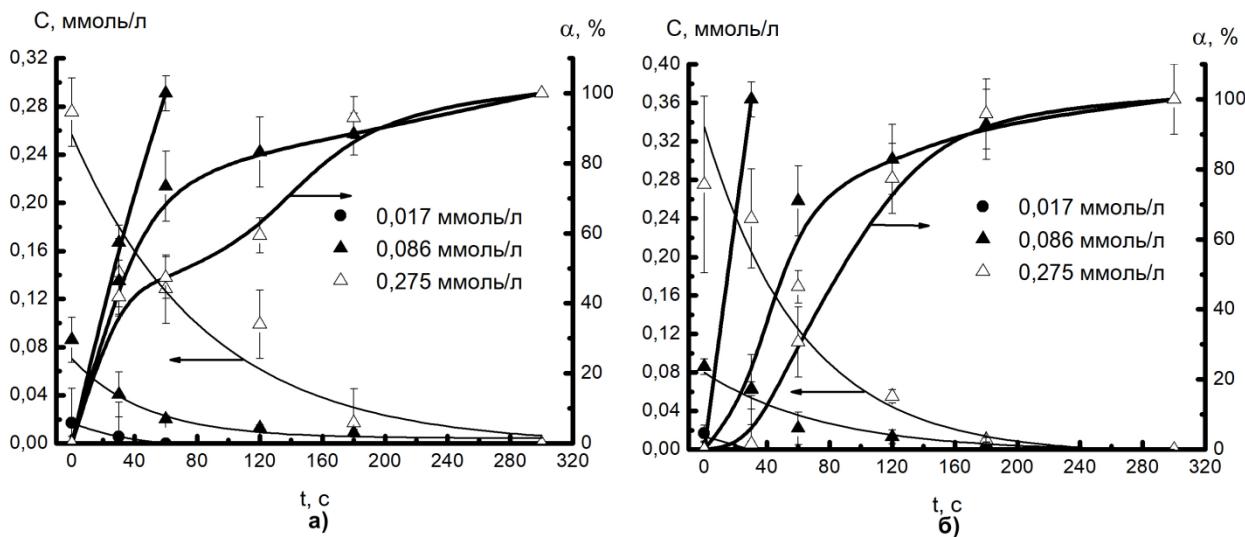


Рис. 1. Зависимость концентрации 4-XA от времени обработки и степень превращения для ЖК (а) и для ЖА (б). Плазмообразующий газ – кислород, $I=50$ мА, $C_0 \approx 0.017-0.275$ ммоль/л

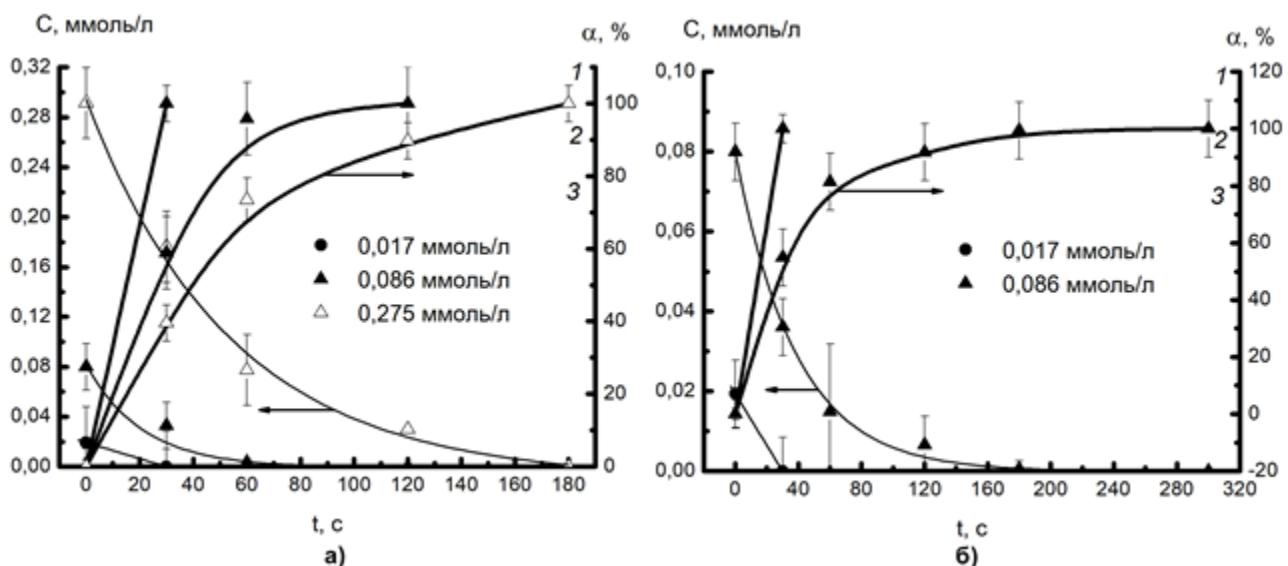


Рис. 2. Зависимость концентрации 4-XA от времени обработки и степень превращения для ЖК (а) и для ЖА (б). Плазмообразующий газ – воздух, $I=50$ мА, $C_0 \approx 0.017-0.275$ ммоль/л

В данном случае процесс протекал без снижения концентрации при заданных параметрах тока разряда и временного интервала обработки, что также подтверждает практически неизменная кислотность среды (см. рис. 4б).

Таблица

Константы скорости деструкции 4-XA

C_0 , ммоль/л	k (ЖК) - воздух, 10^{-3} с ⁻¹	k (ЖА) - воздух, 10^{-3} с ⁻¹	k (ЖК) - кислород, 10^{-3} с ⁻¹	k (ЖА) - кислород, 10^{-3} с ⁻¹
0.017	$\sim 6.45 \pm 3.25$	$\sim 6.45 \pm 3.25$	$\sim 22.7 \pm 3.41$	$\sim 13.61 \pm 2.55$
0.086	$\sim 32.29 \pm 8.74$	$\sim 27.28 \pm 1.7$	$\sim 21.28 \pm 4.38$	$\sim 14.3 \pm 3.21$
0.275	$\sim 18.47 \pm 2.56$	-	$\sim 11.74 \pm 5.99$	$\sim 9.62 \pm 5.14$

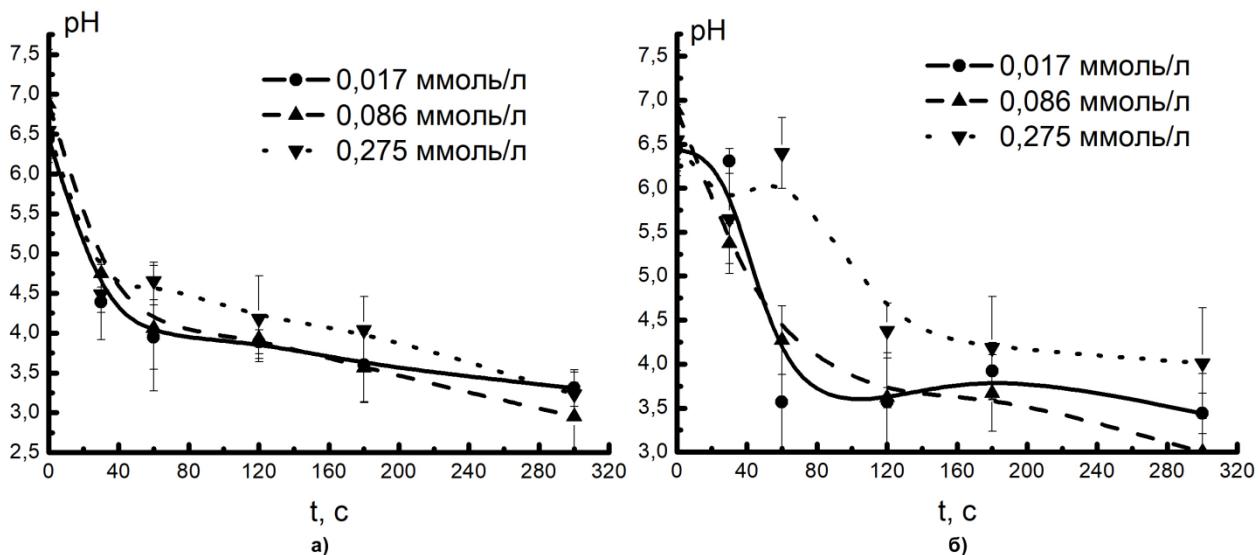


Рис. 3. Изменение pH раствора 4-XA в зависимости от времени обработки для ЖК (а) и для ЖА (б).
Плазмообразующий газ – кислород, $I = 50$ мА, $C_0 \approx 0,017\text{--}0,275$ ммоль/л

На представленных графиках (см. рис. 3, 4) показано изменение pH раствора 4-хлоранилина (4-XA) в зависимости от времени обработки в жидком катоде (ЖК) и жидком аноде (ЖА) при горении разряда в кислороде и в воздухе. Начальное значение pH составляет около 6.6, что указывает на среду близкую к нейтральной. Во всех случаях наблюдается постепенное снижение pH, что свидетельствует о протекании реакции, приводящей к образованию более кислых продуктов.

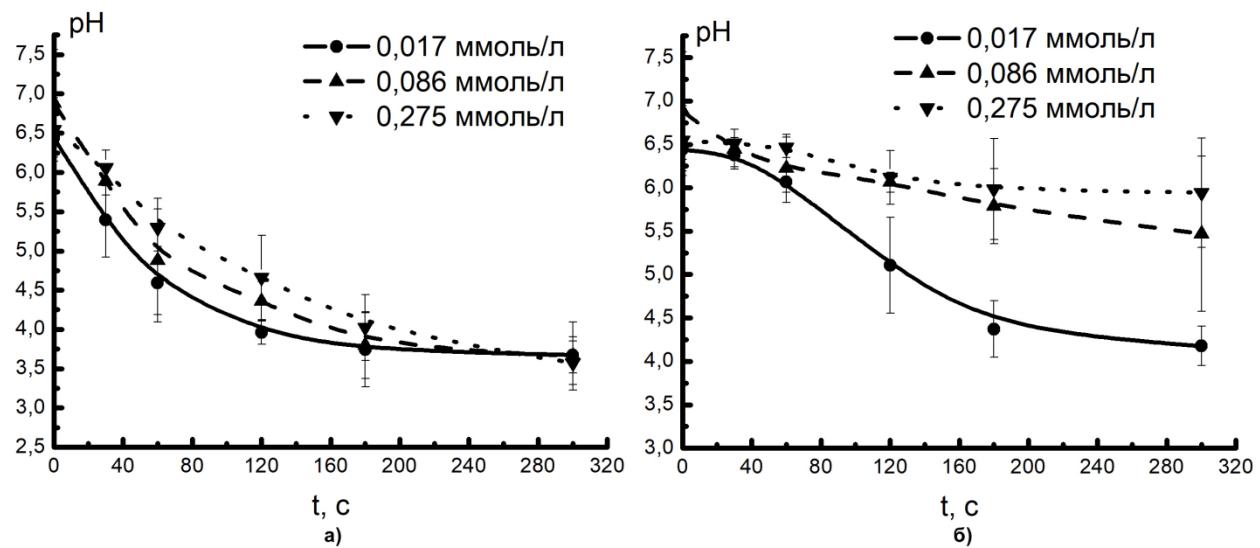


Рис. 4. Изменение pH раствора 4-XA в зависимости от времени обработки для ЖК (а) и для ЖА (б).
Плазмообразующий газ – воздух, $I = 50$ мА, $C_0 \approx 0,017\text{--}0,275$ ммоль/л

В среде кислорода различия между ЖК и ЖА не столь значительны: в ЖК снижение pH происходит более плавно для всех начальных концентраций, а в ЖА — более резко для минимальной и средней концентраций, особенно в начале процесса. Для максимальной концентрации резкий спад происходит только после 60 с обработки. Повышение кислотности с увеличением времени обработки в среде кислорода характерно для всех типов ячейки, независимо от начальной концентрации.

В среде воздуха для ЖК процесс изменения pH в некотором приближении аналогичен тем

же изменениям при обработке раствора в среде кислорода, но не опускается ниже значения 3.5. В ЖА в воздушной среде снижение кислотности сильно зависит от начальной концентрации: чем она выше, тем ниже кислотность среды.

Таким образом, эффективность разложения 4-ХА составила 100 % для всего диапазона концентраций для ЖК и ЖА независимо от газовой среды. Протекание реакции на малых временах (от ~ 30 с до ~ 120 с) во всех случаях сопровождалось приобретением у раствора теплого оттенка светло-коричневого цвета. Независимо от типа электрода, начальной концентрации, pH среды при горении разряда в среде кислорода в среднем уменьшался с 6.6 до ~ 3.0 для ЖК и до ~ 3.4 для ЖА. В среде воздуха для ЖК изменение кислотности среды составляет от 6.6 до ~ 3.5. Для ЖА, с максимальным содержанием 4-ХА, pH незначительно снижается с 6.6 до ~ 6.0. Для минимального - до ~ 4.2. Константа скорости реакции деструкции зависит от начальных концентраций реагента и типа ячейки. В жидким катоде реакция протекает быстрее вне зависимости от плазмообразующего газа. В первом приближении при концентрациях выше 0.086 ммоль/л соблюдается кинетика первого порядка, при которой скорость реакции снижается с ростом начальной концентрации. Воздушная среда ускоряет процесс по сравнению с кислородом, как в ЖК, так и в ЖА. Однако при концентрации 0.275 ммоль/л в ЖА в воздушной среде снижение количества вещества не зафиксировано. Концентрация 0.017 ммоль/л характеризуется кинетикой нулевого порядка — полное разложение вещества наблюдается за 30 секунд.

Дальнейшими этапами работы являются: уточненный расчет констант скоростей реакции деструкции с учетом расходования вещества в верхней части ячейки и с постоянным его поступлением из глубинной части в ходе перемешивания раствора; проведение аналогичного исследования при горении разряда в среде аргона; исследование влияния силы тока разряда на скорости реакции; выявление промежуточных и конечных продуктов реакции и установление полного механизма превращения 4-ХА при воздействии на него тлеющего разряда.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (FZZW-2023-0010).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Sun Y. et al. Degradation of 4-chloroaniline in sulfidated nanoscale zero-valent iron loaded on biochar activated persulfate system: Batch and column experiments //Separation and Purification Technology. – 2025. – C. 133102.
2. Bo Y. et al. Elucidating the co-metabolism mechanism of 4-chlorophenol and 4-chloroaniline degradation by Rhodococcus through genomics and transcriptomics //Environmental Research. – 2025. – T. 274. – C. 121362.
3. Shutov, D.A., Smirnova, K.V., Gromov, M.V., Rybkin, V.V., Ivanov, A.N. Synthesis of CdO Ultradisperse Powders Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in Contact With Solu-tion and the Investigation of Intermediate Products Plasma Chem / D. A. Shutov, K. V. Smirnova, M.V. Gromov, V.V. Rybkin, A. N. Ivanov// Plasma Process. - 2018 - V. 38 - N 1 - P. 107-121.

Об авторах

Игнатьев Андрей Анатольевич, аспирант, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, ignadr@yandex.ru.

Игнатьева Полина Александровна, аспирант, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, poliv@mail.ru.

Иванов Александр Николаевич, к. ф-м. н., доцент, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, ivanovan@isuct.ru

Рыбкин Владимир Владимирович, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Ивановский государственной химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметьевский проспект, д. 7, rybkin@isuct.ru.

About the authors

Ignatev Andrey A., graduate student, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, ignadr@yandex.ru

Ignateva Polina A., graduate student, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, poliv@mail.ru

Ivanov Alexander N., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, ivanovan@isuct.ru

Rybkin Vladimir V., Doctor of Chemical Sciences, professor, Chief Researcher, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevsky avenue, 7, rybkin@isuct.ru

ВЛИЯНИЕ КАРБАМИДА НА ПРОЦЕСС ПРОТЕКАНИЯ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНЕВЫХ СПЛАВОВ

Ильюшенко Я.А., Поташко Н.И., Чижевская М.В.

Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

В работе исследуется влияние карбамида на протекание процесса микро-дугового оксидирования (МДО) и на изменения в морфологии формируемых покрытия. Выявлено, что добавление карбамида в электролит приводит к изменению его физико-химические свойств, включающих электропроводность и pH, а также структуры покрытия.

Ключевые слова: карбамид, алюминиевый сплав, микро-дуговое оксидирование, покрытие.

THE INFLUENCE OF UREA ON THE MICRO-ARC OXIDATION PROCESS OF ALUMINUM ALLOYS

Iliushenko I.A., Potashko N.I., Chizhevskaya M.V.

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia

The study investigates the effect of urea on the course of the microarc oxidation (MAO) process and on changes in the morphology of the formed coatings. It has been revealed that the addition of carbamide to the electrolyte leads to changes in its physicochemical properties, including electrical conductivity and pH, as well as in the structure of the coating.

Keywords: urea, aluminum alloy, micro-arc oxidation, coating.

Микро-дуговое оксидирование (МДО) – это современный метод создания защитных покрытий на сплавах металлов вентильных групп. Добавление различных добавок в электролит позволяет целенаправленно изменять структуру и функциональные свойства формируемого покрытия [1,2].

В ходе исследования перед нами был поставлена задача определить возможные качественные изменения в покрытии, образованном в ходе микро-дугового оксидирования алюминиевых пластин в силикатно-щелочном электролите с добавлением карбамида (мочевины). Параллельно проводилась оценка изменений актуальных физико-химических показателей электролита во времени.

Применение азотсодержащих соединений при микро-дуговом оксидировании – электролитно-плазменное азотирование, обеспечивает формирование высококачественных азотированных слоев на обрабатываемых поверхностях. Согласно литературным данным, показанным для стали и титановых сплавов, введение карбамида в состав электролитов приводит к образованию поверхностного оксидного слоя и диффузионного слоя с повышенной микротвердостью, представляющего собой твердый раствор азота и углерода в титане.

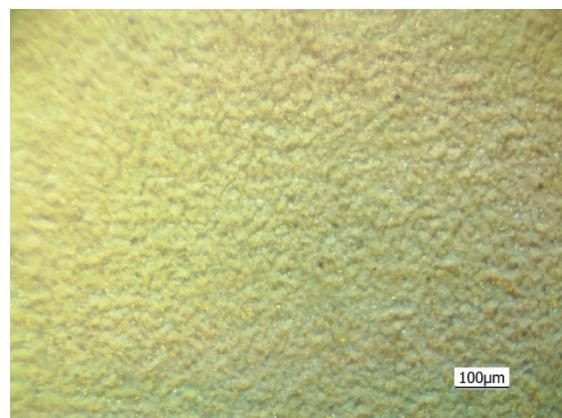
Под воздействием высокого напряжения в растворе образуется плазма, которая ионизирует азот и способствует его диффузии в поверхность стали. Это позволяет значительно увеличить твёрдость и износостойкость поверхности материала. Установлено, что толщина диффузационного слоя заметно увеличивается при повышении концентрации карбамида, который является источником азота и углерода в парогазовой оболочке. Отмечено снижение шероховатости поверхности образцов стали титана после азотирования [3, 4].

Процесс МДО алюминиевых образцов осуществлялся в научной лаборатории «Плазхим» (Университет Решетнёва, г. Красноярск). В качестве базового использовался силикатно-щелочной электролит, состава: KOH (4 г/л) + Na₂SiO₃ (10 г/л). Покрытие наносилось на алюминиевые пластины площадью 0,5 дм². Процесс МДО осуществлялся с использованием тиристорного источника тока ИАТ-Т. Плотность тока в среднем составляла 10 А/дм².

Для контроля провели МДО в чистом электролите. Затем в этот электролит последовательно добавляли карбамид, постепенно увеличивая его концентрацию: 20 г/л, 30 г/л, 40 г/л. В ходе исследования было определено, что покрытие начинает заметно изменяться при концентрации карбамида 40 г/л. Время проведения оксидирования - 25 минут. Визуальные изменения поверхности пластины представлены на рисунке 1.



1а – поверхность покрытия в силикатно-щелочном электролите



1б – микроструктура поверхности покрытия в силикатно-щелочном электролите



1в – поверхность покрытия в электролите с добавлением карбамида (40 г/л)



1г – микроструктура поверхности покрытия в электролите с добавлением карбамида (40 г/л)

Рис. 1. Покрытия, полученные в разных электролитах

Для контроля физико-химических характеристик электролита, использованного в ходе экспериментов, использовались pH-метр pH-150МИ и кондуктометр EC300F. Полученные данные приведены в таблице. Наши исследования показали, что физико-химические свойства электролитов, такие как pH и электропроводность изменяются, но не приводят к нарушениям в протекании процесса.

Введение карбамида в МДО-электролит привело к изменению физико-химических свойств электролита и морфологии покрытия, а именно: оттенок покрытия изменился на более темный, поры на стали больше, появились кратеры размерами около 100 микрометров. При этом поверхность покрытия остается сплошной, без трещин, отслоений (вздутий), следов коррозии, однородного цвета.

Таблица

Физико-химические показатели электролитов

Образцы	pH при 25 °C	Проводимость, мСм/см
Чистый электролит	12,01	9,69
20 г/л карбамида	11,73	7,56
30 г/л карбамида	11,56	7,58
40 г/л карбамида	11,33	7,14

Результаты проведенного исследования демонстрируют влияние карбамида в электролите на структуру МДО-покрытия. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию процесса.

Работа осуществлена в рамках исследовательского проекта «Определение изменений качественных и количественных характеристик покрытий при добавлении карбамида в электролит при МДО металлов и сплавов» (Университет Решетнёва, г. Красноярск).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Суминов И. В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И. В. Суминов. – Москва : Техносфера, 2011. – 512 с.
2. Михеев А. Е. Процесс формирования структуры и состава МДО-покрытий на алюминиевых сплавах / А. Е. Михеев, А. В. Гирн, Е. В. Вахтеев, Е. Г. Алексеева, И. В. Башков // Сибирский аэрокосмический журнал. – 2013. – № 2.
3. Белкин, П.Н. и др. Анодная электролитно-плазменная нитроцементация титанового сплава ВТ22 в карбамидном электролите / П. Н. Белкин, И. В. Тамбовский, С. С. Кораблева, С. А. Силкин, С. А. Кусманов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 5. – С. 102-108. – DOI 10.7868/S020735281805013X.
4. Сатбаева З. А. и др. Влияние состава электролита на микроструктуру, фазовый состав и эксплуатационные свойства стали 45 после электролитоплазменного азотирования / З. А. Сатбаева, А. Мәүліт, А. Аманов, А. Рұстемов// Вестник Университета Шакарима. Серия технические науки. 2024;(3(15)). С. 405-414.

Об авторах

Ильюшенко Ярослав Антонович, студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, momik2005@Yandex.ru

Поташко Никита Игоревич, студент, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева, 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, potashko.nik@bk.ru

Чижевская Марина Валерьевна, кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой фундаментальной химии, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, 660037, Россия, г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский рабочий, 31, chiz_mar@list.ru

About the authors

Iliushenko Iaroslav A., student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, Prospect named after the newspaper "Krasnoyarsky Rabochy", 31, momik2005@Yandex.ru

Potashko Nikita I., student, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, Prospect named after the newspaper "Krasnoyarsky Rabochy", 31, potashko.nik@bk.ru

Chizhevskaya Marina V., Cand. of Biological Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Fundamental Chemistry, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 660037, Russia, Krasnoyarsk, Prospect named after the newspaper "Krasnoyarsky Rabochy", 31, chiz_mar@list.ru

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ТЕРПЕНОВ С ОТБОРОМ МЕТОДОМ ТФМЭ

Карасёв К.Н., Васягин А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В данном исследовании выполнен количественный анализ смеси терпенов (α -пинен, β -пинен, β -мирцен, D-лимонен, гераниол, β -кариофиллен, α -цедрен). Разработана методика определения летучих органических соединений методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией. Рассчитаны и построены градуировочные зависимости для шести терпенов и одного гидроксильного производного. Разработан метод количественной оценки эмиссии летучих органических соединений (ЛОС).

Ключевые слова: твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, монотерпены.

PREPARATION OF STANDARD GAS MIXTURES OF TERPENES CONTAINED IN PLANTS AND THEIR SUBSEQUENT QUANTITATIVE DETERMINATION BY SPME-GC/FID

Karasev K.N., Vasyanin A.N.

Perm State University, Perm, Russia

In this study, a quantitative analysis of a mixture of terpenes (α -pinene, β -pinene, β -myrcene, D-limonene, geraniol, β -caryophyllene, α -cedrene) was performed. A method for determining volatile organic compounds by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography was developed. Calibration curves were calculated and constructed for six terpenes and one hydroxide derivative. A method for quantitative assessment of volatile organic compound (VOC) emissions was developed.

Keywords: solid-phase microextraction, gas chromatography, monoterpenes.

Введение

Летучие органические соединения (ЛОС), выделяемые растениями, представляют собой группу химических веществ, которые играют ключевую роль в экосистемах и в жизни человека. По современным оценкам, ежегодно выбрасывается в атмосферу 1150–1500 Тг ЛОС, способных активно включаться в окислительные процессы [1]. Важными ЛОС являются терпеновые соединения, моно- и сесквитерпены и их кислородсодержащие производные, которые вступают в реакцию с озоном, радикалами $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{NO}_3$. Например, в еловых деревьях часто встречаются α -пинен, β -пинен и β -мирцен [11]. Эти реакции приводят к ухудшению качества воздуха у земной поверхности за счет фотохимического образования избытка озона и других вторичных газообразных загрязнителей. Кроме того, терпеновые соединения обладают высоким потенциалом образования вторичных атмосферных аэрозолей [2].

Именно поэтому изучение летучих органических соединений, выделяемых растениями, актуально в современном мире.

Основным методом определения ЛОС является газовая хроматография с ПИД либо МС детектором, за счет высокой точности и чувствительности. Но эти традиционные методы часто требуют сложной пробоподготовки, значительных временных и финансовых затрат, что ограничивает их применение в условиях оперативного контроля [10]

В последние десятилетия наиболее распространенными методами отбора проб из воздушного пространства являются твердофазная экстракция и микроэкстракция (ТФЭ и ТФМЭ) [3-8]. Метод ТФЭ включает использование сорбционных трубок с различными адсорбентами, которые затем подвергаются термодесорбции в колонке газового хроматографа. Этот метод подробно описан в работах Исидорова [12-13]. Твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) представляет собой перспективную альтернативу традиционному пробоотбору, обладающую высокой чувствительностью, малым временем на предварительную подготовку образцов, простотой использования, и имеющую высокий коэффициент обогащения, а также не требующую использования растворителя и обладающую возможностью автоматизации процесса. [10] Этот метод основан на накоплении исследуемых анализов на плёнку сорбента и/или адсорбента, нанесенного на подвижное волокно из плавленого кварца, которое является частью специальной иглы из нержавеющей стали, собранной на индивидуальном устройстве [14]. Наиболее подходящим материалом волокна для анализа терпенов является CAR/PDMS [11], но ввиду отсутствия такого волокна, в данной работе использовалось волокно DVB/CAR/PDMS.

Количественное определение при помощи метода ТФМЭ основано на идее, что общее количество образца постоянно, т.е. общая площадь аналита может быть теоретически оценена из суммы площадей пиков из отдельных экстракций. В работе Денга и Пенга[13] описан способ градуировки при помощи внутреннего стандарта (β -ионон), содержание вещества можно определить следующим образом:

$$m_i = m_s \frac{A_{1i}(1-\beta_s)f_{s,1}}{A_{1s}(1-\beta_s)},$$

где m_i и m_s количество аналита и внутреннего стандарта соответственно, A_{1i} и A_{1s} площади пиков первой экстракции для аналита и внутреннего стандарта, соответственно. фактор $f_{s,1}$ - калибровочный коэффициент между аналитом и внутренним стандартом, β – угол наклона графика в логарифмических координатах площади пика от ступени экстракции минус один ($i-1$). Эти параметры могут быть рассчитаны путем калибровки 10 мкл стандартного раствора при различных концентрациях в виалах для ТФМЭ на 4 мл.

Пределы обнаружения ЛОС до 0.5 нг (кроме лимонена и кариофелена, у них предел до 1.7 нг). Диапазон исследуемых концентраций от 0 до 500 нг. По градуировочным зависимостям линейность наблюдается до 214 нг для α -пинена, до 218 нг для β -пинена, до 400 нг для мирцена, до 420 нг для лимонена и до 436 нг для кариофилена.

Для построения градуировки требуются стандартные газовые смеси, что затрудненно ввиду необходимости учета множества параметров компонентов — летучести, стабильности распределения в газовой фазе и параметров, связанных с адсорбцией на стенках сосудов и их взаимодействием с матрицей. Особую сложность представляет работа с низкими концентрациями, где даже незначительные отклонения могут привести к существенным ошибкам. Простой метод приготовления СГС, без учета этих параметров, описан в статье А. Яника [9], методика которого и использовалась в нашем эксперименте.

Экспериментальная часть работы

Для получения градуировочных зависимостей для отдельных терпенов, был приготовлен исходный стандартный раствор. В нём содержалось по 10 мкл/мл (1,45–1,73 мг/мл) каждого из семи терпенов: α -пинена, β -пинена, β -мирцена, D-лимонена, гераниола, β -кариофилена и α -цедрена, их чистоту определяли хроматографированием растворов 10 ppm (v/v) эталонных терпенов в метаноле. Затем исходный раствор был разбавлен для получения пяти градуировочных растворов, содержащих от 0,12–0,14 до 1,09–1,31 мг/мл каждого из терпенов.

Полученные растворы использовались для приготовления газовой смеси с известными концентрациями терпенов по аналогии с методом, предложенным авторами [9]. Для этого в герметичный стеклянный сосуд ёмкостью 0,5 л через порт для ввода с помощью хроматографического шприца было введено по 1 мкл каждого из растворов. После полного испарения жидкости в сосуде была получена газовая смесь с известными концентрациями каждого из семи терпенов. Из сосуда через порт с помощью волокна ТФМЭ было отобрано 8–10 проб, которые были проанализированы с помощью газового хроматографа.

Концентрация отдельных терпенов в процессе отбора проб в сосуде уменьшалась в соответствии с моделью исчерпывающей экстракции по следующему уравнению:

$$\lg C_n = \lg C_0 + n \cdot \lg \left(\frac{1}{1 + K/V} \right),$$

где K — константа, зависящая от коэффициента распределения вещества между газовой фазой и неподвижной жидкой фазой покрытия волокна (карбоксен и полидиметилсилоксан) и объёма этой фазы, а V — объём сосуда.

Величины концентраций невозможно получить из значений площади пика без градуировки, однако они связаны между собой линейным отношением $S = K_d C$, следовательно

$$\lg S_n = \lg S_0 + n \cdot \lg \left(\frac{1}{1 + K/V} \right),$$

и график зависимости логарифма площади пика от номера ступени экстракции должен быть также линеен.

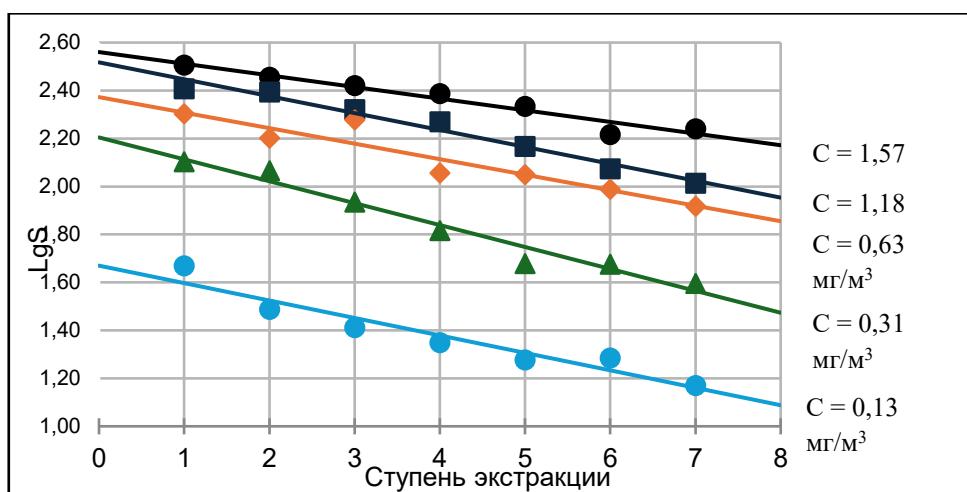


Рис. 1. Ступенчатая экстракция α -пинена. Указаны начальные концентрации терпена в газовой смеси

На рис. 1 в качестве примера показаны графики ступенчатой экстракции α -пинена. Из полученных для каждого терпена графика можно определить неизвестное значение S_0 (площадь пика, соответствующего исходной концентрации вещества $C_0 = m_0/V$), а через наклон прямой $\lg \left(\frac{1}{1+K/V} \right)$ — значение K .

Полученные значения S_0 позволяют провести градуировку по каждому из терпенов. На рис. 2 показаны полученные градуировочные зависимости.

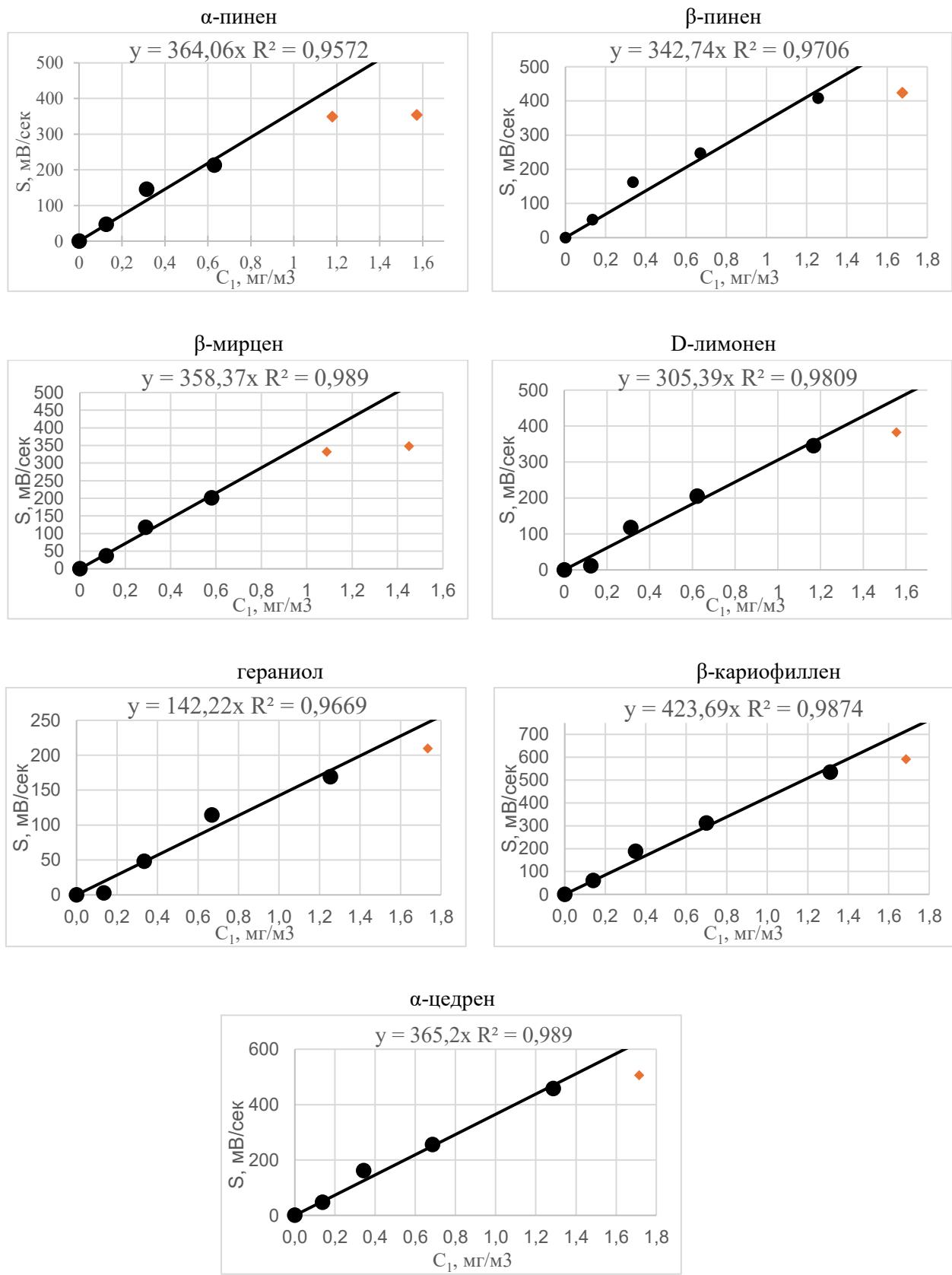


Рис. 2. Градуировочные графики для исследуемых терпенов

Анализ результатов

Для α -пинена и β -мирцена наблюдается линейность в пределах концентраций от 0.1 до 0.9 мг/м³, для остальных соединений — до 1.2 мг/м³, ($R^2 > 0.95$).

Коэффициенты чувствительности K_d , на самом деле зависят не только от природы вещества, но и от его способности захватываться волокном, и, таким образом, и от K . Чем выше K , тем большая доля вещества оказывается захваченной на каждой ступени экстракции, и тем выше пик.

Найденные значения K_d ко всем исследованным ЛОС, за исключением гераниола, близки (от 300 до 420, рис. 2). Коэффициент чувствительности к гераниолу (140) оказался существенно ниже, что объясняется, вероятно, разницей в удерживании веществ различной природы волокном ТФМЭ. Вещества первой группы представляют собой малополярные терпены, тогда как спирт гераниол — вещество существенно более полярное и менее растворимое в неполярном полидиметилсилоксана.

Близкие значения K_d , полученные для сходных соединений, позволяют оценивать концентрации неидентифицированных соединений по среднему значению K_d .

Выводы

1. Показана возможность количественного определения ЛОС (терпенов) с предварительной простой градуировкой.
2. Рассчитаны параметры необходимые для количественной оценки эмиссии терпенов из реальных образцов.

Список источников

1. Isidorov, V. A. HS-SPME analysis of volatile organic compounds of coniferous needle litter/ V. A. Isidorov, V. T. Vinogradova, K. Rafałowski // Atmospheric Environment. – 2003. – Т. 37. – № 33. – С. 4645-4650. Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx // Atmospheric environment. 2000. V. 34. №. 12-14. P. 2063-2101.
2. Czaplicka, M. Determination of volatile organic compounds in ambient air: Comparison of methods: 7th International Symposium on Hyphenated Techniques in Chromatography and Hyphenated Chromatographic Analyzers / M. Czaplicka, K. Klejnowski // Journal of Chromatography A. – 2002. – Т. 976. – Determination of volatile organic compounds in ambient air. – № 1. – С. 369-376. Kumar A., Víden I. Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air //Environmental monitoring and assessment. 2007. V. 131. P. 301-321.
3. Ras, M. R. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples / M. R. Ras, F. Borrull, R. M. Marcé // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2009. – Т. 28. – № 3. – С. 347-361.
4. Herrmann A. (ed.). The chemistry and biology of volatiles. – John Wiley & Sons. 2011. 418
5. Kännaste, A. Gas Chromatography–Mass Spectrometry Method for Determination of Biogenic Volatile Organic Compounds Emitted by Plants / A. Kännaste, L. Copolovici, Ü. Niinemets. – Text: electronic // Plant Isoprenoids: Methods in Molecular Biology / ed. M. Rodríguez-Concepción. – New York, NY: Springer New York, 2014. – Vol. 1153. – P. 161-169. – URL: https://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-0606-2_11 (date accessed: 15.05.2025).
6. Trends and applications in plant volatile sampling and analysis / D. Tholl, O. Hossain, A. Weinhold [et al.] // The Plant Journal. – 2021. – Vol. 106. – № 2. – P. 314-325. – DOI 10.1111/tpj.15176.

7. Pawliszyn J. (ed.). Handbook of solid phase microextraction. Elsevier. 2011. 478
8. Furnell H., Wenger J., Wingler A., Kilcawley K.N., Mannion D.T., Skibinska I., Kammer J. Highly diverse emission of volatile organic compounds by Sitka spruce and determination of their emission pathways // Environ. Sci.: Atmos. 2025. V. 5. P. 242-260. DOI: 10.1039/D4EA00138A.
9. Uyanik A., Tinkiliç N. Preparing Accurate Standard Gas Mixtures of Volatile Substances at Low Concentration Levels // Chem. Educator. 1999. V. 4. P. 141-143. DOI: 10.1007/s00897990313a.
10. Yang C., Wang J., Li D. Microextraction techniques for the determination of volatile and semivolatile organic compounds from plants: A review // Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 799. P. 8–22. DOI: 10.1016/j.aca.2013.07.069.
11. Deng, X., Peng, J., Luo, B. et al. A direct quantitative analysis method for monitoring biogenic volatile organic compounds released from leaves of Pelargonium hortorum in situ. Anal Bioanal Chem 380, 950–957 (2004). DOI: 10.1007/s00216-004-2874-9
12. Isidorov, V. A. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests / V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich, B. V. Ioffe // Atmospheric Environment (1967). – 1985. – Vol. 19. – № 1. – P. 1-8.
13. Isidorov, V. A. Non-Methane Hydrocarbons in the Atmosphere of Boreal Forests: Composition, Emission Rates, Estimation of Regional Emission and Photocatalytic Transformation / V. A. Isidorov // Ecological Bulletins. – 1992. – Non-Methane Hydrocarbons in the Atmosphere of Boreal Forests. – № 42. – C. 71-76.
14. Pawliszyn J. (ed.). Handbook of solid phase microextraction. Elsevier. 2011.

Об авторах

Карасёв Кирилл Николаевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, kirill_kar123@mail.ru

Васягин Александр Николаевич, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, avasyanin@psu.ru

About authors

Karasev Kirill N., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, kirill_kar123@mail.ru

Vasyanin Alexander N., Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, avasyanin@psu.ru

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭМИССИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ РАСТЕНИЯМИ: РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ТФМЭ-ГХ/ПИД НА ПРИМЕРЕ ЕЛИ ГОЛУБОЙ
(*PICEA PUNGENS*)

Карасёв К.Н., Зиновьева П.Г., Васягин А.Н., Спирина В.Л.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Разработана методика количественного определения летучих соединений растений методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией. Выполнен количественный анализ эмиссии летучих органических соединений (ЛОС), выделяемых ветвями ели голубой (*Picea pungens*). В летучих выделениях идентифицирован ряд соединений, относящихся к классу монотерпеноидов. Рассчитано значение эмиссии монотерпеноидов в пересчете на α -пинен, которое составило 5,25 мкг/(ч×г).

Ключевые слова: твердофазная микроэкстракция, газовая хроматография, ЛОС, монотерпеноиды.

QUANTITATIVE ANALYSIS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS EMITTED
BY PLANTS: DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR DETERMINATION
BY SPME-GC/FID USING BLUE SPRUCE AS AN EXAMPLE

Karasev K.N., Zinovieva P.G., Vasyanin A.N., Spirina V.L.

Perm State University, Perm, Russia

The technique of quantitative determination of volatile compounds of plants by solid-phase microextraction method in combination with gas chromatography was developed. The quantitative analysis of volatile organic compounds (VOCs) emitted by branches of blue spruce (*Picea pungens*) was performed. A number of compounds belonging to the class of monoterpenes were identified in the volatile emissions. The emission value of monoterpenes in terms of α -pinene was calculated, which amounted to 5.25 $\mu\text{g}/(\text{hg})$.

Keywords: solid-phase microextraction, gas chromatography, VOCs, monoterpenes.

Введение

Летучие органические соединения (ЛОС), выделяемые растениями, представляют собой группу химических веществ, которые играют ключевую роль в экосистемах и в жизни человека. По современным оценкам, ежегодно выбрасывается в атмосферу 1150–1500 Тг ЛОС, способных активно включаться в окислительные процессы [1]. Важными ЛОС являются терпеноидные соединения, моно- и сесквитерпеноиды и их кислородсодержащие производные, которые вступают в реакцию с озоном, радикалами $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{NO}_3$. Эти реакции приводят к ухудшению качества воздуха у земной поверхности за счет фотохимического образования избытка озона и других вторичных газообразных загрязнителей.

Кроме того, терпеновые соединения обладают высоким потенциалом образования вторичных атмосферных аэрозолей [2]. Именно поэтому изучение летучих органических соединений, выделяемых растениями, актуально в современном мире.

В настоящее время существует множество методов отбора проб и анализа как качественного, так и количественного состава выделений растений. Разработаны эффективные методы подготовки образцов для прямого отбора ЛОС из газовой фазы над образцом. К ним относят методы, основанные на адсорбции на твердых сорбентах и сочетающие в себе предварительное концентрирование и отбор пробы. Отбор пробы обычно проводят либо в статическом, либо в динамическом режиме. За последние десятилетия наиболее распространенными методами на основе отбора проб из воздушного пространства являются твердофазная экстракция и микроэкстракция (ТФЭ и ТФМЭ) [3–8].

Качественный и количественный анализ ЛОС растений во многих работах проводят при помощи твердофазной экстракции на сорбционные трубы с различными адсорбентами с последующей термодесорбцией в колонку газового хроматографа [9–13]. Например, в работах- Исидорова [9, 10] проведен анализ более десятка разных растений бореальных лесов и выявлено различие в количестве выделяемых ЛОС в лиственных и хвойных деревьях: собирали растительный материал в определенную емкость, выдерживали 15–30 минут и затем ЛОС растений концентрировались путем прохождения через сорбционную трубку с полимерным адсорбентом. Далее производилась идентификация методом GC/MS или на основе параметров удерживания пиков, которая и доказала количественное отличие в содержании ЛОС.

Однако, в последнее время все чаще в работах встречается определение качественного состава выделений при помощи ТФМЭ в сочетании с газовой хроматографией-масс-спектрометрией [6, 14, 15]. Этот метод основан на накоплении исследуемых анализаторов на плёнку сорбента и/или адсорбента, нанесенного на подвижное волокно из плавленого кварца, которое является частью специальной иглы из нержавеющей стали, собранной на индивидуальном устройстве [17]. Подробно принцип анализа описан в статье Исидорова [15]: использовали предварительно кондиционированное сорбционное волокно со стационарной фазой DVB/CAR/PDMS. Волокно вводили в газовую фазу над растительным образцом через силиконовую мембрану и выдерживали в течение 60 минут для сорбции летучих соединений. После завершения экспозиции волокно немедленно переносили в испаритель газового хроматографа, где проводили термодесорбцию анализаторов в течение 15 минут при температуре 250°C. Такой подход обеспечивал эффективный перенос сорбированных соединений в хроматографическую систему для последующего анализа. Количественный расчёт сводился к определению доли каждого компонента в общем ионном токе (TIC).

Преимуществами использования ТФМЭ перед ТФЭ выступают простота установки, быстрота метода, полное исключение токсичных растворителей, высокие коэффициенты концентрирования, возможность автоматизации [17].

Исследование скоростей эмиссии для хвойных пород деревьев, проводимое при помощи различных методов, включая ТФЭ, изучено более детально, чем для других видов растений, и отражено в статьях Исидорова, Ренне, Фурнелла и Бейкера [9, 10, 12, 13, 18]. В работе [9] представлена методика определения скорости эмиссии изопрена и терпенов в хвойных лесах различных районов СССР. Она заключалась в концентрировании соединений, выделяемых растениями, в сорбционных трубках, последующей термодесорбции компонентов в капиллярную колонку, их газово-хромато-масс-спектрометрической идентификации и количественном определении при помощи пламенно-ионизационного детектора. Установлено, что основными компонентами, примерно около 80% летучих выбросов хвойных

деревьев являются терпены, а именно α -пинен, 3-карен, камfen, лимонен и др. Скорости эмиссии терпенов и изопрена для сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*), сосны сибирской (*Pinus sibirica*) и лиственницы (*Larix sibirica*) составили от 0,5 до 20 мкг/(г·ч) [9].

Несмотря на имеющееся теоретическое обоснование метода ТМФЭ, подробно изложенное в работах Павлишина [17, 19, 20], следует отметить, что в научной литературе мало упоминается применении ТФМЭ именно для количественной оценки эмиссии ЛОС растений. Одна из таких работ — исследование Бейкера и Шиннота в работе [18], где они успешно определили суммарные скорости эмиссии сесквитерпенов для сосны серой (0,025–0,050 мкг/(м²·ч), основной компонент - α -фарнезен) и сосны желтой (0,450–3,325 мкг/(м²·ч), где преобладали α -фарнезен, β -фарнезен и α -бергамотен. Также расчет эмиссии описан в работе Денга и Пенга [16], где использовался метод многократной твердофазной микроэкстракции в статическом паровом пространстве с применением внутреннего стандарта (β -ионон). Для анализа эмиссии терпеноидов с живых листьев *Pelargonium hortorum* использовали герметичную стеклянную камеру (110×90 мм). В неё помещали лист, герметизировали тефлоновой лентой и вводили 10 мкл раствора внутреннего стандарта (β -ионон) на фильтровальную бумагу. Отбор проб проводили с помощью SPME-волокна CAR/PDMS (75 мкм) в течение 20 мин при 22°C после 10-минутного предравновесия. Параллельно выполняли динамический отбор проб на ловушку Тенах-ТА (100 мг) с продувкой очищенным воздухом (10 мл/с, 20 мин). Адсорбированные соединения элюировали гексаном (2 мл), концентрировали до 200 мкл. Измерения проводились каждые 3 часа в течение двух дней. Общее количество семи терпеноидов (например, α -пинена, мирцена) суммировалось для каждого временного интервала. Максимумы эмиссии были зафиксированы в 14:00 (236 нг) и 17:00 (277 нг), из которых доминирующими терпенами стали мирцен (105,4 нг), кариофиллен (71,8 нг), линалоол (13,2 нг) и бета-пинен (12,7 нг).

Учитывая, что статей с методиками расчета эмиссии ЛОС для растений существует не много, целью нашей работы стала разработка методики количественного определения эмиссии ЛОС растений.

Экспериментальная часть работы

Объектами исследования стали ветви ели голубой (*Picea pungens*) в связи с широким распространением на городских территориях для озеленения объектов социальной инфраструктуры [21]. Отбор образцов происходил на территории Пермского государственного национального исследовательского университета (58°00'25.2"N 56°11'03.4"E). Для исследования секатором срезали веточки ели длиной 10–15 см, стараясь минимизировать площадь поперечного среза. Для обеспечения статистической достоверности веточки срезали с одного дерева. Массы образцов: 3,6007 г (первый день) и 8,4464 г (второй день).

Идентификацию отдельных компонентов ЛОС голубой ели производили по совпадению времени выхода отдельных пиков в составе ЛОС на хроматограмме с временем выхода эталонных терпенов. Время выхода эталонных терпенов и их чистоту определяли хроматографированием растворов 10 ppm (об./об.) эталонных терпенов (Китай) в метаноле (х.ч., Вектон, Россия). Чистоту каждого из терпенов предварительно определяли газохроматографически.

Количественное определения эмиссии производили следующим образом. Для получения градуировочных зависимостей отдельных терпенов готовили исходный стандартный раствор, содержащий по 1 мкл/мл (1,45–1,73 мг/мл) каждого из 7 терпенов (α -пинен, β -пинен, β -мирцен, D-лимонен, гераниол, β -кариофиллен и α -цедрен). Исходный раствор далее разбавляли для получения градуировочных растворов, содержащих от 0,12–0,14 до 1,09–1,31 мг/мл каждого из терпенов. Полученные растворы использовали для приготовления газовой смеси,

содержащей известные концентрации терпенов по аналогии с методом авторов [22]. С этой целью в герметично закрытый стеклянный сосуд ёмкостью 0,5 л через порт для ввода хроматографического шприца вводили 1 мкл каждого из растворов. После полного испарения жидкости в сосуде получали газовую смесь с известной концентрацией каждого из 7 терпенов. Из сосуда через порт ввода с помощью иглы ТФМЭ, снабжённой волокном с двухслойным покрытием (дивинилбензол (50 мкм) и карбоксеноем с полидиметилсилоксаном (30 мкм), Supelco, США) последовательно отбирали 8–10 проб, которые анализировали с помощью газового хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия) с капиллярной колонкой HP-1 (30 м × 0.32 мм × 0.25 нм, Agilent, США). Концентрация отдельных терпенов в процессе отбора проб в сосуде уменьшается в соответствии с моделью исчерпывающей экстракции, что позволило рассчитать по градуировочным графикам коэффициенты чувствительности детектора к отдельным терпенам.

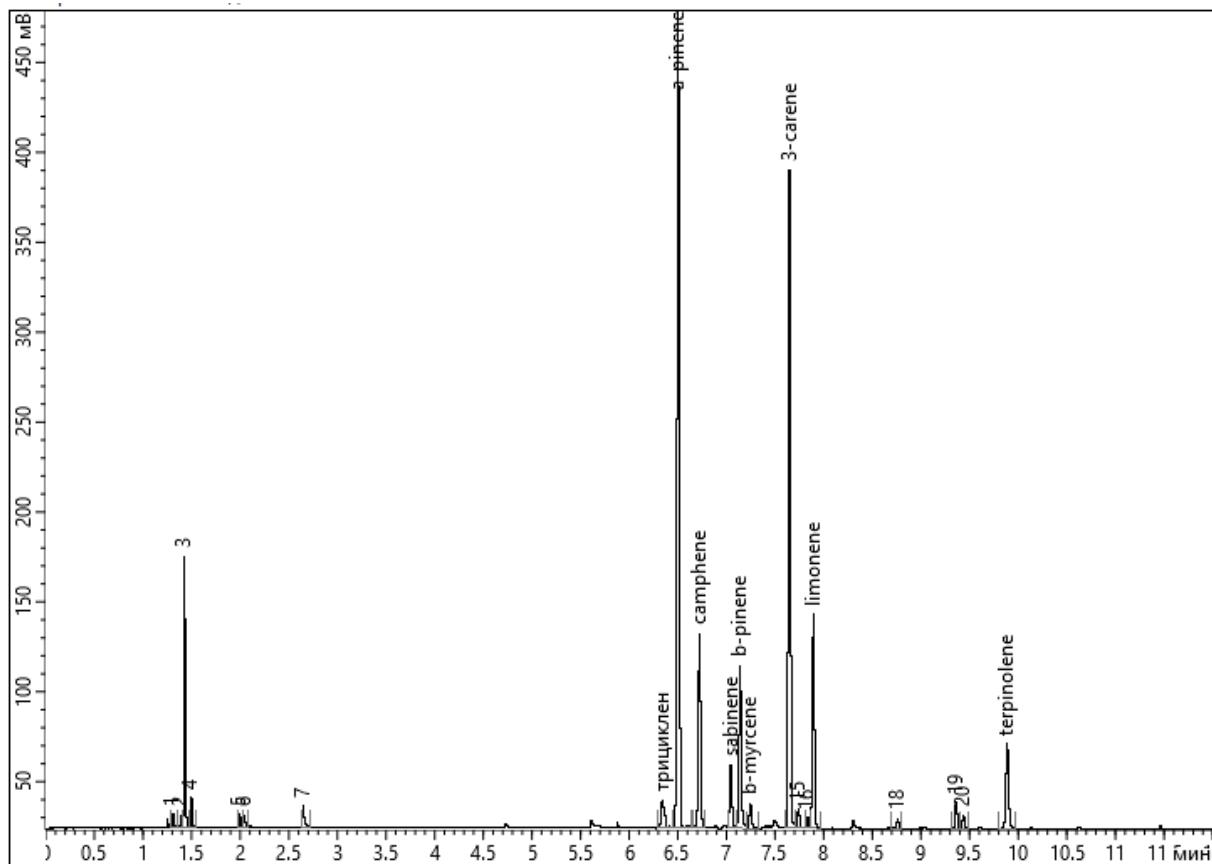


Рис. 1. Хроматограмма летучих выделений веточки голубой ели (*Picea pungens*)

Анализ эмиссии ЛОС растения производили в том же сосуде и по той же схеме: веточку растения помещали в сосуд, плотно закрывали крышку, опускали шприц ТФМЭ на 10–15 минут для насыщения газовой фазы летучими соединениями и их поглощения волокном. Затем с помощью газового хроматографа записывали хроматограмму. Для одного образца отбор и запись хроматограмм производили не менее 8–10 раз. Анализ хроматограмм с использованием полученных на этапе градуировки коэффициентов чувствительности детектора позволил рассчитать величины эмиссии ЛОС и её динамику на протяжении 3–4 часов эксперимента. Типичная хроматограмма летучих выделений веточки голубой ели показана на рис. 1. На хроматограммах по эталонам идентифицировали α -пинен, β -пинен и β -мирцен, по литературным данным [13, 23-24] также удалось обнаружить 3-карен, трициклен, камфен, сабинен и терпинолен. Для идентифицированных по эталонам терпенов произведён

расчёту их динамики эмиссии (рис. 2а). Для оценки общей эмиссии ЛОС выполнен также расчёт эмиссии на общую сумму пиков хроматограммы по коэффициентам чувствительности α -пинена (рис. 2б).

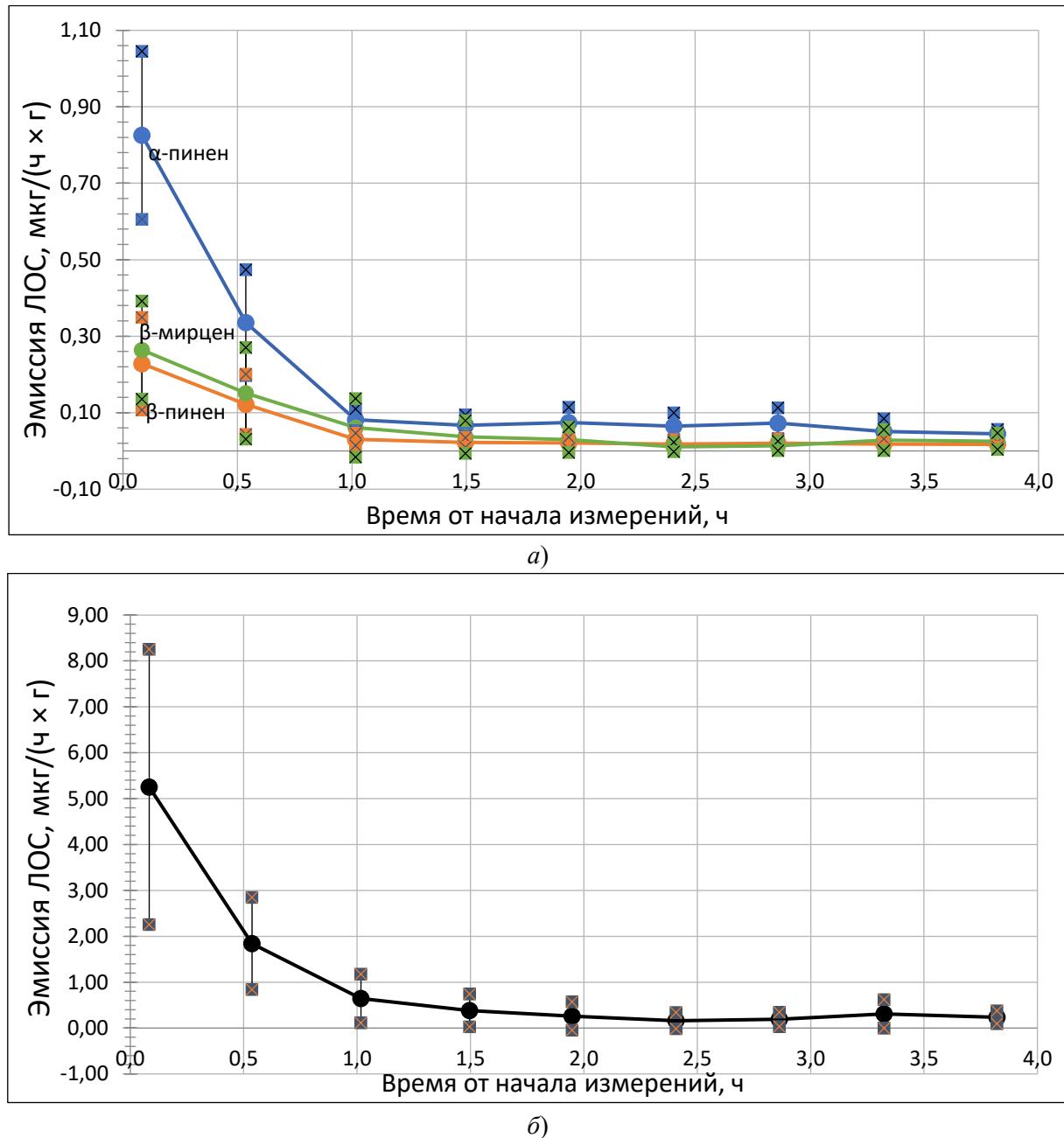


Рис.2. Зависимости значений эмиссии ЛОС от времени экспозиции: эмиссия отдельных ЛОС (а); суммарная эмиссия ЛОС, в пересчёте на α -пинен (б)

Анализ результатов

Анализ динамики эмиссии (рис. 1а и 1б) выявил несколько закономерностей:

1. Наблюдается высокая скорость эмиссии в первый час эксперимента с последующим выходом на плато. Это особенно четко прослеживается на примере α -пинена, чья эмиссия в максимуме составила 0,6–1,0 мкг/(г·ч) и падает до 0,08 мкг/(г·ч) к 4-й пробе.
2. Динамика суммарной эмиссии (рис. 1б) в целом воспроизводится между днями измерений, однако её абсолютные значения различаются, особенно в начале эксперимента, различаются существенно. Одно из вероятных объяснений этому — необходимость тщательной обработки повреждённых участков ткани ветки (на срезе).

- Полученные кривые подтверждают, что разработанный метод позволяет не только идентифицировать отдельные компоненты ЛОС, но и количественно оценивать их эмиссию.

Выводы

- Разработана методика количественного определения эмиссии ЛОС, выделяемых растениями.
- Экспериментально установлено, что α -пинен является основным терпеном в эмиссии голубой ели (до 1 мкг/(ч·г)).
- Для полного понимания роли растений в эмиссии ЛОС требуются дополнительные исследования с учетом природных условий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

- Isidorov V.A., Vinogradova V.T., Rafałowski K. HS-SPME analysis of volatile organic compounds of coniferous needle litter // Atmospheric Environment. 2003. Vol. 37, № 33. P. 4645–4650.
- Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x // Atmospheric Environment. 2000. Vol. 34, № 12. P. 2063–2101.
- Czaplicka M., Klejnowski K. Determination of volatile organic compounds in ambient air: Comparison of methods // Journal of Chromatography A. 2002. Vol. 976, № 1. P. 369–376.
- Kumar A., Víden I. Volatile Organic Compounds: Sampling Methods and Their Worldwide Profile in Ambient Air // Environ Monit Assess. 2007. Vol. 131, № 1–3. P. 301–321.
- Ras M.R., Borrull F., Marcé R.M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2009. Vol. 28, № 3. P. 347–361.
- The chemistry and biology of volatiles / ed. Herrmann A. Hoboken: Wiley, 2010. 1 p.
- Kännaste A., Copolovici L., Niinemets Ü. Gas Chromatography–Mass Spectrometry Method for Determination of Biogenic Volatile Organic Compounds Emitted by Plants // Plant Isoprenoids / ed. Rodríguez-Concepción M. New York, NY: Springer New York, 2014. Vol. 1153. P. 161–169.
- Tholl D. et al. Trends and applications in plant volatile sampling and analysis // The Plant Journal. 2021. Vol. 106, № 2. P. 314–325.
- Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B.V. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests // Atmospheric Environment (1967). 1985. Vol. 19, № 1. P. 1–8.
- Isidorov V.A. Non-Methane Hydrocarbons in the Atmosphere of Boreal Forests: Composition, Emission Rates, Estimation of Regional Emission and Photocatalytic Transformation // Ecological Bulletins. Oikos Editorial Office, 1992. № 42. P. 71–76.
- Kesselmeier J., Staudt M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology // Journal of atmospheric chemistry. – 1999. – V. 33. – №. 1. – P. 23–88.
- Rinne J., Bäck J., Hakola H. Biogenic volatile organic compound emissions from the Eurasian taiga: current knowledge and future directions // Boreal Environment Research. – 2009. – T. 14. – №. 4. – C. 807.
- Furnell H. et al. Highly diverse emission of volatile organic compounds by Sitka spruce and determination of their emission pathways // Environ. Sci.: Atmos. RSC, 2025. Vol. 5, № 2. P. 242–260.
- Zhu F. et al. Applications of in vivo and in vitro solid-phase microextraction techniques in plant analysis: A review // Analytica Chimica Acta. 2013. Vol. 794. P. 1–14.

15. Isidorov V.A. et al. Emission of volatile organic compounds by plants on the floor of boreal and mid-latitude forests // *J Atmos Chem.* 2022. Vol. 79, № 3. P. 153–166.
16. Deng X. et al. A direct quantitative analysis method for monitoring biogenic volatile organic compounds released from leaves of *Pelargonium hortorum* in situ // *Anal Bioanal Chem.* 2004. Vol. 380, № 7–8. P. 950–957.
17. Pawliszyn J. *Handbook of solid phase microextraction*. Amsterdam Boston Paris: Elsevier e-book, 2011.
18. Baker B., Sinnott M. Analysis of sesquiterpene emissions by plants using solid phase microextraction // *Journal of Chromatography A.* 2009. Vol. 1216, № 48. P. 8442–8451.
19. Lord H., Pawliszyn J. Evolution of solid-phase microextraction technology // *Journal of Chromatography A.* 2000. Vol. 885, № 1–2. P. 153–193.
20. Sampling and sample preparation for field and laboratory: fundamentals and new directions in sample preparation. 1st edition / ed. Pawliszyn J. Amsterdam Boston: Elsevier Science, 2002. 1 p.
21. Попова Т. И. и др. История введения и успешность произрастания ели колючей и ее декоративных сортов в условиях таежной зоны // Материалы XV Международной научно-технической конференции. – УГЛТУ, 2024. – С. 243–249.
22. Uyanik A., Tinkili N. Preparing Accurate Standard Gas Mixtures of Volatile Substances at Low Concentration Levels // *Chem. Educator.* 1999. Vol. 4, № 4. P. 141–143.
23. Von Rudloff E. Seasonal variation of the terpenes of the leaves, buds, and twigs of blue spruce (*Picea pungens*) // *Can. J. Bot.* 1975. Vol. 53, № 24. P. 2978–2982.
24. Raber A.G. et al. Headspace GC-MS analysis of differences in intra- and interspecific Terpene profiles of *Picea pungens* Engelm. and *P. abies* (L.) Karst // *Phytochemistry.* 2021. Vol. 181. P. 112541.

Об авторах

Карасёв Кирилл Николаевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, kirill_kar123@mail.ru

Зиновьева Полина Геннадьевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, prostopolina0610@gmail.com

Васянин Александр Николаевич, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, avasyanin@psu.ru

Спирина Виктория Леонидовна, ассистент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, victoria45winter@mail.ru

About authors

Karasev Kirill N., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, kirill_kar123@mail.ru

Zinovieva Polina G., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, prostopolina0610@gmail.com

Vasyanin Alexander N., Associate Professor of the Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, avasyanin@psu.ru

Spirina Victoria L., Assistant of Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, victoria45winter@mail.ru

СОПОЛИМЕРЫ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ: СИНТЕЗ И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Кариев И.Р.¹, Горбунова М.Н.^{1,2} Батуева Т.Д.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия

Методом радикальной сополимеризации получены сополимеры тетрафторбората и хлорида диаллиламинотрис(диэтиламино)fosfonия с акрилонитрилом. Определены константы сополимеризации и установлены кинетические закономерности процесса полимеризации. Исследованы сорбционные свойства сополимеров по отношению к ионам редкоземельных металлов.

Ключевые слова: соль диаллиламинотрис(диэтиламино)fosfonия, сополимеры, сорбция.

COPOLYMERS BASED ON PHOSPHONIUM SALTS: SYNTHESIS and SORPTION ABILITY

Kariev I.R.¹, Gorbunova M.N.^{1,2} Batueva T.D.²

¹Perm State University, Perm, Russia

²ITCh UrB RAS, Perm, Russia

Copolymers of diallylaminotris(diethylamino)phosphonium tetrafluoroborate and chloride with acrylonitrile were obtained by the method of radical copolymerization. The relative reactivities were determined and the kinetic regularities of the polymerization were studied. The sorption properties of the copolymers with respect to rare-earth metal ions were studied.

Keywords: diallylaminotris(diethylamino)phosphonium salt, copolymers, sorption.

Значимость редкоземельных металлов (РЗМ) непрерывно растет в связи с их применением во многих современных технологиях. Существующие технологии переработки РЗМ используют методы, основанные как на реакциях осаждения [1], так и на реакциях комплексообразования с органическими реагентами, такие как экстракция и сорбция [2,3]. Учитывая постоянную потребность в металлах высокой чистоты для исследовательских и производственных целей, необходимо получить новые доступные реагенты, способные извлекать ионы редкоземельных металлов [4, 5].

Интерес к полимерным производным фосфора существенно возрос в связи с успешным развитием синтеза и использования фосфорсодержащих сорбентов, показавших свой широкий потенциал в качестве комплексообразователей [6, 7]. Соединения на основе фосфора нашли применение для извлечения, концентрирования и определения ионов металлов в водных растворах [8, 9]. В связи с вышесказанным, целью данной работы является синтез сополимеров диаллиламинотрис(диэтиламино)fosfonий тетрафторбората (ДААФ-BF₄) и хлорида (ДААФ-Cl) с акрилонитрилом (АН) и исследование их сорбционной активности по отношению к ионам редкоземельных металлов в различных средах.

Исследования реакций радикальной полимеризации солей диаллиламинофосфония показали, что соли не гомополимеризуются по радикальному механизму в присутствии ДАК при 60-90°C, но сополимеризуются с низкой скоростью с виниловыми мономерами [10]. Установлено, что полученные сополимеры солей диаллиламинофосфония с АН имеют статистическое распределение звеньев сомономеров в макромолекуле. Показано, что, как и ожидалось, соли диаллиламинофосфония менее активны по сравнению с АН, при этом сополимеры обогащены звеньями АН при всех соотношениях сомономеров в исходной смеси мономеров. ДААФ- BF_4 является более активным по сравнению с ДААФ-Сl (Табл.).

Таблица
Значения эффективных констант сополимеризации солей
диаллиламинофосфония (M_1) и АН (в массе, ДАК, 80°C)

M_1	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	r_1/r_2
ДААФ- BF_4	0.67±0.02	4.27±0.23	2.86	1.49	0.157
ДААФ-Сl	0.23±0.09	6.09±0.31	1.40	4.35	0.038

Кинетические исследования на начальных конверсиях (до 10%) показали, что порядки реакции по инициатору равны 0,75-0,8. Порядки реакции по мономеру составляют 2,1 и 1,9 для сополимеризации АН с ДААФ- BF_4 и ДААФ-Сl соответственно. Такие аномально высокие порядки реакции по мономеру и инициатору обусловлены высокими значениями константы роста цепи, которые имеют место под влиянием электростатических взаимодействий между ионогенными мономерами, а также высокой вязкостью системы даже при низких степенях превращения.

Исследование сополимеризации ДААФ с АН показало сильную зависимость скоростей реакции от соотношения мономеров. Увеличение доли диаллиламинофосфониевых солей в исходной смеси позволяет увеличить ее содержание в сополимере, но при этом скорости реакции снижаются (рис. 1). Показано, что скорость реакций сополимеризации АН с ДААФ- BF_4 выше, чем с ДААФ-Сl.

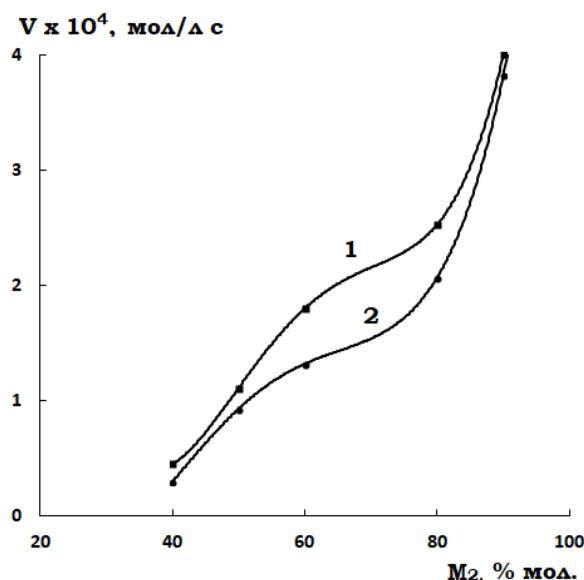


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации ДААФ- BF_4 (1) и ДААФ-Сl (2) с АН (M_2) в массе от состава исходной смеси мономеров. [ДАК] = 3 масс.%, Т = 80°C

Изучены кинетические закономерности процесса сорбции ионов Pr(III) и Sm(III) сополимерами ДААФ-BF₄-АН и ДААФ-Cl-АН. Показано, что максимальная степень заполнения поверхности ДААФ-BF₄-АН праеодимом достигается в течение 20 минут, самарием – в течение 10 часов. В случае ДААФ-Cl-АН сорбция Pr(III) протекает в течение 5 минут, Sm(III) – в течение 1 минуты (рисунок 2), а затем начинается процесс десорбции, при котором ионы металла возвращаются в раствор.

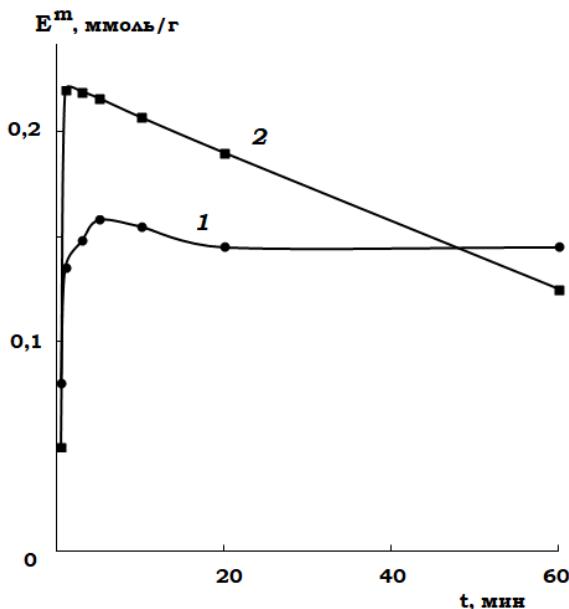


Рис. 2. Зависимость статической сорбционной емкости ионов Pr(III) (1) и Sm(III) (2) на ДААФ-Cl-АН от времени. $C_{\text{Ме}^{3+}} = 0,001$ моль·л⁻¹, $m_{\text{соп}} = 0,02$ г, $V = 10$ мл, pH 6,6–6,7

Таким образом, были получены сополимеры тетрафторбората и хлорида диаллиламинонтрис(диэтиламино)fosфония с акрилонитрилом, обладающие сорбционной активностью в отношении ионов редкоземельных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-23-00072). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Kaminsky Yu.D. Processing of rare-earth cularite concentrate // Journal Science, Technology and Education. – 2021. – V.4. – P. 9-16.
2. Yushina T.I., Petro I.M., Grishaev S.I., Cherny S.A. A review of rare-earth metal market and process technologies of rare-earth raw materials // Mining Informational and Analytical Bulletin. – 2015. – S1.
3. Saikina O.Yu., Yurasova O.V. Sorption recovery of rare-earth metals in processing of phosphogypsum // International Research Journal. – 2016. – V. 7. – P. 107-111. [doi: 10.18454/IRJ.2016.49.186]
4. Korovin V., Shestak Yu., Pogorelov Yu., Cortina J.-L. Solid Polymeric Extractants (TVEX): Synthesis, Extraction Characterization and Application for Metal Extraction Processes. Solvent

- Extraction and Liquid Membranes. Fundamentals and Applications in New Materials. Boca Raton: CRC Press, 2008. – P. 261–301.
5. Batueva T.D., Gorbunova M.N. Nitrogen-containing multifunctional copolymers as reagents to sorb rare-earth metals // Separation Science and Technology. – 2023. – V. 1. – P. 1-12. [doi:10.1080/01496395.2022.2099420]
 6. Abderrahim O., Ferrah N., Didi M.A., Villemin D. A new sorbent for europium nitrate extraction: phosphonic acid grafted on polystyrene resin // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2011. – V. 290. – P. 267-275. [doi:10.1007/s10967-011-1243-3]
 7. Zhu X., Alexandratos S.D. Development of a new ion-exchange/coordinating phosphate ligand for the sorption of U(VI) and trivalent ions from phosphoric acid solutions // Chemical Engineering Science. – 2015. – V. 127. – P. 126-132. [doi:10.1016/j.ces.2015.01.027]
 8. Alosmanov R.M. Adsorption of arszenazo III dye by phosphorus-containing polymer sorbent // J. Serb. Chem. Soc. – 2016. – V. 81. – P. 907–921. [doi:10.2298/JSC151008042A]
 9. Naini N., Sid Kalal H., Almasian M.R., Niknafs D., Taghiof M., Hoveidi H. Phosphine-functionalized Fe₃O₄/SiO₂/composites as efficient magnetic nanoadsorbents for the removal of palladium ions from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies // Mater. Chem. Phys. – 2022. – V. 287. – P. 126242. [doi:10.1016/j.matchemphys.2022.126242]
 10. Vorob'eva A.I., Gorbunova M.N., Sataeva F.A., Muslukhov R.R., Kolesov S.V., Tolstikov A.G., Monakov Yu.B. Diallylamidophosphonium Salts in Radical Polymerization Reactions // Rus. J. Appl. Chem. – 2008. – V. 81. – P. 840-844. [doi:10.1134/S1070427208050224]

Об авторах

Карiev Инсаф Ринатович, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, insafkariev8@gmail.com

Горбунова Марина Николаевна, доктор химических наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15; старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, 614013, Россия, Пермь, ул. Королева, 3, mngorb@yandex.ru

Батуева Татьяна Дмитриевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, 614013, Россия, Пермь, ул. Королева, 3, tdbatueva@mail.ru

About the authors

Kariev Insaf R., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, insafkariev8@gmail.com

Gorbunova Marina N., Doctor of chemical sciences, professor, Perm State University, 614068, Bukireva st., 15; Senior researcher, ITCh UrB RAS, 614013, Russia, Perm, Koroleva, 3, mngorb@yandex.ru

Batueva Tatyana D., Candidate of chemical sciences, Senior researcher, ITCh UrB RAS, 614013, Russia, Perm, Koroleva, 3, tdbatueva@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ АНИОНОГЕННЫМИ ПАВ

Кетова С.В., Денисова С.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучено осаждение ионов Dy^{3+} АПАВ алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б при различных концентрациях, соотношениях компонентов и времени перемешивания. Рассмотрена зависимость степени осаждения диспрозия от pH. Осадок Dy^{3+} с алкилбензолсульфокислотой (АБСК) выделен препаративно. Термогравиметрическим и химическим методами анализа установлен состав соединения. В зависимости от pH и соотношения компонентов изучены закономерности флотационного извлечения ионов Dy^{3+} алкилбензолсульфокислотой и оксифосом Б. Найдены оптимальные условия проведения флотации.

Ключевые слова: диспрозий, редкоземельные элементы, алкилбензолсульфокислота, оксифос Б, осаждение, флотация.

STUDY OF FLOTATION EXTRACTION OF DYSPROSIUM IONS BY ANIONIC SURFACTANTS

Ketova S.V., Denisova S.A.

Perm State University, Perm, Russia

The deposition of Dy^{3+} ions by alkylbenzenesulfonic acid and oxyphos B at various concentrations and ratios of components and mixing time has been studied. The dependence of the degree of precipitation of dysprosium on pH is considered. Dy^{3+} precipitate with alkylbenzenesulfonic acid (ABSA) was isolated preparatively. Thermogravimetric and chemical analysis methods have established the composition of the compound. Depending on the pH and the ratio of the components, the patterns of flotation extraction of Dy^{3+} ions with alkylbenzenesulfonic acid and oxyphos B. Optimal flotation conditions were found.

Keywords: dysprosium, rare earth elements, alkylbenzenesulfonic acid, oxyphos B, precipitation, flotation.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения обладают целым рядом уникальных свойств, благодаря которым РЗЭ получили широкое применение в различных областях промышленности [1]. Несмотря на то, что они присутствуют во многих минералах, их средняя концентрация в земной коре является низкой, а количество месторождений ограничено. В связи с необходимостью покрытия потребностей отраслей народного хозяйства следует сделать упор на попутное извлечение РЗЭ из перерабатываемых многокомпонентных руд и бедного техногенного сырья. Инновационным способом извлечения РЗЭ из низкоконцентрированного сырья и промышленных продуктов его переработки является ионная флотация [2].

В качестве реагентов для флотации РЗЭ чаще всего выбирают анионные ПАВ, которые способны образовывать малорастворимые комплексы с металлом и стабилизировать гетерогенную систему для удаления образующегося пенного продукта из раствора [3-4]. В целях исследования закономерностей осаждения и возможности флотационного извлечения РЗЭ анионогенными ПАВ – алкилбензолсульфокислотой (АБСК) и оксифосом Б, представляло интерес изучить условия осаждения и флотационного извлечения диспрозия.

Для определения остаточного содержания Dy^{3+} с арсеназо III использовали спектрофотометрический метод анализа [5].

В ходе эксперимента обнаружено, что в отсутствии кислот и щелочей при взаимодействии ионов диспрозия с алкилбензолсульфокислотой образуются белые аморфные осадки. Степень осаждения ионов диспрозия достигает максимального значения (90%) при соотношении $Dy:ABSK = 1:3$ из растворов нитрата диспрозия с концентрацией $Dy^{3+} 8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В более разбавленных растворах повышается растворимость осадков, что снижает степень его осаждения. После осаждения ионов диспрозия алкилбензолсульфокислотой при различных концентрациях и соотношениях компонентов $pH_{\text{равн}}$ фильтрата находится в интервале от 1,76 до 3,22. Для максимального осаждения диспрозия достаточно 3 мин перемешивания.

Таблица 1

**Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Dy (III)
от мольных соотношений Dy:АБСК ($\tau = 3$ мин)**

Dy : АБСК	Концентрация растворов $Dy(NO_3)_3$, моль/л			
	$8,0 \cdot 10^{-3}$		$8,0 \cdot 10^{-4}$	
	$pH_{\text{равн}}$	S, %	$pH_{\text{равн}}$	S, %
1:1	2,16	19,63	3,22	29,58
1:2	1,86	60,10	2,89	56,45
1:3	1,67	90,37	2,68	81,89
1:3,5	1,76	сuspензия	2,55	сuspензия

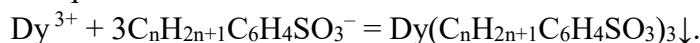
Осадок Dy^{3+} с АБСК в соотношении $Dy:ABSK=1:3$ выделен препаративно, его состав подтвержден методами термогравиметрии и химического анализа. Установлено, что при отсутствии щелочи осадок представляет собой простую соль $Dy(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав осадка диспрозия (III) с АБСК ($Dy^{3+}:ABSK=1:3$)

Метод	Dy
Теоретический расчет	14,48
Титриметрический	13,26
Спектрофотометрический	13,76
Термогравиметрический	13,75

Предполагаемое уравнение реакции осаждения ионов диспрозия с АБСК можно представить следующим образом:



После установления состава было рассчитано значение условного произведения растворимости для осадка $Dy(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$, которое составило $3,17 \cdot 10^{-13}$.

Изучено влияние щелочи на степень осаждения осадков диспрозия с АБСК. Как видно из табл. 3, при достижении значения pH 6 степень осаждения достигает максимального значения – 97,21%. В этих условиях диспрозий выделяется в виде гидроксоединений различного состава. При более высоких значениях pH (выше 8,5) осаждается гидроксид диспрозия. При изменении pH внешний вид осадка меняется. При отсутствии в системе щелочи выделяется мылообразный осадок, в щелочной среде осадок имеет аморфную рыхлую структуру.

Таблица 2

**Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Dy (III) с АБСК от значения pH
($C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; Dy:АБСК=1:3)**

pH	1,67	1,80	2,01	2,16	2,94	4,35	6,22	6,70	11,02	11,74
S, %	90,37	90,57	90,29	90,10	91,16	93,43	97,21	81,68	89,53	94,50

Предварительными исследованиями обнаружено, что смешивание растворов диспрозия с другим АПАВ – оксифосом Б также приводит к образованию белых аморфных осадков. Изучение зависимости степени осаждения Dy^{3+} раствором оксифоса Б от соотношения компонентов (табл. 4) показало, что максимальное осаждение его наблюдается при трехкратном избытке АПАВ, pH_{равн} при этом составляет 3,43. Максимальная степень осаждения не превышает 50 %, что значительно ниже, чем при использовании АБСК. Установлено, что для осаждения диспрозия достаточно 3 минут перемешивания.

Таблица 3

**Зависимость степени осаждения (S, %) ионов Dy (III)
от мольных соотношений Dy : оксифос Б ($\tau = 3$ мин; $C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л)**

Dy:оксифос Б	pH	S, %
1:1	3,86	5,74
1:2	3,61	34,74
1:3	3,43	49,32

Изучена возможность осаждения ионов диспрозия с оксифосом Б в присутствии растворов щелочи и аммиака. Исследования показали, что при повышении pH степень осаждения диспрозия оксифосом Б возрастает. Это можно объяснить тем, что при pH около 6 осаждаются слаборастворимые гидроксоединения, а при pH выше 11 осаждение становится количественным за счет выделения гидроксидов. Полученные данные представлены в таблице 5.

Таблица 4

**Зависимость степени осаждения ионов Dy (III) оксифосом Б от pH
(Dy:оксифос Б=1:3; $C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\tau = 3$ мин)**

NaOH		$NH_3 \cdot H_2O$	
pH	S, %	pH	S, %
3,43	49,32	3,43	49,32
5,74	63,90	4,01	49,47
6,60	84,06	5,55	58,62
8,54	89,80	5,93	76,92
11,57	99,26	7,90	94,39
11,82	99,21	8,75	93,31

Испытания по ионной флотации ионов диспрозия АПАВ проводили на механической флотомашине ФМЛ 0,3. Во флотационную ячейку вносили 200,0 мл $8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора Dy^{3+} , вводили рассчитанное количество раствора АБСК или оксифоса Б, выдерживали в течение 3 мин для созревания осадка, пропускали пузырьки воздуха и собирали пену, содержащую сублат. По окончании флотации в камерном продукте определяли $pH_{равн}$ на иономере Мультитест-101 и остаточное содержание иона диспрозия (III).

Исследования (табл. 6) показали, что максимальная степень флотационного извлечения диспрозия с АБСК достигается при мольных соотношениях компонентов 1:3 и при пропускании воздуха через систему в течение 5 минут и составляет 85,97%.

Таблица 5

Зависимость степени флотационного извлечения (R, %) ионов Dy (III) с АБСК от мольных соотношений Dy:АБСК ($\tau = 5$ мин, $C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Dy:АБСК	1:1	1:2	1:3
R, %	24,73	53,62	85,97
pH	3,48	3,10	2,95

Изучение влияния pH на степень флотационного извлечения диспрозия показало, что введение серной кислоты приводит к увеличению растворимости алкилбензолсульфонатов диспрозия, снижая его флотацию до 48-49 % при pH 1,74-1,90. При добавлении в систему щелочи флотация на 85 % происходит в интервале pH от 2,95 до 3,05. Затем наблюдается некоторое снижение извлечения диспрозия в связи с процессом перехода алкилбензолсульфонатов в гидроксосоли, и при pH около 6 вновь происходит подъем извлечения за счет флотации образовавшихся гидроксосолей. При pH около 8 в камерном продукте преобладают гидроксиды диспрозия, и флотация резко падает (рис. 1).

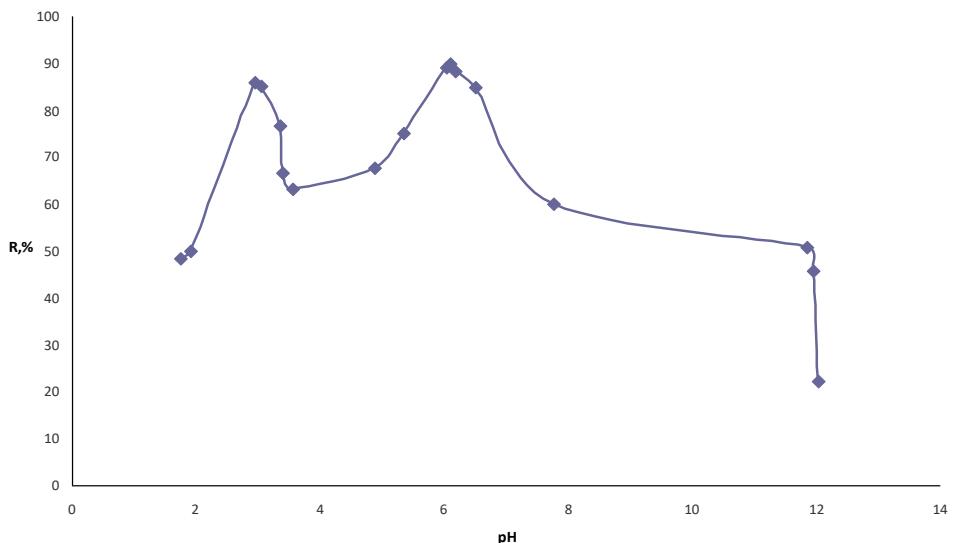


Рис. 1. Зависимость степени флотационного извлечения (R, %) ионов Dy (III) с АБСК от pH ($\tau = 5$ мин, $C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Dy:АБСК= 1:3)

Испытания по ионной флотации с оксифосом Б проводили аналогично с флотацией раствором АБСК. Из таблицы 7 видно, что максимальное извлечение диспрозия так же, как и осаждение, наблюдается при трехкратном избытке оксифоса Б и составляет 57,45% при $pH_{равн} = 4,43$.

Таблица 6

Зависимость степени флотационного извлечения (R, %) ионов Dy (III) с оксифосом Б от мольных соотношений Dy:оксифос Б ($\tau = 3$ мин; $C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Dy:оксифос Б	pH	R, %
1:1	4,75	26,67
1:2	4,43	35,03
1:3	4,43	57,45

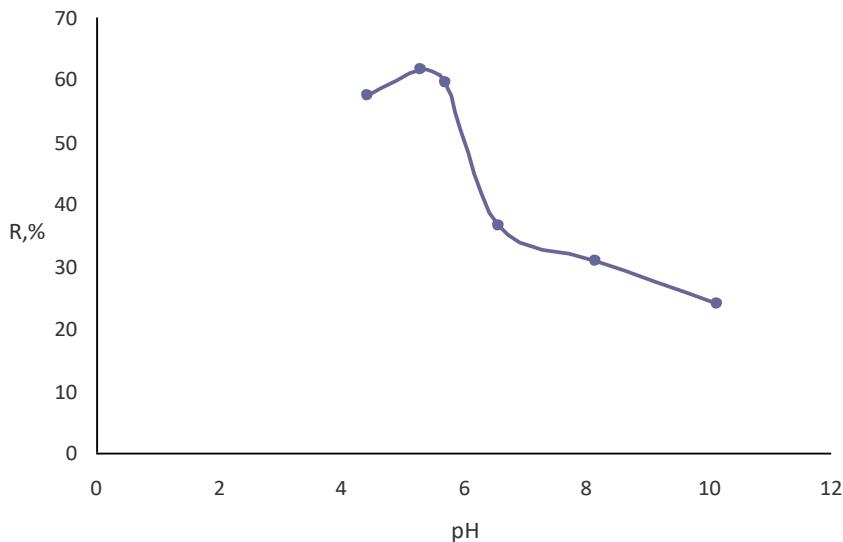


Рис. 2. Зависимость степени флотационного извлечения (R, %) ионов Dy (III) с оксифосом Б от pH ($\tau = 3$ мин, $C_{Dy}=8,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Dy:АБСК= 1:3)

Изучение влияния pH на флотацию диспрозия показало, что максимальная степень его извлечения оксифосом Б составляет 57-61% и наблюдается в интервале pH 4,43-5,72. В области pH выше 6 происходит падение извлечения. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Заключение

Исследования показали, что максимальная степень флотационного извлечения диспрозия с АПАВ достигается при мольных соотношениях компонентов Dy:АПАВ=1:3.

Найдены оптимальные условия для ионной флотации диспрозия с АБСК ($R=90,01\%$): pH=6,10; $\tau_{\text{фл}}=5$ мин; Dy:АБСК=1:3.

Максимальная степень извлечения диспрозия с оксифосом Б ($R=61,51\%$) наблюдается при следующих условиях: pH=5,30; $\tau_{\text{фл}}=3$ мин; Dy:оксифос Б=1:3.

Из двух исследованных АПАВ для флотации диспрозия наиболее перспективным реагентом является АБСК.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Вершкова Ю.А. Извлечение редкоземельных элементов методом ионной флотации при азотнокислой переработке апатита. Автореферат дис. на соиск. уч. ст. к.т.н. 2000. Апатиты. С.28.

2. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Ионная флотация – перспективный способ переработки редкometалльного сырья. //Журнал естественных и математических наук в современном мире. 2013г. №8. С.134-138.
3. Заболотных С.А., Денисова С.А. Спектрофотометрическое определение лантана (III) с арсеназо III в присутствии алкилбензолсульфокислоты. // Вестник Пермского ун-та. Серия «Химия». 2020. Т.10, вып.3. С. 268-276.
4. Заболотных С.А., Денисова С.А., Кочнева Я.К., Райзер А.Е. Осаждение и флотационное концентрирование ионов неодима, эрбия и тулия алкилбензолсульфокислотой. // ЖАХ. 2024. Т.79, №5, С. 1-9.
5. Лобачева О.Л., Берлинский И.В., Мкртчян А.А., Мисник А.В. Ионная флотация Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 4-6(46). С. 149-152.

Об авторах

Кетова Светлана Викторовна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, godareyou@yandex.ru

Денисова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, sw.denisova@yandex.ru

About the authors

Ketova Svetlana V., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, godareyou@yandex.ru

Denisova Svetlana A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, sw.denisova@yandex.ru

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ЭНАНТИОМЕРОВ ЛЕЙЦИЛ-ЛЕЙЦИНА НА ХИРАЛЬНОМ СОРБЕНТЕ ZWIX β -ALANINE-QN

Кононенко К.А., Васягин А.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучены изотермы адсорбции Ленгмюра и би-Ленгмюра D,D- и L,L-энантиомеров дипептида лейцил-лейцина в 40% и 60% растворах метанола на неподвижной фазе ZWIX с привитым хиальным селектором CH146 (β -alanine-QN) с помощью обратного метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: хиальная ВЭЖХ, лейцин-лейцин, изотермы адсорбции.

ADSORBATION RESULTS OF ENANTIOMERS OF LEUCIL-LEUCINE ON THE CHIRAL SORBENT ZWIX β -ALANINE-QN

Kononenko K.A., Vasyanin A.N.

Perm State University, Perm, Russia

Lengmuir and bi-Lengmuir adsorption isotherms of D,D- and L,L- enantiomers of leucile-leucine dipeptide in 40% and 60% methanol solutions determined on ZWIX stationary phase with grafted chiral selector CH146 (β -alanine-QN) by reverse-phase high-performance liquid chromatography were studied.

Keywords chiral HPLC, leucile-leucine, adsorption isotherms.

Высокоэффективная жидкостная хроматография на хиальных сорбентах ZWIX является одним из наиболее востребованных методов промышленного разделения энантиомеров. Знание изотерм адсорбции и механизмов взаимодействия энантиомеров с хиальным сорбентом необходимо для успешной оптимизация процессов разделения, поэтому их изучение является актуальной задачей [1].

Цвиттерионный селектор ZWIX (zwitterionic chiral stationary phases) — один из относительного новых сорбентов хиального типа. Анионообменный фрагмент (WAX) — хинин (хинидин), присоединенный к силикагелю через сульфидный мостик, связывается с протонированной аминогруппой (NH_3^+) дипептида, а катионообменный фрагмент (WCX) — β -аланин (β -аминопропионовая кислота), присоединенный к 9R-позиции хинина через карбаматную связь, связывается с депротонированной карбоксильной группой (COO^-) дипептида (рис. 1). При этом для цвиттерионных анализаторов (пептидов) обеспечивается двойное ионное взаимодействие с хиальным распознаванием и разделением энантиомеров (D,D и L,L) [2]. Наиболее информативным методом изучения изотерм адсорбции является фронтальная хроматография [3]. С её помощью можно получить изотермы адсорбции вплоть до насыщенных растворов разделяемых компонентов, однако метод предполагает расход больших объёмов растворов (сотни миллилитров) разделяемых веществ.

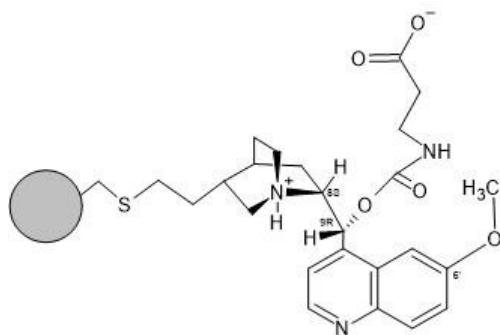


Рис. 1. Строение хиального селектора сорбента ZWIX, использованного в работе

В последние годы получили развитие методы получения изотерм адсорбции, основанные на численном моделировании хроматографического процесса элюирования сравнительно небольших объёмов растворов разделяемых веществ с целью подбора параметров изотермы адсорбции (обратная задача хроматографии) [4-6]. Моделирование хроматографического процесса требует решения системы нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка. Одним из удобных инструментов для этой цели является программа CADET (Chromatography Analysis and Design Toolkit) [7].

Описание эксперимента

Изотермы адсорбции определены на неподвижной фазе с привитым хиальным селектором CH146 (β -alanine-QN, размеры колонки 150 мм \times 4 мм, размер частиц 5 мкм). Экспериментальные результаты получены на ВЭЖХ Agilent 1260 Infinity с 4-канальным градиентным насосом и диодно-матричным детектором. Ввод пробы (50 мкл) производили с помощью системы автоматического ввода. Температуру колонки поддерживали и контролировали ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) с помощью термостата хроматографа. Точность поддержания объёмной скорости подвижной фазы контролировали по времени заполнения 25-мл мерной колбы 2 класса точности (± 0.08 мл). Расхождение составило не более 0.1%. Подвижную фазу (40 и 60% растворы метанола) готовили с помощью градиентного насоса смешением из чистых метанола (RS For HPLC PLUS Gradient grade, Carlo Erba, Франция) и дейонизованной воды, подготовленной с помощью системы Millipore Synergy (Millipore, Франция). Точность концентрации метанола в приготовленных смесях контролировали измерением плотности элюата на плотномере Mettler Toledo DM40. Расхождение объёмной доли метанола в приготовленных растворах не превышало 0.5% от номинального значения. Растворы L,L- и D,D-лейцина (Bachem, Швейцария) готовили по точной навеске растворением в подвижной фазе требуемого состава. Мёртвый объём колонки определяли по времени выхода пика 1,3,5-три-*трем*-бутил бензола (Sigma-Aldrich, США) в метаноле. Где это требуется, в расчётах учитывали поправку на неколоночный объём (71 мкл), определённый по времени задержки выхода пика 1,3,5-три-*трем*-бутил бензола после подключения системы ввода напрямую к детектору. Детектирование энантиомеров лейцин-лейцина производили на длине волны 240 нм. Все хроматограммы записывали дважды.

Расчёт изотерм адсорбции

Изотермы адсорбции рассчитывали обратным методом. С этой целью производили моделирование хроматографического процесса в рамках равновесно-дисперсионной модели [1] в программе CADET [7]. Программа численно решает систему уравнений массового баланса и эффективного массопереноса для выбранной адсорбционной модели:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{kin}(q^* - q),$$

в котором D_L отвечает за вклад всех механизмов, вызывающих размывание хроматографической зоны, ε — доля подвижной фазы в объёме колонки (общая пористость), определённая через мёртвый объём колонки, u — линейная скорость подвижной фазы в колонке, параметр k_{kin} учитывает все вклады в сопротивление массопереносу. Начальные условия соответствовали прямоугольному импульсу концентрации вещества. Полученную модельную хроматограмму сравнивали с экспериментальной и подбирали параметры изотермы адсорбции так, чтобы минимизировать нормализованную сумму квадратичных отклонений концентрационного профиля расчётной и экспериментальной хроматограмм. Для оптимизации использовали унифицированный эволюционный оптимизационный алгоритм U-NSGA-III (Unified Non-dominated Sorting Genetic Algorithm III) [8], реализованный в CADET-Process[9].

Экспериментальная часть

Градуировка детектора

Сигнал детектора в случае высоких концентраций дипептида не линеен. Пересчёт сигнала детектора (h , мAU) в единицы концентрации вещества (C , мМ) производили методом [10] с помощью нелинейной функции вида:

$$c(h) = k_0 h + k_1 k_0 \lg \frac{\sinh(k_2 h)}{k_2 h + (k_2 h)^2}.$$

Параметры k_0 , k_1 и k_2 найдены минимизацией квадрата разности между введённой q и расчётной \hat{q} массами вещества симплекс-методом Неддера-Мида, реализованного в программе CADET-Process [9]:

$$SE = (q - \hat{q})^2 = \left(q - \int_{V_1}^{V_2} c(h) dV \right)^2 = \left(V_{inj} c_{inj} - F \int_{t_1}^{t_2} c(h) dt \right)^2,$$

где $q = c_{inj} V_{inj}$ — количество вещества, введённого в колонку с пробой объёмом V_{inj} (л) из раствора с концентрацией вещества c_{inj} (мМ), t_1 и t_2 — время начала и конца выхода пика на хроматограмме. Типичная градуировочная кривая показана на рис. 2.

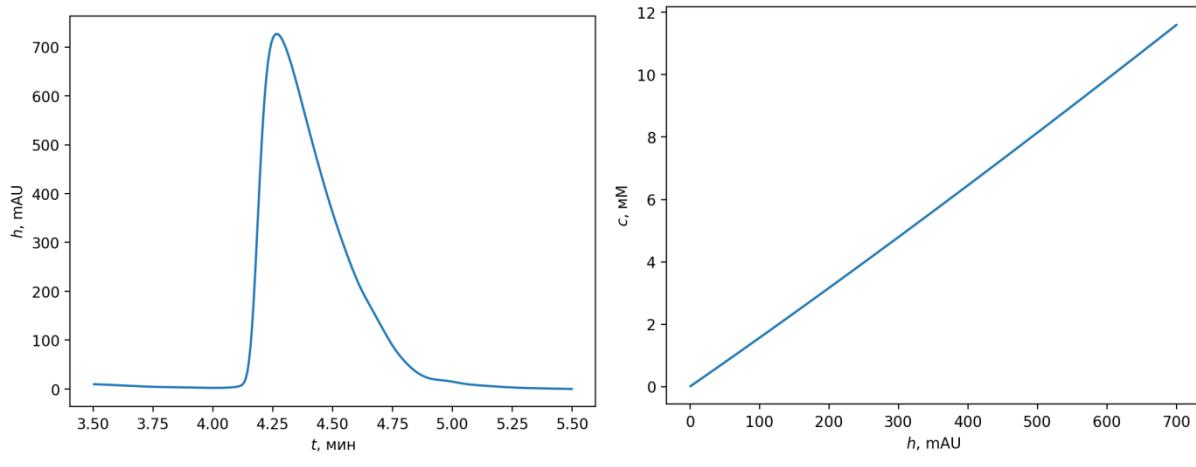


Рис. 2. Хроматографический пик D-лейцил-D-лейцина (подвижная фаза — 60% MeOH, 25°C, 0.5 мл/мин, объём пробы 50 мкл, концентрация — 10 мг/мл (40.1 мМ)) (а) и рассчитанная по хроматограмме градуировочная зависимость (б)

Концентрации энантиомеров, использованные в эксперименте (5 и 10 г/л), близки к концентрации насыщенных растворов. Как видно из графиков, размывание пика дополнительно существенно снижает концентрацию вещества: в максимуме пика не превышает 17–20% от введённой.

Расчёт изотерм адсорбции. В предварительно проведенном эксперименте установлено, что максимальное разделение D,D- и LL- энантиомеров лейцил-лейцина достигается при их элюировании подвижной фазой, содержащей более 50% метанола в воде. В растворах с более низким содержанием метанола разделение быстро падает до 0. Однако растворимость дипептида сильно в растворах метанола с концентрацией более 80% очень мала. В связи с этим изотермы адсорбции рассчитаны только для водно-метанольных смесей с 40 и 60% метанола.

Изотермы Ленгмюра. Изотерма Ленгмюра является простейшей из изотерм, описывающих адсорбцию (q) вещества на однородной поверхности с фиксированным числом активных центров на ней. Изотерма описывается уравнением

$$q = \frac{q^*bc}{1 + bc},$$

где q^* — предельная адсорбция вещества (ммоль/л), b — константа равновесия (л/ммоль).

Определение параметров изотермы адсорбции Ленгмюра производили одновременно с оптимизацией значения коэффициента диффузии D_L .

Таблица 1

Рассчитанные значения параметров изотермы адсорбции Ленгмюра и кажущийся коэффициент диффузии энантиомеров в подвижной фазе

Изомер	40% MeOH				60% MeOH			
	c , г/л	b , л/ммоль	q^* , ммоль/л	$D_L \times 10^8$, м ² /с	c , г/л	b , л/ммоль	q^* , ммоль/л	$D_L \times 10^8$, м ² /с
LL-	5.05	0.0261	117.7	4.77	5.01	0.0233	111.7	4.39
	10.06	0.0287	117.5	4.80	9.96	0.0188	141.1	4.35
DD-	5.01	0.0228	110.5	4.09	5.02	0.0192	102.7	3.63
	9.96	0.0146	172.9	4.31	10.02	0.0131	150.1	3.64

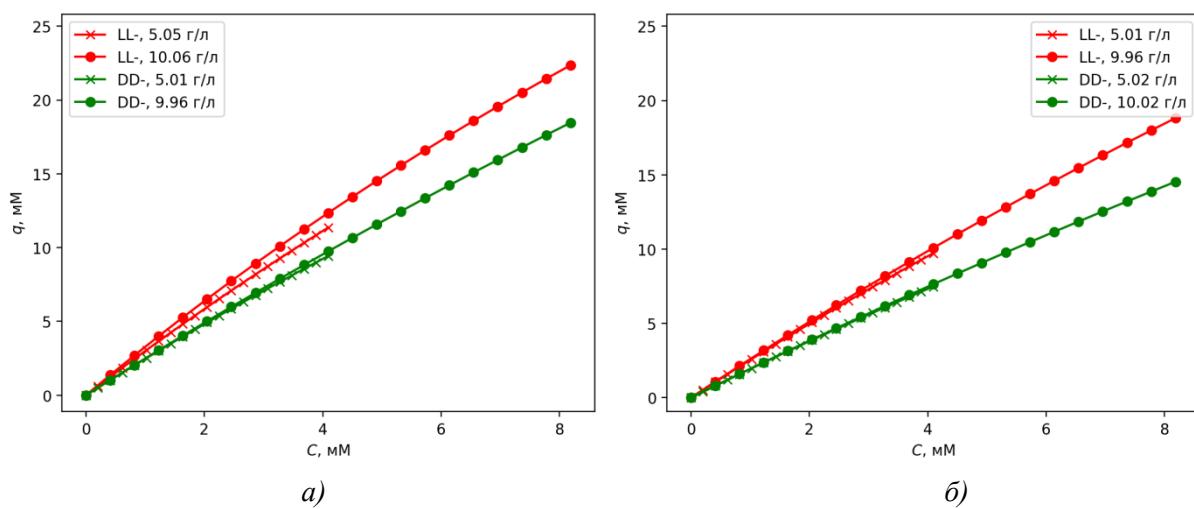


Рис. 3. Рассчитанные изотермы адсорбции Ленгмюра энантиомеров лейцил-лейцина в 40% MeOH (а) и 60% MeOH (б)

Как видно из таблицы, расчёт параметров изотермы адсорбции при низких концентрациях вещества существенно занижает величины сорбционной ёмкости. Кривые изотерм адсорбции далеки от насыщения даже при максимальной концентрации энантиомеров в растворах.

Механизмы адсорбции на нескольких адсорбционных центрах

Поверхность сорбента колонки с привитыми хиральными селекторами в действительности неоднородна. Удерживание сорбатов на такой поверхности протекает по смешанному механизму, включающему неселективные гидрофобные взаимодействия и селективные взаимодействия с хиральными селекторами на нескольких адсорбционных центрах. Хиральный селектор ZWIX изучаемой колонки содержит цвиттер-ионный центр, состояние которого зависит pH элюента: в сильнокислых растворах при $pH < pK_a$ β -аланина его карбоксильная группа протонирована, в нейтральных — хиральный центр находится в цвиттер-ионной форме и при отсутствии стерических затруднений способен взаимодействовать с разделяемыми энантиомерами, которые в нейтральных растворах также находятся в цвиттер-ионной форме. Различие пространственной конфигурации энантиомеров приводит к различию в доступности хирального центра для взаимодействия с ними.

Предположим, что поверхность сорбента содержит 2 типа активных центров, один из которых (ns) неселективен к разделяемым энантиомерам, второй (s) — наоборот, более селективен к одному из них. Ёмкость обоих центров по отношению к разделяемым энантиомерам одинакова ($q_{ns,DD}^* = q_{ns,LL}^* = q_{ns}^*$ и $q_{s,DD}^* = q_{s,LL}^* = q_s^*$), различие в селективности второго центра к энантиомерам объясняется лишь различием констант равновесия: $b_{ns,DD} = b_{ns,LL} = b_{ns}$, но $b_{s,DD} < b_{s,LL}$ (поскольку L,L-энантиomer лейцил-лейцина удерживается колонкой сильнее). Адсорбцию энантиомеров D,D- и L,L- на этих центрах в рамках модели би-Ленгмюра можно описать следующими уравнениями:

$$q_{DD} = \frac{q_{ns}^* b_{ns} c_{DD}}{1 + b_{ns} c_{DD} + b_{ns} c_{LL}} + \frac{q_s^* b_{s,DD} c_{DD}}{1 + b_{s,DD} c_{DD} + b_{s,LL} c_{LL}},$$

$$q_{LL} = \frac{q_{ns}^* b_{ns} c_{LL}}{1 + b_{ns} c_{DD} + b_{ns} c_{LL}} + \frac{q_s^* b_{s,LL} c_{LL}}{1 + b_{s,DD} c_{DD} + b_{s,LL} c_{LL}}.$$

Для нахождения значений параметров изотермы адсорбции в процедуре оптимизации использовали по 3 хроматограммы: растворов чистых энантиомеров D,D- и L,L- и модельной смеси D,D- и L,L-, взятых в равных концентрациях (по 5 г/л) (трёхкритериальная оптимизация). Оптимальные значения параметров многоцентровой изотермы адсорбции при этом располагаются на трёхмерной поверхности Парето-фронта, построенного в пространстве значений NRMSE для каждой из трёх экспериментальных хроматограмм. На рис. 4. приведены расчётные и экспериментальные хроматограммы отдельных энантиомеров и их смесей. В таблице 2 приведены значения параметров двухцентровой изотермы адсорбции Ленгмюра, отвечающие минимуму суммы значений NRSME точек Парето-фронта. Сами изотермы адсорбции показаны на рис. 5.

Таблица 2
Рассчитанные значения параметров изотермы адсорбции би-Ленгмюра
энантиомеров D,D- и L,L- лейцин-лейцина

Элюент	b_{ns} , л/ммоль	$b_{s,LL}$, л/ммоль	$b_{s,DD}$, л/ммоль	q_{ns}^* , ммоль/л	q_s^* , ммоль/л
40% MeOH	0.0166	0.0513	$4.5 \cdot 10^{-6}$	147.0	11.6
60% MeOH	0.0120	0.0651	$4.8 \cdot 10^{-5}$	156.1	11.8

Как видно из рис. 4, двухцентровая изотерма би-Ленгмюра позволяет точно рассчитать хроматограммы чистых энантиомеров, и удовлетворительно — их смесь. В последнем случае конкурентная адсорбция несколько занижает адсорбцию каждого из энантиомеров. Для

точного описания разделения смеси, по-видимому, требуется более сложная модель адсорбции с большим числом активных центров.

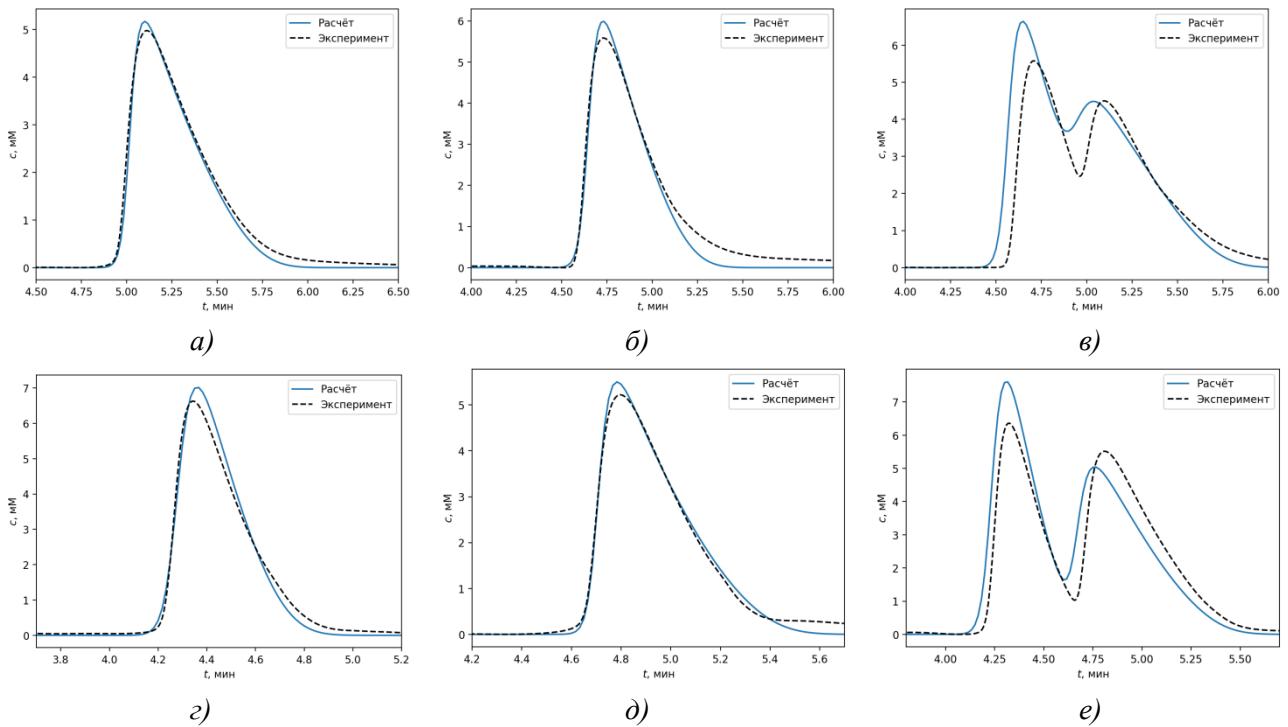


Рис. 4. Рассчитанные и экспериментальные хроматографические пики энантиомеров LL- (a, c) и DD- (b, d) лейцил-лейцина, их смесей (e, f) в 40% MeOH (a–c) и 60% MeOH (c–f)

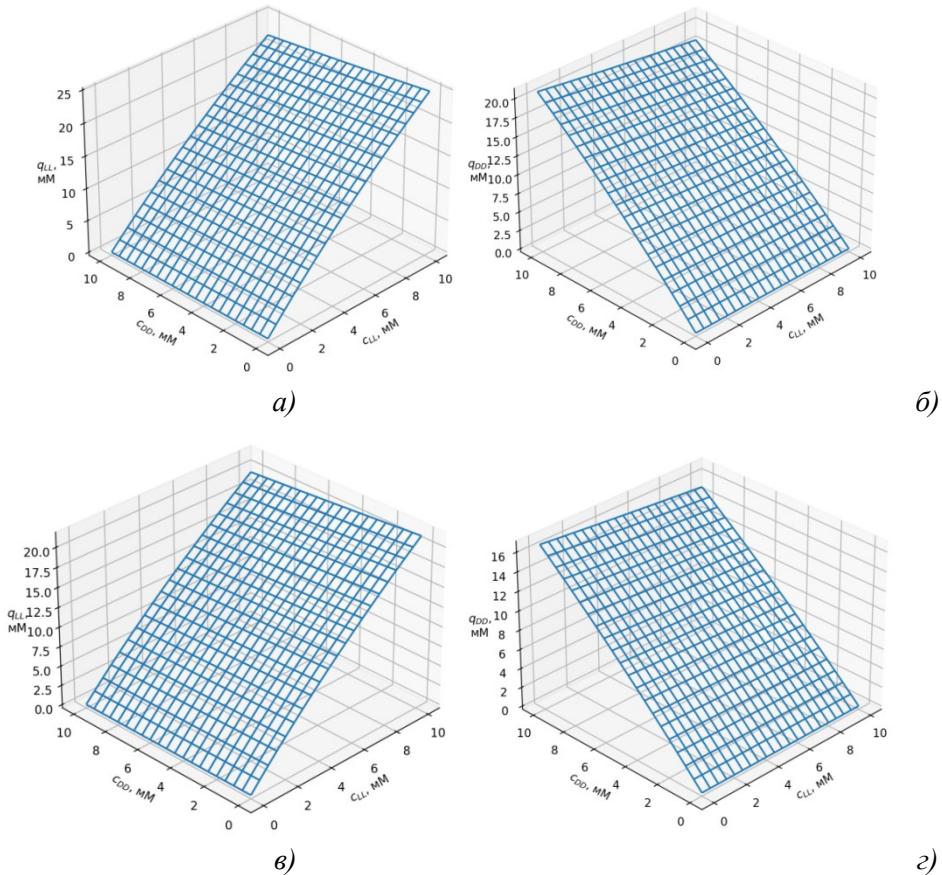


Рис. 5. Рассчитанные изотермы конкурентной адсорбции би-Ленгмюра энантиомеров LL- (a, c) и DD- (b, d) лейцил-лейцина в 40% (a, b) и 60% (c, d) метаноле

Изотермы конкурентной адсорбции энантиомеров представляют собой поверхности в трёхмерном пространстве $q_i = f(c_{LL}, c_{DD})$ (рис. 5). Ввиду небольшого диапазона доступных для изучения концентраций (до 6–7 мМ, 0.9–1 г/л) изотермы адсорбции далеки от выхода на предельные значения, поэтому поверхности характеризуются небольшой кривизной. Константы равновесия неселективных и селективных адсорбционных центров существенно отличаются по энергии и в первую очередь происходит заполнение селективных центров, ёмкость которых на порядок ниже неселективных. Константы равновесия селективных центров отличаются для энантиомеров на несколько порядков ($b_{s,LL} \gg b_{s,DD}$) и фактически эти центры удерживают только LL-энантиомер лейцил-лейцина ($b_{s,DD} \approx 0$). Неселективные центры, по-видимому, отвечают гидрофобным взаимодействиям энантиомеров с неподвижной фазой: при увеличении доли метанола в подвижной фазе адсорбция на них уменьшается. Адсорбция на селективных центрах, наоборот, с повышением доли метанола возрастает, однако ёмкость этих центров существенно ниже и в целом это приводит к меньшему удерживанию обоих энантиомеров в растворах с более высоким содержанием метанола.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Адсорбция энантиомеров на колонке с хиральной фазой ZWIX β -alanine-QN протекает по смешанному механизму и может быть удовлетворительно описана моделью адсорбции Ленгмюра с двумя адсорбционными центрами: неселективными к разделяемым энантиомерам, отвечающим преимущественно гидрофобным взаимодействиям и селективным, удерживающим практически исключительно LL-энантиомер лейцил-лейцина.
2. Повышение концентрации метанола в подвижной фазе уменьшает удерживание по гидрофобному механизму и увеличивает селективное удерживание. В целом первый эффект, в силу большей ёмкости неселективных центров, превалирует и удерживание с увеличением доли метанола в подвижной фазе уменьшается.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Guiochon G. Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography. 2nd ed. Chantilly: Elsevier Science & Technology, 2006. 990 p.
2. Christian V. Hoffmann, Reinhard Pell, Michael Lammerhofer, and Wolfgang Lindner Synergistic Effects on Enantioselectivity of Zwitterionic Chiral Stationary Phases for Separations of Chiral Acids, Bases, and Amino Acids by HPLC // Anal. Chem. - 2008. - №80. - C. 8780-8789.
3. Andreas Seidel-Morgenstern Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms // Elsevier Inc. - Magdeburg, Germany: Journal of Chromatography A, 2004. - C. 255-272.
4. Fabrice Gritti, Georges Guiochon Accuracy and precision of adsorption isotherm parameters measured by dynamic HPLC methods // Journal of Chromatography A. - 2004. - №1043. - C. 159-170.
5. T. Fornstedt, P. Forssen, J. Samuelsson Modeling of Preparative Liquid Chromatography // Elsevier Inc. - Sweden: Liquid Chromatography: Fundamentals and Instrumentation, 2013. - C. 407-423.

6. Attila Felinger, Georges Guiochon Rapid simulation of chromatographic band profiles on personal computers // Elsevier Science B.V. - Amsterdam: Journal of Chromatography A, 1994. - C. 511-515.
7. Leweke S., von Lieres E. Chromatography Analysis and Design Toolkit (CADET) // Computers & Chemical Engineering. 2018. Vol. 113. P. 274–294.
8. Seada H., Deb K. A Unified Evolutionary Optimization Procedure for Single, Multiple, and Many Objectives // IEEE Transactions on Evolutionary Computation. 2016. Vol. 20, № 3. P. 358–369.
9. Holmqvist A., Magnusson F., Nilsson B. Dynamic Multi-Objective Optimization of Batch Chromatographic Separation Processes // Computer Aided Chemical Engineering / ed. Gernaey K.V., Huusom J.K., Gani R. Elsevier, 2015. Vol. 37. P. 815–820.
10. Asnin L., Guiochon G. Calibration of detector responses using the shape and size of band profiles // Journal of Chromatography A. 2005. Vol. 1089, № 1–2. P. 101–104.

Об авторах

Кононенко Ксения Александровна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, kononenko_ksyu@inbox.ru

Васянин Александр Николаевич, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, AVasyanin@psu.ru

About the authors

Kononenko Ksenia A., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, kononenko_ksyu@inbox.ru

Vasyanin Alexander N., Cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, AVasyanin@psu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Конышева С.Д., Щербань М.Г.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Лигносульфонаты – побочные продукты целлюлозно-бумажного производства, получаемые при сульфатной варке древесины. Их применяют как пластификаторы в строительстве, связующие в брикетировании и стабилизаторы эмульсий. Однако нейтральная варка, альтернативная традиционным методам, усложняет переработку лигносульфонатов: из-за короткого времени реакции образуются жёсткие, трудноразделимые структуры, устойчивые к высушиванию. Это создаёт проблему утилизации – на 1 тонну древесины приходится до 300 кг отходов. Решение – модификация поверхности (гидрофобизация или гидрофилизация), но ключевым барьером остаётся подготовка однородных образцов для исследований. В работе предложен метод стандартизации образцов и оценка эффективности их модификации.

Ключевые слова: лигносульфонаты, смачиваемость, микроструктура, краевой угол.

INVESTIGATION OF THE SURFACE PROPERTIES OF TECHNICAL LIGNOSULFONATES

Konysheva S.D., Shcherban' M.G.

Perm State University, Perm, Russia

Lignosulfonates are by-products of pulp and paper production obtained by sulfate cooking of wood. They are used as plasticizers in construction, binders in briquetting and emulsion stabilizers. However, neutral cooking, an alternative to traditional methods, complicates the processing of lignosulfonates: due to the short reaction time, rigid, difficult-to-separate structures resistant to drying are formed. This creates a recycling problem – up to 300 kg of waste per 1 ton of wood. The solution is surface modification (hydrophobization or hydrophilization), but the key barrier remains the preparation of homogeneous samples for research. The paper proposes a method for standardizing samples and evaluating the effectiveness of their modification.

Keywords: lignosulfonates, wettability, microstructure, edge angle.

Введение

Лигносульфонаты представляют собой важный класс природных полимеров, образующихся в качестве побочного продукта при сульфатной варке древесины. Ежегодный мировой объем производства ЛСТ превышает 50 млн тонн [1], что делает актуальной задачу их рационального использования. В отличие от нативного лигнина, лигносульфонаты обладают хорошей растворимостью в воде благодаря наличию сульфогрупп в молекулярной структуре [2].

Химическая структура ЛСТ характеризуется наличием ароматических колец, гидроксильных, карбоксильных и сульфогрупп, что определяет их поверхностную активность и комплексообразующую способность [3]. Однако природная гидрофильность ЛСТ (краевой угол смачивания обычно менее 40°) существенно ограничивает возможности их применения в материалах, требующих водоотталкивающих свойств [4].

В последние годы наблюдается растущий интерес к исследованию поверхностных свойств ЛСТ в связи с перспективами их использования в качестве основы для создания экологически чистых материалов [5]. Особое значение приобретают исследования, направленные на изучение взаимосвязи между агрегатным состоянием ЛСТ, их микроструктурой и смачиваемостью.

Цель работы: комплексное исследование морфологических характеристик и поверхностных свойств технических лигносульфонатов производства ООО «Прикамский картон».

Материалы и методы

Объекты исследования

В работе изучены три типа образцов технических лигносульфонатов, полученных при сульфатной варке древесины на ООО «Прикамский картон»:

Образец 1: жидкий модифицированный ЛСТ (содержание сухого вещества 46%);

Образец 2: жидкий ЛСТ;

Образец 3: пастообразный ЛСТ.

Методика подготовки образцов

Образцы для исследования готовились следующим образом: на предметные стекла размером 25×75 мм наносили тонкий слой исследуемого материала, который высушивали в течение 24 часов при температуре 22±2°C и относительной влажности 50±5%.

Методы исследования

Оптическая микроскопия

Исследование морфологии поверхности проводили на оптическом микроскопе OLYMPUS BX51M.

Измерение краевого угла смачивания

Смачиваемость поверхности исследовали методом лежащей капли на приборе Krüss DSA-25E. Обработку изображений и расчет краевых углов проводили с использованием программного обеспечения Advance.

Результаты и обсуждение

Морфологические характеристики

Микрофотографии исследованных образцов представлены на рисунках 1-3.

Проведенный анализ микрофотографий выявил существенные различия в морфологии исследованных образцов лигносульфонатов, которые коррелируют с их исходным состоянием и физико-химическими свойствами.

На микрофотографии образца 1 (рис. 1) наблюдается характерная фрактальная структура с выраженной пористостью. Частицы образуют разветвленные агрегаты размером 15-25 мкм с включением отдельных более крупных образований до 40 мкм. Такая морфология типична для систем, находящихся в процессе постепенной дегидратации, когда между частицами сохраняются остаточные водные прослойки. Подобная организация объясняет высокую гидрофильность данного образца – развитая поверхность и наличие пор способствуют быстрому проникновению воды.



Рис. 1. Микрофотография поверхности образца 1 после высушивания



Рис. 2. Микрофотография поверхности образца 2 после высушивания



Рис. 3. Микрофотография поверхности образца 3 после высушивания

Второй образец жидкого ЛСТ (рис. 2) демонстрирует более однородную структуру с преобладанием частиц размером 8-12 мкм. Коэффициент вариации размеров составляет всего 15% против 28% у первого образца, что свидетельствует о более высокой стабилизации системы. На отдельных участках заметны начальные стадии коалесценции частиц, что может быть связано с изменением ионной силы раствора или pH.

Пастообразный ЛСТ (рис. 3) кардинально отличается по своей структуре от жидких форм. Здесь наблюдается формирование сплошной матрицы с редкими включениями, занимающими не более 10-15% площади. Размер структурных доменов составляет 50-80 мкм, при этом границы между ними имеют высокую четкость. Особый интерес представляют так называемые «островки плотности» - локальные участки с повышенной плотностью упаковки молекул. Среднее расстояние между структурными элементами составляет около 18 мкм, что создает систему взаимосвязанных каналов, существенно влияющих на капиллярные явления.

Смачиваемость поверхности

Проведенные измерения краевых углов смачивания трех типов лигносульфонатов выявили систематические различия в их поверхностных свойствах, которые могут быть связаны с особенностями микроструктуры и химического состава.

Как видно (табл.), исследованные образцы демонстрируют значительный разброс значений краевого угла смачивания (θ).

Таблица

Результаты исследований смачиваемости поверхности образцов лигносульфоната

Образец	Средний θ , °	Объем капли, мкл	Площадь контакта, мм ²
Жидкий ЛСТ (46%)	23.75	1.83	10.16
Жидкий ЛСТ (образец 2)	29.85	2.17	9.94
Пастообразный ЛСТ	20.48	2.14	12.38

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

Пастообразное состояние исходного образца способствует лучшему смачиванию благодаря развитой системе микрокапилляров и, вследствие этого, большей доступности полярных групп

Различия в смачиваемости между жидкими образцами обусловлены разной степенью гидратации и особенностями упаковки макромолекул

Исследование выявило взаимосвязь между агрегатным состоянием исходного лигносульфоната, морфологией его поверхности и смачиваемостью. Наибольшей гидрофильтностью обладает пастообразная форма, что связано с развитой капиллярной структурой. Жидкие образцы демонстрируют более высокие углы смачивания, причем различия между ними обусловлены особенностями упаковки молекул и распределением функциональных групп.

Полученные результаты важны для оптимизации технологических процессов переработки лигносульфонатов и разработки новых материалов на их основе. Выявленные корреляции между структурными параметрами и смачиваемостью открывают возможности для целенаправленного управления поверхностными свойствами этих перспективных биополимеров.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Stewart D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics / D. Stewart // Industrial Crops and Products. - 2008. - Vol. 27, № 2. - P. 202-207. DOI: 10.1016/j.indcrop.2007.07.008.
2. Гончаров А. И. Химия лигнина / А. И. Гончаров, В. М. Никитин. - М.: Лесная промышленность, 1973. - 296 с.
3. Lin S. Y. Methods in Lignin Chemistry / S. Y. Lin, C. W. Dence. - Berlin: Springer-Verlag, 1992. - 578 p.
4. Алексеев Н. Г. Поверхностные явления в полимерных системах / Н. Г. Алексеев. - М.: Химия, 2011. - 336 с.
5. Zhang L. The utilization of lignosulfonate as dispersant / L. Zhang, G. Gellerstedt // Holzforschung. - 2007. - Vol. 61, № 5. - P. 519-525. DOI: 10.1515/HF.2007.097.

Об авторах

Конышева Светлана Дмитриевна, инженер, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, KonyshevaSD@yandex.ru

Щербань Марина Григорьевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ma-sher74@mail.ru

About the authors

Konysheva Svetlana D., engineer, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, KonyshevaSD@yandex.ru

Shcherban' Marina G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ma-sher74@mail.ru

БИ-ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА И ГУАНИДИНИЕВЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ: МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Копылов Д.Д.¹, Овчарук А.В.¹, Горбунова М.Н.^{1,2}

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия

На основе полученных полиамфолитов, полученных методом радикальной сополимеризации 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида и непредельных кислот, и природного полимера альгината методом ионного сшивания тетраборатом натрия и хлоридом кальция получены би-полимерные гидрогели. Показано, что физико-механические свойства гидрогелей полностью восстанавливаются через процесс самовосстановления. Эффективность самовосстановления гидрогелей составляет более 80%.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид, полиамфолиты, гидрогели, механика, самовосстановление.

BI-POLYMER HYDROGELS BASED ON ALGINATE AND GUANIDINIUM POLYAMPHOLYTES: MECHANIC PROPERTIES AND SELF-HEALING ABILITY

Копылов Д.Д.¹, Овчарук А.В.¹, Горбунова М.Н.^{1,2}

¹Perm State University, Perm, Russia

²ITCh UrB RAS, Perm, Russia

Bi-polymer hydrogels were obtained on the basis of the polyampholytes, obtained by radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride and unsaturated acids, and the natural polymer alginate by ionic cross-linking with sodium tetraborate and calcium chloride. It was shown that the physico-mechanical properties of the hydrogels are completely restored through the self-healing process. The efficiency of self-healing of the hydrogels is more than 80%.

Keywords: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride, polyampholytes, hydrogels, mechanics, self-healing ability.

Полиэлектролиты широко используются в различных областях медицины в качестве физиологически активных веществ, носителей лекарственных форм, иммуностимуляторов, противомикробных препаратов и др. [1,2]. Среди синтетических полиэлектролитов гуанидинсодержащие полимеры весьма перспективны в качестве антимикробных соединений благодаря высокой растворимости в воде, превосходной биоцидной эффективности и нетоксичности [3,4]. Установлено, что сополимеры на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидинхлорида (АГХ) обладают антибактериальной активностью [5].

Физически сшитые гидрогели обладают высокой биосовместимостью, нетоксичны и легко обратимы изменением значений pH или температуры, поэтому они привлекательны для медицинских применений. В большинстве случаев в качестве исходных полимеров для получения гидрогелей используют полисахариды (целлюлоза, декстран, каррагинаны и др.), а также синтетические полимеры (сополимеры с кислотными и амидными группами, поливиниловый спирт) [6].

Методом радикальной сополимеризации получены полиамфолиты на основе 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгидандиний хлорида и непредельных кислот (метакриловой (МАК) и винилуксусной (ВУК)). Представляет интерес изучить возможность получения физически сшитых гидрогелей на основе альгината и гидандиниевых полиамфолитов.

Формирование пленки сополимера альгината/АГХ-МАК под действием CaCl_2 и буры одновременно включает следующие два электростатических взаимодействия. Молекулы буры взаимодействуют с гидроксилами кислотных групп посредством водородных связей. Альгинат образует гидрофильные гели при взаимодействии с хлоридом кальция. Два обращенных друг к другу спиральных участка G-последовательностей альгината (α -L-гулуроновой кислоты) связывают ион Ca^{+2} по хелатному типу связывания, что приводит к образованию яичной коробки [7]. В результате можно сказать, что образующаяся пленка так же, как и в случае каррагинана, образуется за счет физических взаимодействий между сшивающими ионами и соответствующими им молекулами.

Для многих применений механические свойства являются одним из наиболее важных параметров композитов. Согласно данным, полученным при механических испытаниях (табл.), деформационно-напряженные характеристики зависят от структуры гидрогелей. Гидрогели на основе альгинат/АГХ-МАК показал более высокую прочность на разрыв, что объясняется более высокой степенью сшивания указанного гидрогеля. Результаты показали, что значения σ и ε нашего биполимерного гидрогеля на основе альгината/АГХ-МАК составляют 0.061 МПа и 32.1%, соответственно, что больше, чем у альгинатного гидрогеля.

Таблица
Физико-механические характеристики гидрогелей

Гидрогель	σ , МПа	ε , %	f , МПа
альгинат [8]	0.011	16	-
альгинат/АГХ-МАК	0.061 ± 0.004	32.1 ± 3	0.081 ± 0.011
альгинат/АГХ-МАК самовосстановленный	0.051 ± 0.002	28.1 ± 5	0.065 ± 0.009
альгинат/АГХ-ВУК	0.024 ± 0.001	21.4 ± 8	0.029 ± 0.004
альгинат/АГХ-ВУК самовосстановленный	0.023 ± 0.002	21.7 ± 8	0.028 ± 0.003

Полученные гидрогели являются самовосстанавливающимися. Самый простой способ определить, является ли гидрогель самовосстанавливающимся, — разрезать образец гидрогеля пополам, соединить полученные половинки и на глаз наблюдать за возможным процессом заживления гидрогеля. Гидрогель альгинат/АГХ-МАК до и после самовосстановления представлен на рисунке 1. Для более точного определения мы использовали испытание этого гидрогеля на растяжение (таблица 1). Результаты показали, что механические свойства альгинатных гидрогелей полностью восстанавливаются через процесс

самовосстановления. Эффективность самовосстановления гидрогелей альгинат/АГХ-МАК и альгинат/АГХ-ВУК составляет 80.2 и 96.6% соответственно.

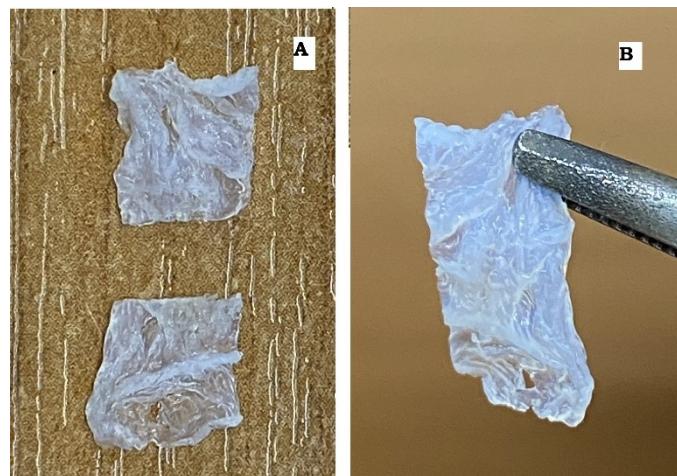


Рис. 1. Гидрогель альгинат/АГХ-МАК до (А) и после самовосстановления за 24 ч (В)

Термическую стабильность пленок альгинат/АГХ-МАК изучали с помощью ТГА (рисунок 2). Видно, что до 150°C теряется 15% веса из-за удаления остаточной влаги. В несшитой пленке (1) в температурном интервале от 200 до 660°C наблюдается умеренная деградация с потерей 60% веса. Далее, в интервале температур 660-730°C можно заметить быструю потерю 15% веса, и при 910°C происходит практическое полное разложение образца. Сшитая пленка (2) демонстрирует умеренную деградацию от 200 до 450°C с потерей веса 30% и быструю деградацию с потерей веса 20% в интервале температур 450-530°C. Далее наблюдается медленная деградация до 950°C с потерей 10% веса, и при 1000°C наблюдается нерастворимый остаток (18%). Результаты показали более низкую термостабильность несшитой пленки альгинат/АГХ-МАК, это объясняется отсутствием связывающих сил, которые могли бы сохранить пленку в целости.

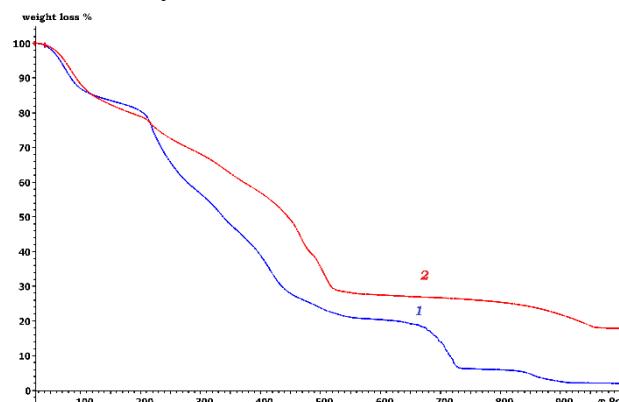


Рис. 2. ТГА кривые гидрогелевой пленки на основе альгината и АГХ-МАК: 1 – несшитая пленка, 2 – сшитая пленка

Таким образом, были получены би-полимерные гидрогели на основе альгината и гуанидиниевых полиамфолитов, обладающие способностью к самовосстановлению. Полученные композитные пленки могут рассматриваться в качестве перспективных функциональных материалов, в том числе для лечения ран.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-23-00073). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Jenkins M. (ed) Biomedical polymers. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007.
2. Sivov N.A. Biocide guanidine containing polymers. Florida: CRC Press, 2006. [doi:10.1201/b12199]
3. Carmona-Ribeiro A.M., Araújo P.M. Antimicrobial polymer-based assemblies: A Review // Int. J. Mol. Sci. – 2021. – V. 22. – P. 5424-5427. [doi:10.3390/ijms22115424]
4. Iutynska G.O., Vortman M.Ya., Abdulina D.R., Kopteva Zh.P., Kopteva A.Ye., Rudenko A.V., Tretyak V.V., Lemeshko V.N., Shevchenko V.V. Biodegradation and antimicrobial activity of guanidine-containing polyethylene oxide hydrogel // Biotechnologia acta. – 2020. – V. 13. – P. 60-70. [doi:10.15407/biotech13.04.060]
5. Gorbunova M.N. Guanidine-containing polymers // Mishra M. (ed.). Encyclopedia of Biomedical Polymers and Polymeric Biomaterials. – NY: Taylor&Francis Group, 2015. – P. 3672-3680. [doi:10.1081/E-EBPP-120049929]
6. Cai W., Gupta R.B. Hydrogels. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2012. – P. 1-33. [doi:10.1002/0471238961.0825041807211620.a01.pub2]
7. Sikorski P., Mo F., Skjåk-Bræk G., Stokke B.T. Evidence for egg-box-compatible interactions in calcium-alginate gels from fiber X-ray diffraction // Biomacromolecules. – 2007. – V. 8. – P. 2098–2103. [doi:10.1021/bm0701503]
8. Banerjee A., Patra S., Ganguly S. Mechanical behaviour of a hydrogel film with embedded voids under the tensile load // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2018. – V. 87. – P. 665-675. [doi: 10.1007/s10971-018-4776-x]

Об авторах

Копылов Данил Дмитриевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, owl159ru@gmail.com

Овчарук Андрей Васильевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, andov4444@mail.ru

Горбунова Марина Николаевна, доктор химических наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15; старший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН, 614013, Россия, Пермь, ул. Королева, 3, mngorb@yandex.ru

About the authors

Kopylov Danil D., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, owl159ru@gmail.com

Ovcharuk Andrey V., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, andov4444@mail.ru

Gorbunova Marina N., Doctor of chemical sciences, professor, Perm State University, 614068, Bukireva st., 15; Senior researcher, ITCh UrB RAS, 614013, Russia, Perm, Koroleva, 3, mngorb@yandex.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА С ИСТЕКШИМ СРОКОМ ГОДНОСТИ ПРОТИВ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Курьято В.А.^{1,2}, Курьято Н.А.³

¹Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

²ФГБНУ ВНИИТиН, Тамбов, Россия

³АО «Пигмент», Тамбов, Россия

В мире защиты металлов от коррозии органические соединения заслуженно считаются одними из самых эффективных ингибиторов. Однако, их широкое применение сдерживается двумя основными факторами: высокой стоимостью и потенциальной токсичностью. Это стимулирует активный поиск новых материалов, которые обладали бы высокой эффективностью, приемлемой ценой и, что особенно важно, были бы безопасны для окружающей среды и здоровья человека. В этом контексте интерес представляет исследование возможности использования уже существующих, но отслуживших свой срок, лекарственных препаратов в качестве ингибиторов коррозии. Многие лекарственные вещества содержат в своей структуре атомы азота, серы и других элементов, которые известны своей способностью тормозить коррозионные процессы. Данная работа посвящена изучению практической применимости просроченного лекарственного препарата – Дротаверина – в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в агрессивной среде 0,5M раствора H_2SO_4 . Использование просроченных лекарственных препаратов представляет собой не только экономически выгодное решение, но и способствует решению проблемы утилизации отходов фармацевтической промышленности. В работе использовались различные концентрации Дротаверина – от 20 до 80 мг/л. Для оценки эффективности ингибирования были применены гравиметрический метод и потенциодинамическая поляризация. Результаты исследований показали, что наиболее эффективной концентрацией Дротаверина является 80 мг/л. При этой концентрации достигается максимальный защитный эффект, который составил 95%. Это свидетельствует о высокой эффективности просроченного Дротаверина как ингибитора коррозии углеродистой стали в 0,5M растворе H_2SO_4 . Все эксперименты проводились при стандартных условиях – комнатной температуре.

Ключевые слова: просроченные лекарственные препараты, углеродистая сталь, коррозия, Дротаверин, защитная эффективность.

INVESTIGATION OF THE USE OF AN EXPIRED MEDICINAL PRODUCT AGAINST CORROSION OF CARBON STEEL

Kuryato V.A.^{1,2}, Kuryato N.A.³

¹Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia

²FSBI Vniite, Tambov, Russia

³ JSC «Pigment», Tambov, Russia

In the world of metal corrosion protection, organic compounds are deservedly considered one of the most effective inhibitors. However, their widespread use is constrained by two main factors: high cost and potential toxicity. This encourages an active search for new materials that would be highly efficient, affordable, and, most importantly, safe for the environment and human health. In this context, it is of interest to study the possibility of using existing, but expired, drugs as corrosion inhibitors. Many medicinal substances contain in their structure atoms of nitrogen, sulfur and other elements, which are known for their ability to inhibit corrosion processes. This work is devoted to the study of the practical applicability of an expired drug, Drotaverine, as a corrosion inhibitor of carbon steel in an aggressive environment of 0.5M H_2SO_4 solution. The use of expired medicines is not only a cost-effective solution but also contributes to solving the problem of waste disposal in the pharmaceutical industry. Various concentrations of Drotaverine were used in the study, ranging from 20 to 80 mg/l. The gravimetric method and potentiodynamic polarization were used to evaluate the effectiveness of inhibition. The research results have shown that the most effective concentration of Drotaverine is 80 mg/l. At this concentration, the maximum protective effect is achieved, which was 95%. This indicates the high effectiveness of expired Drotaverine as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5M H_2SO_4 solution. All experiments were carried out under standard conditions – room temperature.

Keywords: expired medicines, carbon steel, corrosion, Drotaverine, protective effectiveness.

Введение. Низкоуглеродистая сталь – основа многих конструкций в химической и нефтехимической промышленности. Ее популярность обусловлена сочетанием высокой механической прочности и относительно низкой стоимости, что делает ее экономически привлекательным материалом для широкого спектра применений. Однако, использование этого распространенного и, казалось бы, надежного материала затрудняется существенным недостатком: низкая коррозионная стойкость в агрессивных средах. Это приводит к значительным экономическим потерям, ограничивая возможности применения низкоуглеродистой стали в тех областях, где контакт с кислотами, щелочами или другими химически активными веществами неизбежен. Масштабы проблемы поражают: коррозия ежегодно наносит колоссальный ущерб мировой экономике, разрушая инфраструктуру, оборудование и приводя к преждевременной поломке машин и механизмов.

Особое внимание уделяется изучению коррозии стали в кислых средах, поскольку именно в таких условиях она проявляет наибольшую подверженность разрушению. Кислотные среды широко распространены в различных технологических процессах, и поэтому проблема защиты стали от коррозии в кислотах приобретает первостепенное значение. Одним из наиболее эффективных методов борьбы с коррозией является использование специальных веществ – ингибиторов коррозии. При выборе ингибиторов коррозии необходимо учитывать не только их эффективность, но и безопасность для человека и окружающей среды.

Современное природоохранное законодательство большинства развитых стран устанавливает жесткие требования к токсичности и биоразлагаемости используемых веществ. Это означает, что предпочтение отдается "зеленым" ингибиторам коррозии, которые, обладая высокой эффективностью, также характеризуются минимальным негативным воздействием на окружающую среду. Интересные результаты были получены в исследовании [1], где изучалась ингибирующая эффективность пяти различных антибиотиков в качестве ингибиторов коррозии стали в растворах HNO_3 , HCl и H_2SO_4 кислот различной концентрации 0,1Н, 0,01Н и 0,001Н. Авторы использовали гравиметрический метод для оценки степени

защиты стали от коррозии. Результаты исследования показали значительные различия в эффективности разных антибиотиков. Защитный эффект колебался в широких пределах – от 17% до 93% в зависимости от типа антибиотика, концентрации кислоты и ее типа. Это говорит о том, что не все антибиотики одинаково эффективны в качестве ингибиторов коррозии, и выбор оптимального ингибитора должен осуществляться на основе тщательного анализа конкретных условий эксплуатации стали. Авторы [2] исследовали препарат Desloratadine с истекшим сроком годности в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 1М растворе HCl. Методом потенциодинамической поляризации показано, что введение Desloratadine в коррозионную среду вызывает уменьшение тока коррозии. Гравиметрические исследования показали, что защитный эффект Desloratadine достигает 93% при концентрации $19.3 \cdot 10^{-5}$ М в 24-часовых экспериментах. По данным авторов, препарат адсорбируется на поверхности углеродистой стали в соответствии с изотермой Ленгмюра, образуя защитную пленку. Показано, что кажущаяся энергия активации E_a процесса коррозии увеличивается в присутствии ингибитора. Это свидетельствует о том, что имеет место энергетический механизм коррозии наряду с блокировочным, который авторы считают единственным, принимая степень покрытия поверхности ингибитором Θ равной его защитному эффекту.

Целью данной работы является изучение возможности применения просроченного препарата Дротаверин в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе H_2SO_4 .

Методы исследования. Электрохимические измерения и коррозионные испытания проводились на углеродистой стали Ст3 состава, мас. %: С 0,2; Mn 0,5; Si 0,15; P 0,04; S 0,05; Cr 0,30; Ni 0,20; Cu 0,20; Fe 98,36 в 0,5 М H_2SO_4 . Продолжительность гравиметрических экспериментов составляла 24 ч. Образцы из углеродистой стали Ст3 были отполированы до 6 класса чистоты и обезжириены ацетоном перед экспериментами. В качестве ингибитора использовался просроченный препарат Дротаверин – 1-(3,4-диэтоксибензилиден) – 6,7 – диэтокси – 1,2,3,4 – тетрагидроизохинолин (в виде гидрохлорида) ($M=397,507$ г/моль). Концентрация ингибитора варьировалась в диапазоне 20 – 80 мг/л.

Электрохимические измерения выполнялись в трехэлектродной стеклянной ячейке после 15 мин. выдержки рабочего электрода в растворе. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода и пересчитывали по стандартной водородной шкале. Противоэлектрод – гладкая платина. Потенциодинамические поляризационные измерения проводились с использованием потенциостата IPC-Pro (производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) при скорости сканирования потенциала 0,66 мВ/с.

Защитный эффект ингибитора рассчитывался по данным гравиметрических испытаний (1) и поляризационных измерений (2):

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0} \times 100 \% \quad (1)$$

$$Z = \frac{i_0 - i_{\text{инг}}}{i_0} \times 100 \% \quad (2)$$

где K_0 (i_0) и $K_{\text{инг}}$ ($i_{\text{инг}}$) – скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворах соответственно. Плотности тока коррозии рассчитывались путем экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

Результаты исследований, их обсуждение. На рисунке представлены поляризационные кривые, полученные в 0,5М растворе H_2SO_4 , а в таблице 1 приведены рассчитанные на их основе кинетические параметры и защитная эффективность ингибитора.

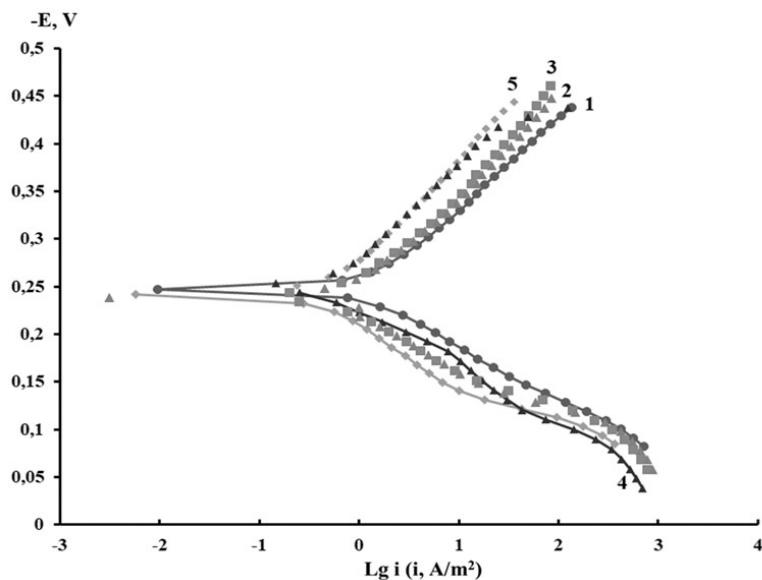


Рис. Поляризационные кривые в 0,5M растворе H_2SO_4 в отсутствие (1) и в присутствии Дротаверина, мг/л: 2 - 20, 3 - 40, 4 - 60, 5 - 80

Коррозионный потенциал остается практически неизменным во всех растворах, что обычно наблюдается при близкой степени торможения обеих парциальных электродных реакций ингибитором, что характерно для данного случая. Однако, можно отметить незначительное преобладание торможения анодной реакции, о чем свидетельствует незначительное смещение $E_{\text{кор}}$ в положительном направлении при концентрации ингибитора 80 мг/л (Рис. 2).

Таблица 1

Кинетические параметры электрохимической коррозии углеродистой стали в растворе 0,5M H_2SO_4 в отсутствие и в присутствии ингибитора (Ин)

Состав	$-E_{\text{кор}}$, В	$i_{\text{кор}}$, А/м ²	b_a	b_k	Z , %
Фон	0,25	1,36	0,063	0,081	-
Фон + 20 мг/л	0,23	0,61	0,053	0,083	55
Фон + 40 мг/л	0,23	0,50	0,050	0,090	63
Фон + 60 мг/л	0,24	0,40	0,055	0,093	71
Фон + 80 мг/л	0,24	0,32	0,054	0,094	77

С увеличением концентрации ингибитора уменьшаются токи коррозии, что приводит к увеличению защитного эффекта. Тафелевские коэффициенты наклона анодных поляризационных кривых близки между собой во всех растворах, лишь при содержании ингибитора 80 мг/л, b_a незначительно увеличивается (Табл. 1). Тафелевские коэффициенты наклона катодных поляризационных кривых с введением ингибитора и увеличением его концентрации несколько увеличиваются.

Результаты гравиметрических коррозионных испытаний стальных образцов в исследуемом растворе и величина защитного действия ингибитора приведены в таблице 2.

Защитное действие ингибитора увеличивается с ростом его концентрации. Сравнение значений Z рассчитанных по данным гравиметрических и поляризационных измерений, показывает совпадение установившихся закономерностей. Возможно, более низкие величины защитного эффекта, полученные на основе поляризационных кривых, обусловлены медленной адсорбцией компонентов ингибитора на поверхности стали.

Таблица 2

Гравиметрические испытания в 0,5М растворе H_2SO_4

Концентрации	$K_{cp}, \text{г/м}^2\cdot\text{ч}$	$Z_{cp, \%}$
$C = 0 \text{ мг/л}$	9,53	-
$C = 20 \text{ мг/л}$	1,21	87
$C = 40 \text{ мг/л}$	1,07	89
$C = 60 \text{ мг/л}$	0,47	94
$C = 80 \text{ мг/л}$	0,46	95

Выводы. Изучена защитная эффективность просроченного препарата Дротаверин против коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе H_2SO_4 методами гравиметрии и потенциодинамической поляризации. Согласно коррозионным испытаниям, величина защитного эффекта Дротаверина достигает 95% в наибольшей своей концентрации. Поляризационные измерения показали, что Дротаверин является ингибитором смешанного типа.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Suraj B., Shitole N., Lonkar S. Antibiotic drug's used as metal corrosion inhibitor in various acid medium // Chem. Pharm. Res. 2014. Vol. 6. P. 1865-1872
2. Salah E. Expired Desloratadine Drug as Inhibitor for Corrosion of Carbon Steel Pipeline in Hydrochloric acid Solution //Int. J. Electrochem. Sci. 2021. Vol. 16. P. 150-172.

Об авторах

Курьято Виктория Александровна, аспирант, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, 392036, Россия, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33, post@tsutmb.ru.; младший научный сотрудник ФГБНУ ВНИИТИН, 392022, Россия, г. Тамбов, Ново-рубежный переулок, 28, viitin-adm@mail.ru.

Курьято Николай Алексеевич, АО «Пигмент», 392000, Россия, г. Тамбов, Монтажников, 1, INFO@KRATA.RU

About the authors

Kuryato Victoria A., Postgraduate student, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, 392036, Russia, Tambov, Internatsionalnaya str., 33, post@tsutmb.ru; Junior Researcher at FSBI Vniite, 392022, Russia, Tambov, Novo-Rubezhny Lane, 28, viitin-adm@mail.ru

Kuryato Nikolai A., JSC Pigment, 392000, Russia, Tambov, Montazhnikov, 1, INFO@KRATA.RU

КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Лебедева А.А., Полковников И.С., Шеин А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Методами поляризационных и импедансных измерений изучено катодное поведение силицидов марганца $MnSi$ и Mn_5Si_3 в растворах (0.1–1.0) М $NaOH$. Показано, что силициды марганца в щелочном электролите относятся к материалам со средним перенапряжением реакции выделения водорода. Отмечено снижение влияния тонкой оксидной пленки на кинетику выделения водорода и увеличение развития электродной поверхности на $MnSi$ и Mn_5Si_3 -электродов.

Ключевые слова: силициды марганца, реакция выделения водорода, гидроксид натрия.

CATHODE BEHAVIOR OF MANGANESE SILICIDES IN ALKALINE ELECTROLYTE

Lebedeva A.A., Polkovnikov I.S., Shein A.B.

Perm State University, Perm, Russia

The cathodic behavior of manganese silicides $MnSi$ and Mn_5Si_3 in solutions of (0.1–1.0) М $NaOH$ was studied using polarization and impedance measurements. It was shown that manganese silicides in an alkaline electrolyte belong to materials with an average overpotential of the hydrogen evolution reaction. A decrease in the effect of a thin oxide film on the kinetics of hydrogen evolution and an increase in the development of the electrode surface on $MnSi$ and Mn_5Si_3 electrodes were noted.

Key words: manganese silicides, hydrogen evolution reaction, sodium hydroxide.

Реакция выделения водорода (РВВ) – одна из наиболее важных электрохимических реакций. К материалам, используемым для получения водорода, предъявляют большое число требований: высокие электрокаталитические свойства; электрохимическая, коррозионная и механическая стойкость; низкая себестоимость и др [1-4]. Силициды переходных металлов являются перспективными материалами с данной точки зрения. Ранее было установлено, что в сернокислых средах силициды марганца обладают высокой катодной и коррозионной стойкостью, однако реакция выделения водорода характеризуется высокими значениями перенапряжения, связанными с наличием пленки диоксида кремния [5, 6]. В щелочном электролите диоксид кремния подвергается растворению, в связи с этим следует ожидать повышения электрокаталитической активности силицидов [7].

В настоящей работе приведены результаты исследования катодного поведения силицидов марганца ($MnSi$ и Mn_5Si_3) в растворах гидроксид натрия. В качестве материалов для исследования были взяты монокристаллические силициды марганца $MnSi$ и Mn_5Si_3 , которые были получен методом Чохральского в печи для промышленного выращивания монокристаллов ОКБ-8093 («Редмет-8»).

Электрохимические измерения проведены при температуре 25 °С в условиях естественной аэрации в неперемешиваемых растворах 0.1 – 1.0 моль/л NaOH. Потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока i даны в расчете на единицу геометрической поверхности электрода.

Катодные потенциостатические кривые силицидов марганца в растворах гидроксида натрия представлены на рис. Катодные кривые характеризуются наличием линейного участка в области потенциалов E от -1.20 В до -1.41 В с наклоном в уравнении Тафеля $b \approx -(0,082-0,096)$ В и константой $a \approx -(1,53-1,57)$ В. Дальнейшее увеличение катодной поляризации приводит к резкому увеличению наклона до ~ 0.2 В.

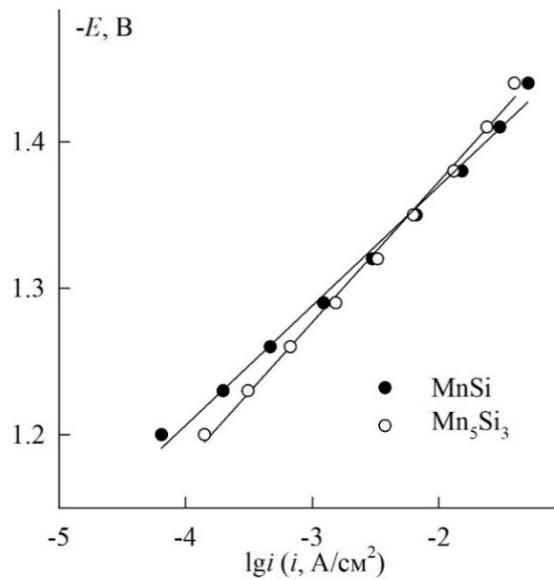


Рис. Катодные потенциостатические кривые MnSi и Mn_5Si_3 в растворе 1 M H_2SO_4

Снижение концентрации гидроксида натрия до значения 0.1 М приводит к росту перенапряжения выделения водорода до значений 0.104 В и 0.130 В для MnSi и Mn_5Si_3 соответственно. В сравнении с кислым электролитом [5, 6] значения кинетических параметров РВВ существенно снижаются, для MnSi снижение более выражено. Подобное поведение можно объяснить изменением морфологии и поверхностного слоя образцов.

На циклических вольтамперных кривых, зарегистрированных от $E_{\text{кор}}$ до -1.50 В для двух силицидов, наблюдается увеличение катодной плотности тока на втором цикле поляризации. Дальнейшее увеличение номера цикла (число циклов ~ 20) не приводит к росту тока, что указывает на стабильность силицидов марганца в щелочном электролите.

Для получения более детальной информации о кинетических закономерностях реакции выделения водорода был использован метод спектроскопии электрохимического импеданса. В импедансных исследованиях для MnSi и Mn_5Si_3 зарегистрированы емкостные полуокружности со смещенным центром, характерные для реакции выделения водорода [5, 6]. С ростом поляризации наблюдается уменьшение диаметра полуокружностей. При частоте переменного тока 10 кГц рассчитана дифференциальная емкость силицидов C . В области потенциалов от -1.20 В до -1.41 В значения дифференциальной емкости линейно увеличиваются с 14 до 85 мкФ/см² и 15 до 82 мкФ/см² для MnSi и Mn_5Si_3 соответственно. Снижение концентрации гидроксида натрия до 0.1 М приводит к уменьшению значений дифференциальной емкости (максимальное значение C для двух силицидов не превышало 20 мкФ/см²). Высокие значения дифференциальной емкости в сравнении с сернокислым электролитом [5, 6] указывают на уменьшение влияния пленки

диоксида кремния, формирующейся при потенциале коррозии. Поверхность силицидов марганца частично растворяется, становится более развитой и электрокатализически активной.

На основании полученных данных, можно сказать, что силициды марганца в растворах NaOH являются материалами со средним перенапряжением реакции выделения водорода, при этом они сохраняют стойкость и стабильность. Влияние пленки диоксида кремния снижается в сравнении с кислым электролитом. Данные результаты определяют перспективность применения силицидов марганца в качестве катализатора реакции выделения водорода.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction / Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, No. 16. P. 11053–11077.
2. Durovic M., Hnat J., Bouzek K. Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review / J. Power Sources. 2021. Vol. 493. 229708.
3. Acar C., Dincer I. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources / International Journal of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 39, No. 1. P. 1–12.
4. Ковалева О. В., Ковалев В. В., Дука Г. Г., Иванов М. В. Совершенствование электрохимических процессов водородной энергетики // Проблемы региональной энергетики. 2011. Т. 1, № 15. С. 1–17.
5. Пантелеева В. В., Вотинов И. С., Полковников И. С., Шеин А. Б. Кинетика катодного выделения водорода на моносилициде марганца в сернокислом электролите // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т.21, №3. С. 432–440.
6. Полковников И.С., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. Исследование реакции выделения водорода на Mn_5Si_3 -электроде в сернокислом электролите // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30, № 3. С. 295–299.
7. Пантелеева В. В., Шеин А. Б., Кичигин В. И. Импеданс анодных процессов на силицидах металлов триады железа в кислых и щелочных средах // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 6. С.1–10.

Об авторах

Лебедева Анна Александровна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, annalebedeva77494@gmail.com

Полковников Игорь Сергеевич, кандидат химических наук, старший преподаватель, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, igorsergeevichp@gmail.com

Шеин Анатолий Борисович, доктор химических наук, профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ashein@psu.ru

About the authors

Lebedeva Anna A., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, annalebedeva77494@gmail.com

Polkovnikov Igor S., candidate of chemical sciences, senior lecturer, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, igorsergeevichp@gmail.com

Shein Anatoly B., Doctor of Chemical Sciences, professor associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ashein@psu.ru

УТИЛИЗАЦИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Летов С.М.^{1,2}, Русских М.А.², Красновских М.П.^{1,2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Промхимперм», Пермь, Россия

В работе обосновывается необходимость переработки цинксодержащих отходов гальванических производств. Разработана методика для определения состава основных продуктов в образцах цинксодержащих отходов заводов горячего цинкования, определен химический состав образцов. На основании исходных данных содержания компонентов в образцах предложена принципиальная методика утилизации с получением товарных цинксодержащих продуктов.

Ключевые слова: утилизация отходов, гидрометаллургия, горячее цинкование, хлорид цинк аммония.

DISPOSAL OF ZINC-CONTAINING ELECTROPLATING WASTE

Letov S.M.^{1,2}, Russkikh M.A.², Krasnovskikh M.P.^{1,2}

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Promchimperm Limited Liability Company, Perm, Russia

The paper substantiates the need for processing zinc-containing waste from electroplating industries. A methodology has been developed to determine the composition of the main products in samples of zinc-containing waste from hot-dip galvanizing plants, and the chemical composition of the samples has been determined. Based on the initial data on the content of components in the samples, a basic disposal method is proposed to obtain commercial zinc-containing products.

Keywords: waste disposal, hydrometallurgy, hot-dip galvanizing, ammonium zinc chloride.

Мировое сокращение доступных природных ресурсов делает критически важным переход к технологиям, использующим вторичное сырьё и обеспечивающим полную утилизацию компонентов в рамках замкнутой производственной цепочки [1]. Эта задача может быть решена при применении технологий комплексного использования и глубокой переработки минерального и техногенного сырья, например, цинксодержащего. Основными отходами при процессах получения цинкового покрытия методом горячего цинкования являются гартицинк, белые дымы, изгарь. Гартицинк – это сплав, образуемый в гальванике при соединении Fe и Zn во время процесса цинкования изделий. Этот сплав представляет собой лом цинка, извлекаемый со дна ванн в виде кусков серебристого или серо-чёрного цвета. Содержание цинка в гартицинке составляет 90–97%. Из-за 1-2% содержания железа практически не применим в гидрометаллургических процессах очистки. Изгарь цинка, представляет собой остатки, остающиеся в ванне цинкования после горячего цинкования, стали.

Эта зола образует тонкий слой на поверхности ванны цинкования и удаляется после каждого цикла. Белые дымы выбрасываются в атмосферу в виде белого дыма над цинковой ванной, который возникает в результате разложения хлорида аммония и хлорида цинка, присутствующих во флюсе.

Такие отходы образуются в больших количествах из-за широкого применения цинка как антикоррозийного покрытия. Каждый год во всем мире для цинкования используется более 50% добываемого цинка [2]. Белые дымы и изгарь представляют собой перспективные материалы для переработки [3, 4]. Эти отходы, содержащие относительно мало примесей, образуются в больших объемах из-за широкого использования цинка как антикоррозийного покрытия, и представляют собой различные порошки, отличающиеся размером частиц и составом [5].

В рамках данной работы были исследованы образцы отходов белых дымов с различных предприятий горячего цинкования в России. Эти отходы представляют собой порошок, который при растворении в кислоте образует маслянистые капли на поверхности раствора.

Основной задачей стала разработка недорогой, воспроизводимой и достаточно точной методики для определения состава основных продуктов в образцах белого дыма. Была подобрана методика для определения в образце растворимых в воде (NH_4Cl , ZnCl_2) и растворимых в кислых условиях (NH_4Cl , ZnCl_2 , ZnO , Zn) соединений, а также маслообразных соединений растворением в хлористом метилене. Определение Zn , Cl , Fe проводилось согласно ТУ 2150-041-50284764-2010. Определение примесей проводилось с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии.

1) Для анализа растворимых соединений брали по 50 г образца. Затем нагрели их до 60°C, постоянно перемешивая, и выдерживали один час. После этого профильтровали раствор и определили содержание цинка (Zn) и хлора (Cl) методом титрования. Результаты пересчитывали на исходный образец. Предполагалось, что цинк присутствует только в виде ZnCl_2 , а хлор — в NH_4Cl и ZnCl_2 .

2) Для определения содержания нерастворимых в воде веществ брали по 50 г образца. Добавили 300 г воды, затем осторожно вводили 75 г 94%-ной серной кислоты. При этом избегали бурного выделения водорода. Полное растворение вещества в избытке серной кислоты было важно, так как эта кислота не влияет на определение аммония и хлоридов. Через час раствор отфильтровали и отправили на титрование для определения концентрации цинка и хлоридов. На основе полученных данных рассчитали содержание ZnO , предполагая, что цинк присутствует в форме ZnCl_2 , Zn и ZnO .

3) Для анализа маслообразных примесей брали по 10 г образца белых дымов. Их растворили в 100 мл дихлорметана. Полученную смесь профильтровали и промывали чистым дихлорметаном осадок на фильтре. Затем фильтрат выпарили при температуре 20–30°C. Массовую долю маслообразных соединений определяли по весу оставшегося вещества.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в образцах белых дымов

Образец	ZnCl_2 , %	$\text{ZnO}(\text{Zn})$, %	NH_4Cl , %	Орг. компоненты, %
ОБД-2	17	8,5	43	4
ОБД-3	0,5	65	34	0,5
ОБД-4	31	19	30	1

Далее было необходимо определить количество вредных примесей в образце, которые могли бы негативно повлиять на последующее производство товарных продуктов. Для этого

25 г образца ОБД-3 растворили в 125 г конц. азотной кислоты. Далее нагревали раствор до 80–90°C в течение 3 часов. В полученном растворе определяли содержание Zn и примесей.

Таблица 2

Содержание нежелательных примесей в образце ОБД-3

Образец	Zn, %	Hg, %	Cd, %	As, %	Pb, %	Al, %	Sn, %	Fe, %	Cl, %
ОБД-3	57,6	0,00007	0,0006	0,0009	0,015	1,69	0,001	0,24	14,0

Результаты анализа компонентного состава образцов показали, что их параметры соответствуют усреднённым данным, характерным для категорий отходов, описанных в научных источниках: белых дымов (высокодисперсные оксиды) и изгари (металлосодержащие шлаки).

На основании исходных данных содержания компонентов в образцах белых дымов разработана принципиальная методика утилизации с получением товарных цинксодержащих продуктов. Внедрение новой технологии позволит сократить объемы захоронения опасных отходов, снизить экологические платежи предприятий, повторно использовать извлечение цинка в менее требовательных отраслях, уменьшить нагрузку на полигоны захоронения.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Жунусова Г. Ж., Кальянова О. А., Таймасова А. Н., Алтайбаев Б. Т., Серкебаева С. К. Очистка от примесей меди, кадмия, кобальта и никеля сульфатных растворов цинка от автоклавного выщелачивания цинксодержащих отходов // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2013. №8. С. 129-136.
2. Pirošková J., Klimko J., Trpčevská J., Laubertová M., Plešingerová B., Liptai P., Vindt T., Oráč D. Characterization of Galvanizing Flue Dust and Recycling Possibilities [Текст] / Pirošková J., Klimko J., Trpčevská J., Laubertová M., Plešingerová B., Liptai P., Vindt T., Oráč D. // Metals. – 2022. – № 12(5). – С. 744.
3. Римошевский С. Л. Исследование процессов переработки пыли газоочистки сталеплавильных производств / С. Л. Римошевский, Д. А. Прокопчук, Д. М. Голуб // Литье и металлургия. 2021. № 1. С. 106–113. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-106-113>.
4. G. Vourlias, G. Stergioudis, E. Pavlidou, N. Pistofidis, E. Polychroniadis Study of the structure of hot-dip galvanizing byproducts [Текст] / G. Vourlias, G. Stergioudis, E. Pavlidou, N. Pistofidis, E. Polychroniadis // Materials Science. – 2007. – № 9. – С. 2937-3942.
5. Nafiseh Dakhili, Hekmat Razavizadeh, M.T. Salehi, S. Hossein Seyedein Study of the structure of hot-dip galvanizing byproducts [Текст] / Nafiseh Dakhili, Hekmat Razavizadeh, M.T. Salehi, S. Hossein Seyedein // Advanced Materials Research. – 2011. – № 264-265. – С. 592-596.

Об авторах

Летов Станислав Матвеевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15; инженер-исследователь ООО «Промхимперм», 614109, Россия, г. Пермь, ул. Адмирала Ушакова, д. 36б.; letov-stas@mail.ru

Русских Михаил Андреевич, технолог производства, ООО «Промхимперм», 614109, Россия, г. Пермь, ул. Адмирала Ушакова, д. 36б, TehnPr@promchim.com

Красновских Марина Павловна, кандидат технических наук, доцент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15; руководитель направления ООО «Промхимперм», 614109, Россия, г. Пермь, ул. Адмирала Ушакова, д. 36б, krasnovskih@yandex.ru

About the authors

Letov Stanislav M., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15; research Engineer, Promkhimperm LLC, 614109, Russia, Perm, Admiral Ushakov St., 36b, letov-stas@mail.ru

Russkikh Mikhail A., technologist manufactured by Promkhimperm LLC, 614109, Russia, Perm, Admiral Ushakov St., 36b, TehnPr@promchim.com

Krasnovskikh Marina P., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Inorganic Chemistry, Chemical Technology and Technosphere Safety, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15; Head of the Promkhimperm LLC, 614109, Russia, Perm, Admiral Ushakov St., 36b, building, krasnovskih@yandex.ru

**ДИЗАЙН СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ:
ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРОКСИКАМА**

Лоскутова Е.С., Андреева А.Д.

Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

В данной статье рассматриваются нестероидные противовоспалительные препараты, освещается зависимость фармакологической активности и других показателей от их химической структуры. В ходе исследования были использованы методы компьютерного моделирования и рационального дизайна структуры модификаций пироксикама с целью улучшения их фармакологических свойств. Были предложены новые структурные модификации пироксикама с целью улучшения их биодоступности, селективности к цели и устойчивости к метаболическому разрушению. Для исследования будут использованы такие лекарственные вещества, как пироксикам, глутаминовая кислота и аланин.

Ключевые слова: пироксикам, глутаминовая кислота, аланин, фармакологическая активность, PASS.

**DESIGN OF THE STRUCTURE OF SYNTHETIC MEDICINAL SUBSTANCES BASED
ON THE PRINCIPLE OF CHEMICAL MODIFICATION FOR MODELING THEIR
BIOLOGICAL ACTIVITY: PIROXICAM DERIVATIVES**

Loskutova E.S., Andreeva A.D.

Volgograd State Medical University, Volgograd, Russia

This article discusses nonsteroidal anti-inflammatory drugs, highlights the dependence of pharmacological activity and other indicators on their chemical structure. In the course of the study, methods of computer modeling and rational design of the structure of piroxicam modifications were used in order to improve their pharmacological properties. New structural modifications of piroxicam have been proposed to improve their bioavailability, target selectivity, and resistance to metabolic degradation. Medicinal substances such as piroxicam, glutamic acid and alanine will be used for the study.

Keywords: piroxicam, glutamic acid, alanine, pharmacological activity, PASS.

Цель работы осуществить компьютерное моделирование фармакодинамических и фармакокинетических параметров новых производных пироксикама и выявить соединения, представляющие интерес для исследований их свойств в эксперименте.

Материалы и методы: PASS Online, ADMET lab 2.0.

Введение

Нестероидные противовоспалительные препараты (нестероидные противовоспалительные средства/агенты, НПВП, НПВС, НСПВП, NSAID) – группа лекарственных средств, обладающих обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным эффектами, уменьшают боль, лихорадку и воспаление.

Большинство препаратов этой группы является неселективными ингибиторами фермента циклооксигеназы, подавляя действие обеих его изоформ (разновидностей) – ЦОГ-1 и ЦОГ-2.

Циклооксигеназа отвечает за выработку простагландинов и тромбоксана из арахидоновой кислоты, которая, в свою очередь, получается из фосфолипидов клеточной мембраны за счёт фермента фосфолипаза А2. Пироксикам – лекарственное средство, нестeroидный противовоспалительный препарат из группы оксикамов. Как и другие НПВП, неселективно ингибирует фермент циклооксигеназу. Препарат хорошо зарекомендовал себя в лечении ревматоидного артрита, остеоартрита и других заболеваний опорно-двигательной системы человека, также используется при дисменорее и для купирования послеоперационных болей. Длительный период полувыведения позволяет применять препарат один раз в день [1]. По сравнению с другими НПВП он чаще вызывает желудочно-кишечные расстройства и серьезные кожные реакции.

Результаты и обсуждение

Для прогнозирования фармакодинамических и фармакокинетических показателей использовали программы PASS online и ADMET [2-3]. Компьютерная программа PASS, представленная на web-сайте, позволяет предсказывать по структурной формуле соединения свыше 700 эффектов и механизмов действия с точностью ~85 % при скользящем контроле с исключением по одному. ADMET – это компьютерный инструмент, предназначенный для оценки фармакокинетических параметров/свойств лекарственных веществ на основе их молекулярных структур. На основе пироксикама и аминокислот глутаминовой и аланина были получены модифицированные структуры (рис.1, рис.2).

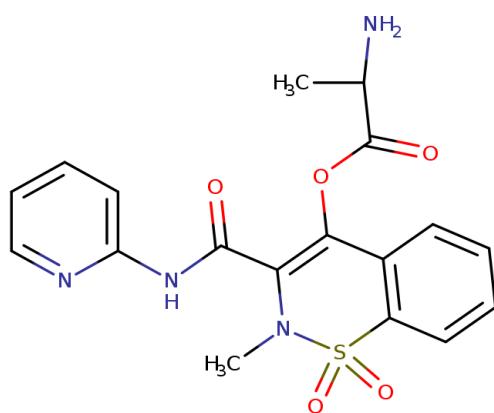


Рис. 1. Структурная формула соединения 1 – пироксикам и аланин

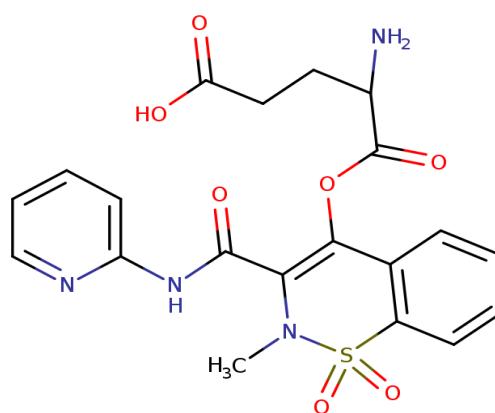


Рис. 2. Структурная формула соединения 2 – пироксикам и глутаминовая кислота

Таблица 1

Сравнительная характеристика препаратов по данным PASS online

Название	Противовоспалительное	Жаропонижающее	Обезболивающее
Пироксикам	0.870	0.935	0.670
Соединение1	0.851	0.850	0.610
Соединение2	0.847	0.863	0.553

По приведенным данным можно сделать вывод о том что данные вещества имеют высокую активность по терапевтическим механизмам действия. Они проявили положительные результаты как противовоспалительное, жаропонижающее и обезболивающее. Для прогнозирования показателей использовали ADMETlab2.0. Были спрогнозированы параметры биодоступности и параметры безопасности. Были получены следующие результаты:

Таблица 2

Биодоступность

Обозначения	Пироксикам	Соединение1	Соединение2
logS	-2.867	-3.809	-3.717
logP	0.566	1.287	0.349
logD	0.640	-0.007	-0.521
PPB	71.78%	73.77%	79.43%
BBB	0.064	0.749	0.062
HIA	0.7	0.014	0.016
Caco-2	-5.651	-5.145	-5.779

На основе пироксикама и аминокислот получены результаты по биодоступности: всасывание в кишечнике человека – это альтернативный показатель пероральной биодоступности; соединение1 показало улучшение проницаемости через кишечный эпителиальный барьер. Остальные параметры остались в допустимых значениях.

Таблица 3

Безопасность

Обозначения	Пироксикам	Соединение1	Соединение2
hERG	0.028	0.07	0.023
H-HT	0.429	0.215	0.193
Rat Oral Acute Toxicity	0.872	0.558	0.307
Carcinogenicity	0.354	0.105	0.15

На основе пироксикама и аминокислот получены результаты по безопасности: улучшились показатели: гепатотоксичность является основной причиной отзыва лекарственного средства с рынка; не канцерогены, не нарушает процессы клеточного метаболизма. Остальные параметры остались в допустимых значениях.

Заключение

Нами были предложены модификации химической структуры молекулы пироксикама и проведен прогноз фармакокинетических и фармакодинамических параметров усовершенствованных структур для наиболее предпочтительных форм для дальнейшего синтеза и исследования фармакологических свойств в эксперименте.

Таким образом, были проведены расчеты биологической активности модификаций, найдены соединения, представляющие интерес для синтеза и апробации в фармакологии. Исследование продемонстрировало, что выбранные структурные модификации приводят к существенному улучшению фармакологических свойств модификаций пироксикама. Дизайн структуры препаратов пироксикама имеет большой потенциал для разработки новых препаратов с более высоким профилем безопасности и эффективности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Brayfield A, ed. (14 January 2014). "Piroxicam". Martindale: The Complete Drug Reference. London, UK: Pharmaceutical Press. Archived from the original on 28 August 2021. Retrieved 24 June 2014.
2. A. Lagunin, V. I. Dubovskaja, A. V. Rudik et al., PLoS ONE., Vol. 13, No. 1, 1 – 13 (2018);
3. Д. А. Филимонов, Д. С. Дружиловский, А. А. Лагунин и др., Biomed. Chem. Res. Meth., Т. 1, № 1., (2018).

Об авторах

Лоскутова Екатерина Сергеевна, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 400066, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1, katylosk@mail.ru
Андреева Алина Дмитриевна, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 400066, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1, andreeva-andreeva-alina@yandex.ru

About the authors

Loskutova Ekaterina S., student, Volgograd State Medical University, 400066, Russia, Volgograd, Fallen Fighters Square, 1, katylosk@mail.ru

Andreeva Alina D., student, Volgograd State Medical University, 400066, Russia, Volgograd, Fallen Fighters Square, 1, andreeva-andreeva-alina@yandex.ru

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ АНИОННЫМИ ПАВ

Макарова Т.Е., Елохов А.М.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучен процесс флотационного извлечения кальция и магния анионными поверхностно-активными веществами (алкилбензолсульфокислотой и бис(алкилполиоксиэтилен)фосфатом калия). Определены условия, отвечающие максимальному извлечению (рН 4–8, соотношение металл : ПАВ равное 1:3) и показано, что возможна совместная флотация ионов щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Ключевые слова: флотация, кальций, магний, алкилбензолсульфокислота, оксифос Б.

FLOTATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM BY AN ANIONIC SURFACTANT

Makarova T.E., Elokhov A.M.

Perm State University, Perm, Russia

The process of calcium and magnesium of flotation by anionic surfactants (alkylbenzenesulfonic acid and potassium bis(alkylpolyoxyethylene)phosphate) was studied. The conditions corresponding to maximum extraction (pH 4–8, metal: surfactant ratio equal to 1:3) were determined and it was shown that joint flotation of alkaline earth and rare earth metals is possible.

Keywords: flotation, calcium, magnesium, alkylbenzenesulfonic acid, oxyphos B.

Редкоземельные элементы играют ключевую роль в развитии высокотехнологичных отраслей промышленности, поэтому задачи селективного их извлечения из минерального и вторичного сырья являются актуальными. Помимо экстракции [1] и адсорбции [2] одним из перспективных методов для извлечения является ионная флотация, которая эффективна при низкой концентрации, отличается большей безопасностью, простотой осуществления, низкими эксплуатационными расходами и потреблением энергии. Для извлечения редкоземельных элементов ионной флотацией предложено использовать технические анионные ПАВ – додецилсульфат натрия [3], алкилбензолсульфокислоту [4] и оксифос Б [5]. Однако закономерности флотационного концентрирования анионными ПАВ сопутствующих редкоземельным металлам ионов, в том числе щелочноземельных металлов практически не изучена, что и определило цель данного исследования.

Экспериментальная часть

В работе качестве поверхностно-активных веществ применяли алкилбензолсульфокислоту (АБСК, общая формула $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$, где $n = 10–14$, средняя молекулярная масса 320,9 г/моль, ТУ 2481-026-05766480-2006, содержание основного вещества 96,8 %) и калий бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат (оксифос Б, общая формула $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$,

где $n=8-10$, ТУ 2484-344-05763441-2001, содержание основного вещества 98 %). Растворы АБСК и оксифоса Б с концентрацией 0,1 моль/л готовили растворением соответствующей навески ПАВ в дистиллированной воде.

В качестве модельных использовали 0,01 моль/л растворы нитрата кальция и сульфата магния, которые готовили растворением навесок тетрагидрата нитрата кальция и гептагидрата сульфата магния в дистиллированной воде.

Флотацию проводили в лабораторной флотационной машине ФМЛ 0,3. В камеру флотации вносили 200,0 мл 0,01 моль/л раствора металла, добавляли расчетные количества 0,1 моль/л раствора анионного ПАВ, 0,2 моль/л гидроксида натрия или 0,2 моль/л хлороводородной кислоты для создания требуемого pH. Содержимое камеры перемешивали в течение 3 мин для созревания осадка, включали подачу воздуха и собирали пенный продукт. После окончания флотации определяли pH камерного продукта на иономере АНИОН 4100 с комбинированным стеклянным электродом и остаточное содержание ионов кальция или магния комплексонометрическим титрованием с мурексидом при pH = 12–13 (для кальция) и с беррилоном при pH = 5–6 (для магния).

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследовано влияние количества вводимого анионного ПАВ при осуществлении флотации. Как видно из данных табл. 1 при использовании в качестве фотореагента АБСК для ионов кальция и магния наблюдается увеличение степени извлечения при переходе от соотношения 1:1 к 1:3, дальнейшее увеличение мольного соотношения Me : АБСК приводит к падению извлечения. Таким образом, оптимальное мольное соотношение Me: АБСК равно 1:3, что позволяет предположить осуществление флотации ионов кальция и магния в форме средних солей с АБСК. Рост содержания оксифоса Б практически не влияет на извлечение ионов кальция и магния (табл. 1), поэтому дальнейшие исследования также проводились при соотношении Me : оксифос Б равным 1:3. Также следует отметить, что степень извлечения изученных ионов оксифосом Б ниже, чем АБСК, что вероятно связано с различной устойчивостью и растворимостью образующихся соединений.

Таблица 1

Степень извлечения ионов кальция и магния при различном мольном соотношении Me: ПАВ

Соотношение Me : ПАВ		1:1	1:2	1:3	1:4
АБСК					
Ион металла	Ca ²⁺	3,23	10,75	11,83	9,68
	Mg ²⁺	3,31	13,22	15,70	4,13
Оксифос Б					
Ион металла	Ca ²⁺	4,52	3,95	3,39	2,82
	Mg ²⁺	4,72	3,37	7,87	6,52

На следующем этапе изучено влияние времени осуществления флотации на степень извлечения ионов кальция и магния (табл. 2). Установлено, что наблюдается значительное увеличение степени извлечения ионов кальция и магния с ростом времени флотации. При этом эффективность АБСК как фотореагента оказывается выше, чем оксифоса Б. Так при увеличении времени флотации с АБСК с трех до 15 мин извлечение кальция увеличивается в 8,7 раз, магния – в 4,3 раза, в то же время рост извлечения изученных ионов металлов оксифосом Б не превышает 3,7.

Таблица 2

Степень извлечения ионов кальция и магния в зависимости от времени флотации

Время флотации, мин	3	5	7	10	15
АБСК					
Ион металла	Ca ²⁺	7,53	12,90	13,98	31,18
	Mg ²⁺	15,70	18,18	23,14	33,06
Оксифос Б					
Ион металла	Ca ²⁺	3,95	3,39	5,08	9,60
	Mg ²⁺	7,42	9,66	9,97	9,67
14,69					

Так как состав и флотационная активность соединений ионов металлов с анионными ПАВ может изменяться в зависимости кислотности среды, на следующем этапе изучено влияние pH на извлечение ионов кальция и магния АБСК и оксифосом Б. На рис. представлены указанные зависимости при флотации при мольном соотношении Me : АБСК = 1:3 в течение 7 мин. Для флотации с оксифосом Б зависимости имеют аналогичный вид. Максимум извлечения для кальция и магния наблюдается при pH 4–8, при меньшем его значении наблюдается падение извлечения, что, вероятно, связано, с увеличением конкуренции за реагент между ионом металла и ионом водорода и, как следствие, разрушению извлекаемого соединения Me–ПАВ. При увеличении pH более 8 падение извлечения можно объяснить постепенным гидролизом катиона металла и образованием гидроксокатионов, которые флотируются хуже, чем исходные средние соли Me–ПАВ. Доказательством этой гипотезы служит тот факт, что извлечение магния падает быстрее, чем кальция, так как катион магния гидролизуется сильнее, чем катион кальция.

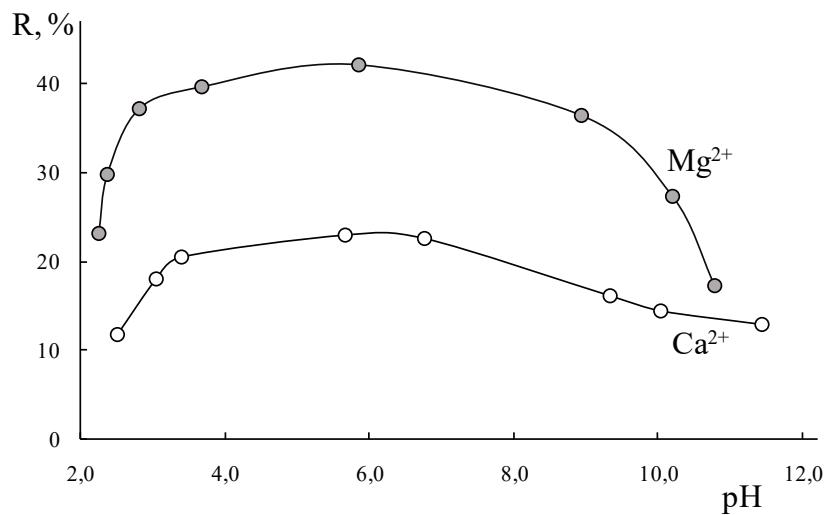


Рис. Зависимость степени извлечения ионов кальция и магния от pH при флотации АБСК (соотношение Me : АБСК = 1 : 3, продолжительность флотации – 7 мин)

В целом, как при использовании флотореагента оксифоса Б, так и АБСК, магний извлекается несколько лучше, чем кальций. Исходя из полученных данных, можно предположить, что оба иона металла концентрируются в пенном продукте в форме средних солей между катионом металла и анионами ПАВ. При этом устойчивость и флотируемость соединений определяется как природой металла и ПАВ, так и условиями извлечения.

Заключение

Исследованы закономерности флотационного извлечения катионов магния и кальция анионными ПАВ (АБСК и оксифос Б). Показано, что в оптимальных условиях (соотношение Me : ПАВ равное 1:3, pH = 4–8), степень извлечения изученных ионов металлов не превышает 40 %. Полученные данные могут использоваться при оптимизации условий извлечения ионов редкоземельных металлов анионными ПАВ, а именно для уменьшения загрязнения пенного продукта ионами щелочноземельных металлов флотацию целесообразно проводить в кислых средах.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Hidayah N.N., Abidin S.Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review // Minerals Engineering. 2018. V. 121. P. 146–157.
2. El-Shazly E.A.A., Moussa S.I., Dakroury G.A. Recovery of some rare-earth elements by sorption technique onto graphene oxide // Journal of Sustainable Metallurgy. 2022. V. 8, № 2. P. 715–731.
3. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Джевага Н.В. Ионная флотация лантана (III) и голмия (III) из нитратных и нитратно-хлоридных сред // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 1. С. 28–31.
4. Заболотных С.А., Денисова С.А., Кочнева Я.К., Райзер А.Е. Осаждение и флотационное концентрирование ионов неодима, эрбия и тулия алкилбензолсульфокислотой // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79, № 5. С. 479–485.
5. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Ризванова Л.Г. Ионная флотация некоторых многозарядных катионов металлов оксифосом Б // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 8. С. 40–43.

Об авторах

Макарова Татьяна Егоровна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, makarovate@yandex.ru.

Елохов Александр Михайлович, кандидат химических наук, доцент, кафедра аналитической химии и экспертизы, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, elhalex@yandex.ru.

About the authors

Makarova Tatyana E., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, makarovate@yandex.ru

Elokhov Aleksandr M., Candidate of Chemistry Sciences, Associate Professor, Department of Analytical Chemistry and Expertise, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, elhalex@yandex.ru

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОСУБСТРАТАХ ЛЮДЕЙ И ДОМАШНИХ ЖИВОТНЫХ

Меньшикова Л.А., Торопов Л.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Проведен сравнительный атомно-эмиссионный анализ содержания металлов в волосах людей и шерсти домашних животных (собаки, кошки), проживающих в семьях гг. Перми и Екатеринбурга. Контролировалось наличие 16 элементов. Установлено, что содержание многих из них: Mg, Co, Mn, Cu, Mo, Cd, Pb, Al, B, Ni в шерсти животных было выше, чем в волосах людей (Пермь). Однако, в Екатеринбурге концентрация в организме всех элементов (кроме бора) гораздо выше у людей. Очевидно, это связано с повышенным уровнем загрязнения окружающей среды поллютантами, в том числе тяжелыми металлами.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный анализ, химические элементы, волосы, шерсть.

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE CONTENT OF CHEMICAL ELEMENTS IN BIOSUBSTRATES OF HUMANS AND DOMESTIC ANIMALS

Menshikova L.A., Toropov L.I.

Perm State University, Perm, Russia

Comparative atomic emission analysis of metal content in human hair and hair of pets (dogs, cats) living in families of Perm and Yekaterinburg was carried out. The presence of 16 elements was controlled. It was found that the content of many of them: Mg, Co, Mn, Cu, Mo, Cd, Pb, Al, B, Ni in animal hair was higher than in human hair (Perm). However, in Ekaterinburg, the concentration of all elements (except boron) was much higher in humans. Obviously, this is due to the increased level of environmental pollution with pollutants, including heavy metals.

Keywords: atomic emission analysis, chemical elements, hair, wool.

Исследование содержания тяжелых металлов (ТМ) в волосах людей и домашних животных является важной темой в экотоксикологии и медицинской диагностике. Волосы могут служить биологическим индикатором накопления тяжелых металлов в организме, так как они способны накапливать различные элементы из окружающей среды и пищи. Особенно опасны тяжёлые металлы из-за способности к биоаккумуляции: накапливаясь в организме, они создают повышенную концентрацию в различных органах [1, 2]. Анализ волос на содержание макро- и микроэлементов представляет собой важный инструмент для профилактики серьезных заболеваний и может существенно способствовать их лечению в случае уже имеющихся патологий. Процесс роста волос является длительным, и химические элементы накапливаются в них на протяжении месяцев и даже лет, особенно у домашних животных. Таким образом, исследования волос позволяют получить объективные данные о реальном балансе макро- и микроэлементов в организме, а также оценить, поступают ли необходимые

элементы в достаточном количестве и выводятся ли из организма при их избытке. Здоровье человека во многом зависит от концентрации и, что особенно важно, от соотношения полезных и токсичных элементов. Долговременный дисбаланс этих веществ неизбежно ведет к развитию заболеваний, однако его можно предотвратить, осуществляя раннюю диагностику и коррекцию обмена макро- и микроэлементов. Следует отметить, что содержание элементов в крови и моче, в отличие от волос, может значительно варьироваться, отражая лишь кратковременные изменения в организме [3].

Не менее значимым аспектом является оценка влияния экологического загрязнения на здоровье людей и животных, проживающих в зонах повышенного риска. Установлено, что у животных, живущих в наиболее загрязненном районе, риск развития опухолей, особенно лимфомы, был на 55% выше, а риск — на 72% [4]. Недавнее исследование, проведенное в Италии, определило неопластические заболевания, как четвертую по значимости причину смерти у собак [5]. Уровень микроэлементов в организме человека служит индикатором воздействия токсикантов в неблагоприятных условиях окружающей среды. В связи с этим биомониторинг становится особенно актуальным для оценки совокупного воздействия загрязняющих факторов на организм человека. В последнее время анализ волос на наличие микроэлементов приобрел широкую популярность, так как позволяет не только обнаруживать, но и количественно оценивать содержание различных элементов [6,7]. Волосы обеспечивают непрерывную регистрацию следов элементов, участвующих в метаболизме, поглощая их из окружающей среды и сохраняя эту информацию на протяжении длительного времени.

Актуальность данного исследования обусловлена тем, что города Пермь и Екатеринбург характеризуются развитой тяжелой промышленностью, оказывающей существенное влияние на здоровье жителей этих регионов.

Методика анализа

Измельченную пробу волос дважды промывали ацетоном в течение 10–15 мин. После этого навеску обезжиренного и высушенного образца массой 1,0 г обрабатывали 8 мл. «царской водки» (смесь концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в соотношении 2:6 мл) и нагревали на электрической плитке на асбестовой ткани. После растворения образца и упаривания до 2–4 мл раствор охлаждали до комнатной температуры, количественно переносили в мерную колбу на 25 мл и разбавляли до метки дистиллированной водой. Далее 15 мл полученного раствора вносили в тигли с графитовым порошком массой 0,18 г (вместимость одного электрода – 0,06 г). Параллельно проводили эти же операции с использованием эталонных растворов анализируемых элементов. Полученные смеси сначала упаривали на воздушной бане в течение 30 мин, затем прокаливали 30 минут в муфельной печи при температуре 550°C. Полученной смесью заполняли угольные электроды и проводили регистрацию спектров на спектрометре ДФС-458С с использованием фотоэлектрической приставки ФЭП-454. Расчет производился с помощью встроенной в ФЭП программы «Спектр».

В качестве объектов анализа были выбраны 14 образцов волос жителей и их домашних животных из городов Перми и Екатеринбурга.

Результаты анализа приведены в таблице. Для сравнения были выбраны референсные значения концентрации тяжелых металлов [8].

Результаты

Таблица

Среднее содержание тяжелых металлов в биосубстратах людей и их домашних животных из гг. Екатеринбурга и Перми ($P = 0,95$; $n = 3$)

Me	Референсные значения, мкг/г	Содержание металлов в пробах волос и шерсти, мкг/г			
		Люди		Домашние животные	
		г. Пермь	г. Екатеринбург	г. Пермь	г. Екатеринбург
Mg	25-500	163	218	417	172
Co	0,004-0,5	1,4	6,2	2,0	0,86
Mn	0,25-7	4,0	21	5,0	3,0
Cu	9-50	20	38	33	24
Mo	0,015-0,1	2,2	3,4	13	1,0
Cr	0,04-1	13	16	10	5,7
Zn	140-500	232	479	130	55
Fe	13-177	356	305	327	260
Cd	0,05-0,5	0,34	2,2	0,50	0,20
As	<1	0,37	1,8	0,20	0,13
Pb	0,1-5	9,2	13	24	11
Al	1-40	74	98	103	90
Ba	0,2-1	67	80	54	25
Be	0,005-0,01	-	+	-	-
B	0,1-3,5	19	15	27	17
Ni	0,1-2	7,9	14	19	6,0

Из таблицы следует, что содержание Mg, Co, Mn, Cu, Mo, Cd, Pb, Al, B и Ni в шерсти кошек из Перми выше, чем у людей в волосах. Исключение составляют только Cr, Zn, Fe, As, Ba. В Екатеринбурге концентрация в волосах всех ТМ (кроме бора) гораздо выше у людей. Вероятно, это частично связано с повышенным содержанием всех элементов (кроме железа и бора) в организме людей из Екатеринбурга, где, очевидно, большее количество загрязняющих предприятий, чем в Перми. Об этом косвенно свидетельствует наличие в волосах людей поллютанта 1 класса опасности бериллия в Екатеринбурге, который отсутствует в Перми.

Заключение

Анализ волос на содержание микроэлементов становится популярным методом для оценки воздействия окружающей среды на здоровье. Исследование, проведенное в Пермском и Екатеринбургском регионах, показывает, что в волосах кошек из Перми обнаружено более высокое содержание ряда элементов по сравнению с человеческими волосами. В Екатеринбурге же концентрация тяжелых металлов у людей значительно выше, что может быть связано с более высоким уровнем загрязнения из-за развитой промышленности. Также в волосах жителей Екатеринбурга найден бериллий — поллютант 1 класса опасности, отсутствующий в Перми, что подчеркивает различия в экологической ситуации между двумя городами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Список источников

1. Зигель Х., Зигель А. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. 368 с.
2. Gberindyer F.A., Shima F.K., Ahur V.M., et. al. Potentially toxic metals in dust, blood, and hairs from exposed security dogs in an oil and gas industry // Vet Ital. 2022. V. 58(4). P. 48–61.
3. Bansal O.P. The Concentration of the Potentially Toxic Metals in Human Hair, Nails, Urine, Blood, and Air, and Their Impact on Human Health: a Review // European Journal of Theoretical and Applied Sciences. 2023. V. 1(2). P. 185–216.
4. Giugliano R., Crescio M.I., Cosma V. et al. Mortality and heavy metals environmental exposure: a study in dogs // Frontiers in Veterinary Science. 2024. V.10. P. 1–11.
5. Dettori A., Ferroni L., Felici A. et al. Canine mortality in Umbria region (Central Italy): a population-based analysis // Vet Res Commun. 2023. V. 47 P. 1–6.
6. Hegedus C., Andronie L., Uiuui P. et al. Pets, Genuine Tools of Environmental Pollutant Detection // Animals. 2023. 13(18). P. 1–29.
7. Goran G.V., Badea E., Crivineanu V. Hair mineral content analysis in cats with different liver disorders // Scientific Works. Series C. Veterinary Medicine. Vol. LXIII (1). P. 83–97.
8. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А. и др. Оценка достоверности проведения химического анализа волос методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2018. № 12. С. 25–36.

Об авторах

Меньшикова Людмила Андреевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, lyuda.menshikova.01@inbox.ru

Торопов Леонид Иванович, к.х.н, с.н.с, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, leontor2@gmail.com

About the authors

Menshikova Lyudmila A., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, lyuda.menshikova.01@inbox.ru

Toropov Leonid I., Cand. (chemical sciences), s.s., associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, leontor2@gmail.com

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Михайлова М.С.^{1,2}, Медведева Н.А.¹, Возяков А.О.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Публичное акционерное общество «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

Синтетический диоксид кремния, легированный оксидом бора, широко используется в области фотоники в качестве деталей конструкции оптического волокна и лазеров. Один из перспективных методов получения является золь-гель технология, которая позволяет достичь необходимых показателей. Важным аспектом представляет собой понимание механизма образования $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ системы и особенности процесса, которые ведут к большим потерям содержания оксида бора.

Ключевые слова: легированный кварц, оксид бора, золь-гель метод.

THE MECHANISM OF FORMATION OF THE $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ SYSTEM OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD

Mikhailova M.S.^{1,2}, Medvedeva N.A.¹, Vozyakov A.O.²

¹ Perm State University, Perm, Russia

² PJSC Perm scientific-industrial instrument making company (PNPPK), Perm, Russia

Synthetic silicon dioxide doped with boron oxide is widely used in the field of photonics as structural parts of optical fibres and lasers. One of the promising production methods is sol-gel technology, which allows to achieve the required performance. An important aspect is to understand the mechanism of formation of $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ system and the peculiarities of the process that lead to large losses of boron oxide content.

Keywords: doped quartz, boron oxide, sol-gel method.

Введение

Перспективным и актуальным направлением дальнейшего развития темы получения особо чистого кварца является тематика синтеза диоксида кремния с требуемым содержанием примеси легирующего компонента. Он используется для изготовления лазеров [1–3], нагружающих стержней, входящих в конструкцию оптического волокна типа PANDA [4, 5], и всех деталей, входящих в конструкцию оптоволокна. Принцип действия легирующих добавок основан на изменении показателя преломления относительно чистой системы SiO_2 [6].

Так как оксид бора (B_2O_3) понижает показатель преломления, зачастую его вводят для формирования светоотражающей оболочки оптического волокна. В свою очередь, для повышения показателя преломления используют, например, P_2O_5 [7].

При длине волны 1,55 мкм показатель преломления чистого диоксида кремния составляет ~1,444 [8], как можно заметить на рис. 1, введение бора понизило показатель преломления относительно SiO_2 , и при достижении концентрации фосфора 2,75 вес.% показатель преломления выравнивается со значением нелегированного кварцевого стекла. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к повышению показателя преломления.

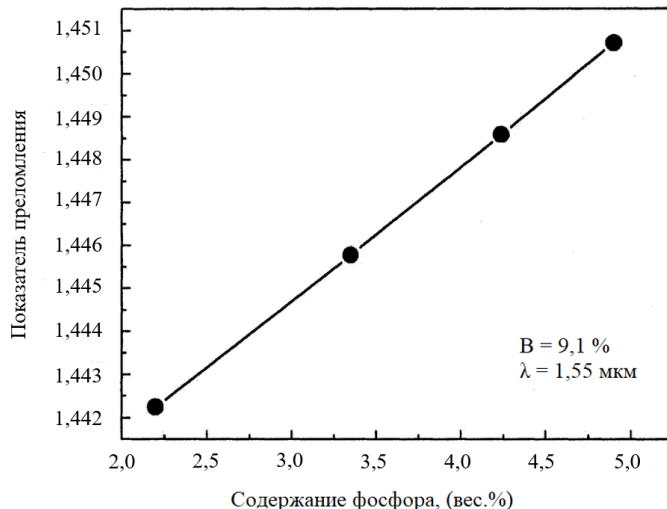


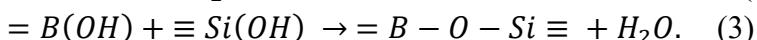
Рис. 1. Зависимость показателя преломления от содержания фосфора в кварцевом стекле при концентрации бора 9,1% и длине волны 1,55 мкм [7]

Получение легированного диоксида кремния в мировой практике распространено различными методами. Для оптоволоконной продукции используются методы группы CVD и золь-гель метод, так как данные методы позволяют достичь требуемых характеристик по чистоте материала таких, как низкое содержание OH-групп (0,001 – 0,006 вес. %) [9, 10] и примеси других элементов (до уровня ppb) [11]. В большинстве случаев боросиликатное стекло получают методом MCVD, с его принципом, преимуществами и недостатками можно ознакомиться в источниках [6, 12–14]. Получение легированного кварца золь-гель методом не столь распространено и изучено, поэтому в следующих разделах рассмотрен механизм, возникающие проблемы в процессе получения на основе боросиликатной системы ($\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$).

Механизм образования

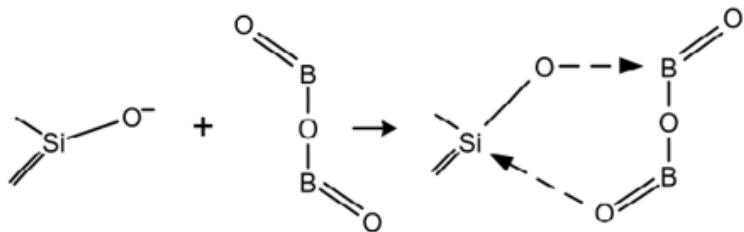
Бор в образующейся системе может находиться в виде: связей $= B - O - Si \equiv$, которые наблюдаются в стеклообразном состоянии, $= B - O - B =$ и $= B - OH$, которые существуют на всех стадиях процесса, исключая термическую обработку при высоких температурах.

Образование данных связей подобно тому, как образуется кремниевая сетка при гидролизе кремнийсодержащих прекурсоров. Процесс описывается следующими уравнениями [15]:



Большая часть бора встраивается и остается долгое время в виде борной кислоты. В таком случае борная кислота связана с кислородно-кремниевой решеткой слабыми водородными связями, что является одной из основных причин потерь бора [16, 17]. Перевод из борной кислоты в состояние, где бор связан с кремнием через кислородный мостик происходит при термической обработке [15], авторы работ [15, 18, 19] отмечают характерный для этого перехода интервал температур 450 – 500 °C.

В тонкоплёночных покрытиях наблюдается схожее поведение боросиликатной системы [20]. Процесс образования наблюдается в три фазы: при температуре 433 К происходит разложение борной кислоты и поликонденсация, в течение второй фазы образуется промежуточное соединение (которое разлагается до порошкообразной $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ системы) по уравнению:



Введение борной кислоты создаёт систему с уменьшенными значениями энергии активации, что приводит к понижает температуру разложения плёнки на 150 К в сравнении с чистым SiO_2 , но для первой фазы требуется больше энергии (табл.).

Таблица

Энергия активации процессов получения порошков [20]

Система	Фазы	T, K	E_a , кДж/моль
SiO_2	1	333 – 433	48,9
	2	433 – 973	70,4
$\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$	1	333 – 433	54,2
	2	433 – 823	37,9

Максимальное содержание оксида бора в плёнке достигает 40% по массе, так как при больших загрузках борной кислоты возникает ограничение, заключающееся в плохой растворимости в этаноле [20].

Особенности процесса

В литературе чаще всего выделяют стадии, где наблюдаются основные потери бора: гелеобразование, удаление дисперсионной среды и термическая обработка [21], что обусловлено испарением алcoxидов бора и борной кислоты в течение указанных выше этапов [22].

В литературе описаны параметры системы, позволяющие снизить процент потерь бора. Отмечается, что при номинальных загрузках бора в образце, где значение водородного показателя среды составляло 2,5, осталось легирующего компонента больше, чем при синтезе с $\text{pH} = 1,0$ [22]. Также для получения продукта с большим количеством бора, температура гидролиза должна быть стандартной ($\sim 25^\circ\text{C}$), сушка – при температуре выше стандартной, так как вода легко гидролизует связи $= \text{B} - \text{O} - \text{Si} \equiv$ [23]. Сказывается пористость гелей: менее пористый материал лучше удерживает введённый бор. Наблюдаются выщелачивание бора при взаимодействии гелей с атмосферой (влажным воздухом) с образованием отдельной фазы – борной кислоты [16]. Поэтому следует минимизировать воздействие атмосферы перед сушкой гелей и термической обработкой. Несмотря на всё перечисленное, механизм образования системы в процессе легирования является сложным, многостадийным и зачастую требует дополнительных исследований при переходе от лабораторных условий к производственным.

Заключение

Рассмотрен механизм образования $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ системы и условия проведения синтеза для получения образцов с минимально возможными потерями бора. В случае преодоления

ограничений по содержанию бора золь-гель метод получения легированного кварцевого стекла может стать хорошим альтернативным методом на ровне с MCVD.

Список источников

1. Langner A., Schoetz G., Such M., Schwerin M. et al. Method for fluorinating doped quartz glass // Hanau, US Patent No 20160289116 A1. 2016.
2. Mackay R., Aitkenhead A.H., Hardy M. SU-FF-T-355: Investigation of Doped Quartz Fibre Detectors for Radiotherapy Dosimetry Applications // Medical Physics – 2009. – Vol. 36, no 6. DOI:10.1118/1.3181836.
3. Investigations of the neodymium doped quartz glasses obtained by the hybrid sol-gel method / H. Niciu, M. Secu, C. Vasiliu et al. // OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS-RAPID COMMUNICATIONS – 2010. – Vol. 4, no 10. – P. 1620–1623.
4. DiGiovanni D.J. Polarization-maintaining (pm) double-clad (dc) optical fiber // Mountain Lakes, US, Patent No 2016/0126692 A1. 2016.
5. Курбатов А.М. Способ получения одномодового волоконного световода // Пермь, RU, Патент № 2164698 C2. 2001.
6. Иванов Г.А., Первадчук В.П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон: учеб. пособие – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2011. – 171 с.
7. Silicon-dioxide waveguides with low birefringence / L. Grave de Peralta, A. Bernussi, H. Temkin et al. // IEEE Journal of Quantum Electronics – 2003. – Vol. 39. – P. 874–879. DOI: 10.1109/JQE.2003.813194.
8. RefractiveIndex.INFO website. Refractive index database [Электронный ресурс] / ред. Mikhail Polyanskiy, 2008–2025. URL: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Malitson> (дата обращения 14.05.2025).
9. Безгидроксильное кварцевое стекло для волоконных световодов с малыми потерями и его сравнительные радиационно-оптические свойства / А.Г. Боганов, Е.М. Дианов, Л.С. Корниенко и др. // Квантовая электроника – 1977. – Т. 4, № 5. – С. 996–1003.
10. Low-loss silica core-borosilicate clad fiber optical waveguide / J.B. MacChesney, R.E. Jaeger, D.A. Pinnow et al. // Applied Physics Letters – 1973. – Vol. 23, no 6. – P. 340–341. DOI:10.1063/1.1654911.
11. Nagel S., MacChesney J., Walker K. An overview of the modified chemical vapor deposition (MCVD) process and performancein / IEEE Journal of Quantum Electronics – 1982. – Vol. 18, no 4. – P. 459–476. DOI: 10.1109/JQE.1982.1071596.
12. Шумкова Д.Б., Левченко А.Е. Специальные волоконные световоды: учеб. пособие – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2011. – 178 с.
13. Ероньян М. А., Мешковский И. К. Основы нанотехнологии анизотропных одномодовых волоконных световодов. Учебное пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 80 с.
14. Жирнова С. В. Методические указания для самостоятельной работы по дисциплине «Активные среды твердотельных лазеров» – В.: ВлГУ, 2014. – 53 с.
15. Irwin A.D., Holmgren J.S., Jonas J. Solid state ^{29}Si and ^{11}B NMR studies of sol-gel derived borosilicates / Journal of Non-Crystalline Solids – 1988. – Vol. 101, no 2–3. – P. 249–254. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90160-3.
16. Varma K.S. Sol-gel synthesis of alkali-free borosilicate glass // St. Helens, WO, Patent No 1998042627 A1. 1998.
17. Irwin A.D., Holmgren J.S., Zerda T.W., Jonas J. Spectroscopic investigations of borosiloxane bond formation in the sol-gel progress / Journal of Non-Crystalline Solids – 1987. – Vol. 89. – P. 191–205. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80332-0.

18. Sol–Gel Synthesis and Investigation of Hybrid Organic–Inorganic Borosilicate Nanocomposites / I.N. Tsvetkova, O.A. Shilova, V.V. Shilov et al // Glass Physics and Chemistry – 2006. – Vol. 32, no. 2. – P. 218–227. DOI: 10.1134/S1087659606020155.
19. Цветкова И.Н. Золь-гель синтез и исследование физико-химических свойств фосфоросиликатных, боросиликатных и фосфатных материалов: автореф. дис. Кандидата химических наук: 02.00.04/ И.Н. Цветкова; науч. Рук. О.А. Шилова. – Санкт-Петербург; РАН им. И.В. Гребенщикова.
20. Synthesis and Physical and Chemical Properties of $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ Thin Film Systems and Powders / A.G. Mal'chik, S.v. Litovkin, V.I. Seregin et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering – 2016. – Vol. 146. – P. 012066. DOI: 10.1088/1757-899X/142/1/012066.
21. Nogami M., Moriya Y. Glass formation of the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ system by the gel process from metal alkoxides / Journal of Non-Crystalline Solids – 1982. – Vol. 48. – P. 359–366. DOI: 10.1016/0022-3093(82)90171-5.
22. Organically Modified $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ Gels Displaying a High Content of Borosiloxane (=B-O-S) Bonds / G. D. Soraru, N. Dallabona, C. Gervais et al. // Chemistry of materials –1999. – Vol. 11, no 4. – P. 910–919. DOI: 10.1021/cm9803531.
23. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – NY.: Academic Press, 1990. – 908 p. ISBN 978-0-08-057103-4.

Лаборатории особо чистых материалов для фотоники ФГАОУ «ПГНИУ» за оказываемое содействие в развитии тематики получения легированных кварцевых стёкол.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах

Михайлова Мария Сергеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15; техник, Пермская научно-производственная приборостроительная компания, 614007, Россия, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106. maria.mkhv@yandex.ru

Медведева Наталья Александровна, кандидат химических наук, заведующая кафедрой физической химии, заведующая лабораториями ЦК НТИ Фотоника Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, nata-kladova@yandex.ru

Возяков Александр Олегович, начальник бюро новых разработок Пермская научно-производственная приборостроительная компания, 614 007, Россия, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106, al.vozyakov@gmail.com

About the authors

Mikhailova Maria S., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, The technician Perm scientific-industrial instrument making company, 614007, Russia, Perm, 25 Oktyabrya st., 106, maria.mkhv@yandex.ru

Medvedeva Natalya A., Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Physical Chemistry, Head of Laboratories CC of the STI Photonics Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, nata-kladova@yandex.ru

Vozyakov Aleksandr O., Head of the Bureau of New Developments Perm scientific-industrial instrument making company 614007, Russia, Perm, 25 Oktyabrya st., 106, al.vozyakov@gmail.com

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРАЗЕОДИМА (III) С ПОМОЩЬЮ 1,2-ДИГИДРОКСИ-3-N,N-ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛАНТРАХИНОНА

Мишкин В.Е., Аликина Е.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В работе предложен спектрофотометрический метод определения иона празеодима (III) на основе его комплексообразования с новым органическим реагентом – 1,2-дигидрокси-3-N,N-диэтиламинометилантрахиноном (ДЭАА). Найдены оптимальные условия для комплексообразования ионов празеодима (III) с ДЭАА (рН, концентрации реагента, буферного раствора) и спектрофотометрического определения (λ_{\max} , ε , линейный диапазон градуировочного графика). Установлено соотношение компонентов в образующемся комплексе.

Ключевые слова: празеодим, 1,2-дигидрокси-3-N,N-диэтиламинометилантрахинон.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PRASEODYMIUM (III) USING 1,2-DIHYDROXY-3-N,N-DIETHYLAMINOMETHYLANTHRAQUINONE

Mishkin V.E., Alikina E.N.

Perm State University, Perm, Russia

A spectrophotometric method for the determination of praseodymium (III) ion based on its complexation with a new organic reagent – 1,2-dihydroxy-3-N,N-diethylaminomethylanthraquinone (DEAA) – is proposed. Optimal conditions for the complexation praseodymium (III) ion with DEAA (pH, concentrations of reagent, buffer solution) and spectrophotometric determination (λ_{\max} , ε , linear range of the calibration graph) were found. The ratio of components in the formed complex was determined.

Keywords: praseodymium, 1,2-dihydroxy-3-N,N-diethylaminomethylanthraquinone.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) давно зарекомендовали себя в качестве ключевого компонента для создания широкого спектра современных инновационных материалов: от высокопрочных сплавов и магнитных систем до оптоэлектронных приборов. В последние годы спрос на РЗЭ непрерывно растет, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, приводящими к появлению все более совершенных технологий [1].

В то же время определение ионов РЗЭ, в том числе и празеодима (III), остается одной из самых сложных задач в области аналитической химии. Это обусловлено высокой степенью схожести их химических свойств. Спектрофотометрический анализ РЗЭ является одним из наиболее подходящих методов ввиду его высокой точности и относительной простоты выполнения, а также благодаря использованию относительно недорогого и доступного оборудования.

Так, например, предложен экстракционно-спектрофотометрический метод определения Pr (III) с использованием 2,7-динитрозо-1,8-дигидроксинафтилин-3,6-дисульфокислоты [2].

Для экстракции празеодима от других РЗЭ используют ди-(2-этилгексил)fosфорная кислоту при соотношении водной и органической фаз 20:1 при pH 1. А для определения измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 560 нм и pH 3,60 относительно контрольного раствора. Также известен перхлоратный метод спектрофотометрического определения Pr (III) [3]. Для этого оптическую плотность перхлората празеодима измеряют при длине волны 444 нм против контрольной пробы. Для удаления влияния мешающих РЗЭ были использованы производные спектры 4-ого порядка.

Нами исследовано комплексообразование празеодима (III) с аминометилированным производным ализарина, 1,2-дигидрокси-3-N,N-диэтиламинометилантрахинон (ДЭАА). При этом образуется соединение, окрашенное в фиолетовый цвет.

Установлено, что максимальная контрастность фотометрической реакции наблюдалась при значениях pH от 5,09 до 9,27. При этом максимальная оптическая плотность λ_{\max} 565 нм была зафиксирована в растворе с pH 6,16 и контрастностью реакции 130 нм (рис. 1).

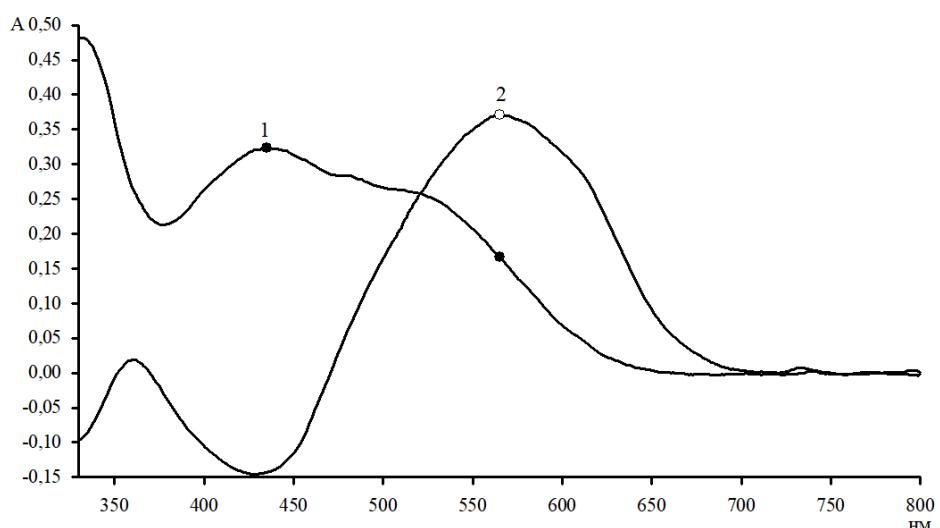


Рис. 1. Спектры поглощения ДЭАА и комплекса празеодима с ДЭАА. 1 – реагент $\lambda = 435$ нм, 2 – комплекс $\lambda = 565$ нм (СФ-2000, $C_{\text{Pr(III)}} = 0,08$ ммоль/л, $C_R = 0,16$ ммоль/л, $V_{\text{ФР}} = 25,0$ мл, $l = 1$ см)

Комплекс празеодима (III) с ДЭАА образуется мгновенно, а его окраска остается стабильной как минимум в течение 1 часа, что говорит о его высокой устойчивости. Стоит отметить, что порядок добавления реагентов влияет на образовании комплексного соединения. Установлено, что фотометрическая реакция проходит с большей эффективностью при следующей последовательности введения веществ: ион празеодима (III), буферный раствор, ДЭАА. Это связано с тем, что буферный раствор активирует ион празеодима, а не органический реагент.

Необходимое оптимальное значение pH раствора устанавливали введением 1 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора. Исследовано соотношение компонентов в комплексе методом насыщения (рис. 2 и 3). Максимальное светопоглощение достигается введением 0,16 ммоль/л реагента и 0,08 ммоль/л ионов празеодима для создания соотношения концентрации $[\text{Pr}^{3+}]:[\text{R}] = 1:2$. Также наблюдается образование промежуточного комплекса с соотношением $[\text{Pr}^{3+}]:[\text{R}] = 1:1$ (рис. 2). Однако при дальнейшем введение ДЭАА оптическая плотность начинает снижаться. Это связано с отклонением от оптимального значения pH, так как реагент был растворен в 0,05 моль/л HCl.

Поэтому была построена еще одна зависимость от реагента, уже с 2 мл буферного раствора.

Но и в этом случае наблюдаются те же изломы в точках насыщения.

Изучение состава комплекса проводили также методом изомолярных серий (рис. 4). Для этого фотометрировали растворы с антибатными соотношениями реагента и празеодима: 1:9; 2:8; 3:7 и т.д. Максимальное светопоглощение зафиксировали при соотношении празеодима и реагента 2:3. А при проведении касательных можно увидеть, что также образуются комплексные соединения соотношениями $[Pr^{3+}]:[R]$ равными 1:1 и 1:2. Поэтому можно предположить, что процесс комплексообразования протекает ступенчато, с образованием двух промежуточных соединений.

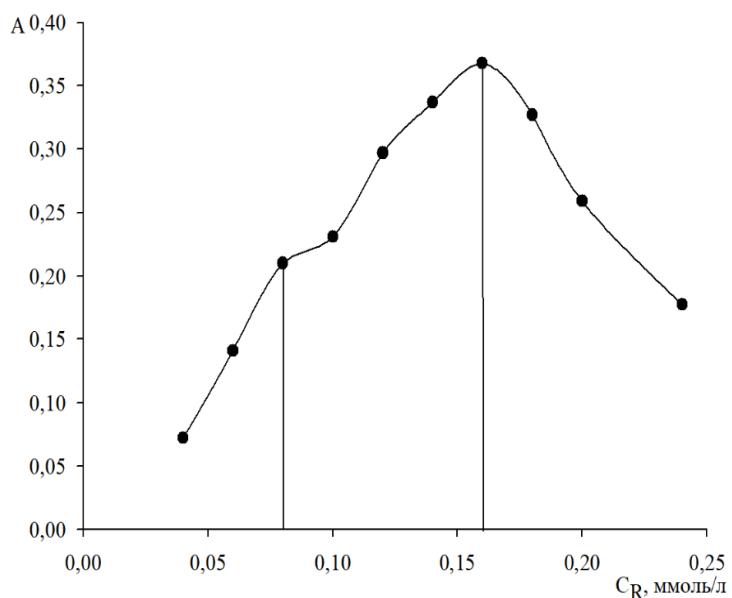


Рис. 2. Зависимость комплексообразования от концентрации ДЭАА (Юнико-1201, $\lambda_{\max} = 565$ нм, $l = 0,5$ см, $C_{Pr(III)} = 0,08$ ммоль/л, $V_{БР} = 1$ мл, $V_{ФР} = 25$ мл, $pH 6,16$)

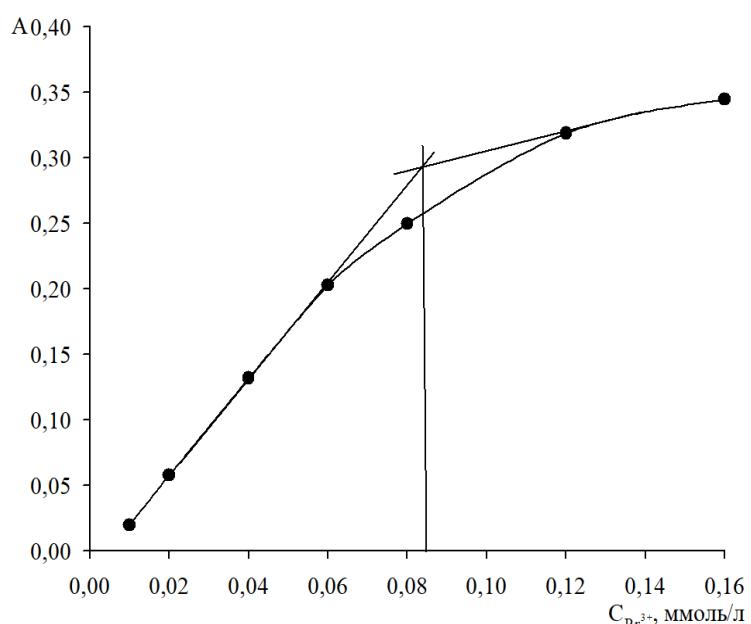


Рис. 3. Зависимость комплексообразования от концентрации празеодима (Юнико-1201, $\lambda_{\max} = 565$ нм, $l = 0,5$ см, $C_R = 0,16$ ммоль/л, $V_{БР} = 1$ мл, $V_{ФР} = 25$ мл, $pH 6,16$)

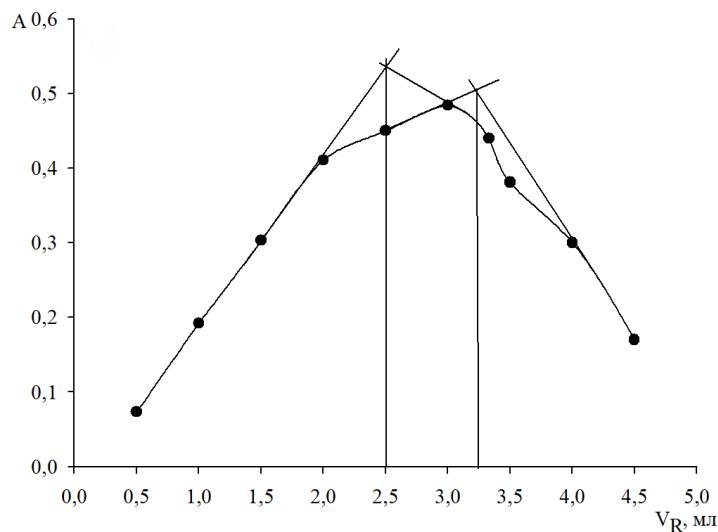


Рис. 4. Зависимость комплексообразования от состава изомолярного раствора (Юнико-1201, $\lambda_{\max} = 565$ нм, $l = 1$ см, $C_{Pr(III)} = 0,08$ ммоль/л, $C_R = 0,16$ ммоль/л, $V_{БР} = 1$ мл, $V_{ФР} = 25$ мл, pH 6,16)

Также для подтверждения состава комплексного соединения был использован метод Асмуса и метод пересечения кривых. Оба метода подтвердили, что основой комплекс имеет соотношение $Pr:R = 1:2$.

В оптимальных условиях комплексообразования построили градуировочный график (рис. 5). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,01 до 0,08 ммоль/л раствора Pr^{3+} или от 0,0352 до 0,2818 мг Pr^{3+} в 25 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения при этом составляет $7,0 \cdot 10^3$, что говорит о высокой чувствительности данной спектрофотометрической реакции.

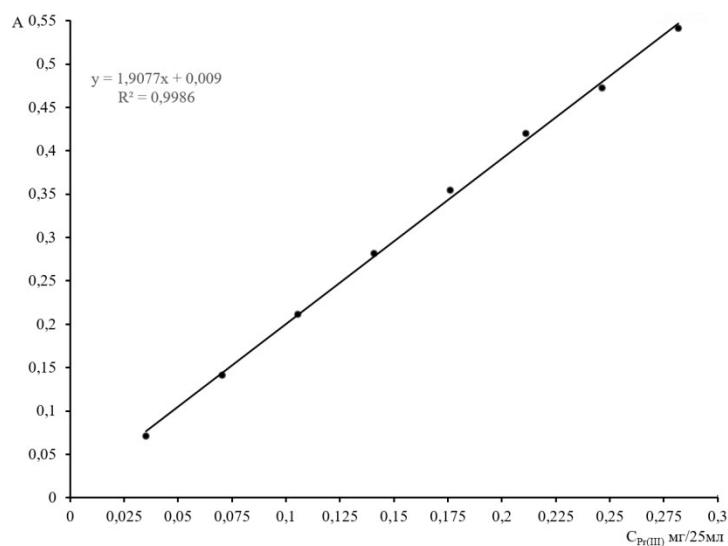


Рис. 5. Градуировочный график для определения Pr (III) с ДЭАА (Юнико-1201, $\lambda_{\max} = 565$ нм, $l = 1$ см, $C_R = 0,16$ ммоль/л, $V_{БР} = 1$ мл, $V_{ФР} = 25$ мл, pH 6,16)

Рассчитана условная константа устойчивости исследуемого комплексного соединения по методу разбавления Бабко. Она составила $\beta_{MRn} = 3,43 \cdot 10^{13}$.

Изучено влияние мешающих ионов на комплексообразование празеодима с

фотометрическим реагентом. Установлено, ионы скандия незначительно влияют на определение празеодима (относительная ошибка меньше 5 %) при соотношении $[M_{\text{осн.}}]:[M_{\text{меш.}}] = 1:1$. Для галлия это соотношение 9:1, для индия – 5:1, для церия 10:1, для алюминия – 20:1, для самария – 15:1, а для железа (III) – 100:1.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Наумов А.В. Обзор мирового рынка редкоземельных металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2008. № 1. С. 22–31.
2. Нуржонова Ф.Ф., Кутлимуротова Н.Х., Тоджимухаммедов Х.С. Экстракционно-спектрофотометрическая методика определения празеодима с помощью 2,7-динитрозо-1,8 - дигидроксинафталин-3,6-дисульфокислоты // Universum: химия и биология. 2022. № 3 (93). С. 59–62.
3. Abdou A.A., Abdelfattah N.A. & Weheish H.L. Development of a procedure for spectrophotometric determination of Pr (III) from rare earth elements (REEs) concentrate // SN Applied Sciences. 2019. № 1:479. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0494-4>

Об авторах

Мишкин Владислав Евгеньевич, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, mishkinv@icloud.com

Аликина Екатерина Николаевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Mishkin Vladislav E., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, mishkinv@icloud.com

Alikina Ekaterina N., candidate of chemical sciences, associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, alikina-en@yandex.ru

ВЛИЯНИЕ АНТИПИРЕНА ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Набутова К.В., Яхина Г.С.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

Проведено сравнение композиций с различными типами наполнителей. Изучены их влияние на прочность при растяжении, модуль упругости, ударную вязкость и термостойкость полученных материалов.

Полученные результаты показывают, что тип и концентрация наполнителя оказывают существенное влияние на физико-химические свойства полипропиленовых композиций.

Ключевые слова: композиционные материалы, полипропилен, модуль упругости, крутящий момент.

EFFECT OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE FLAME RETARDANT ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE-BASED COMPOSITES

Nabutova K.V., Yakhina G.S.

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

The compositions with different types of fillers are compared. Their effect on the tensile strength, modulus of elasticity, impact strength and heat resistance of the obtained materials has been studied.

The results show that the type and concentration of filler have a significant effect on the physico-chemical properties of polypropylene compositions.

Keywords: composite materials, polypropylene, modulus of elasticity, the torque.

Композиционные материалы (композиты) - многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной матрицы, армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы, их соотношения, формы и размера частиц наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств.

Целью создания полимерного композиционного материала (ПКМ) является объединение схожих или различных компонентов для получения материала с новыми заданными свойствами и характеристиками, отличными от свойств и характеристик исходных компонентов. В качестве матрицы-связующего в ПКМ часто используются крупнотоннажные полиолефины, в частности полипропилен (ПП). Большинство свойств, полученных композитов оказываются улучшенными по сравнению со свойствами исходных компонентов. С появлением такого рода материалов возникла возможность селективного выбора свойств композитов, необходимых для нужд каждой конкретной области применения.

Одними из распространенных наполнителей являются антипириены, которые придают необходимые для полиолефинов свойства, такие как, уменьшение скорости горения, коксообразование, улучшение механических и физических свойств композиционных материалов. Следовательно, использование антипириенов в создании композиционных материалов является актуальной задачей в современном мире [1].

В данной работе в качестве основного компонента антипириеновой добавки выбран полифосфат аммония (ПФА) отечественного производства, который применялся в составе смеси с боратом цинка и пентаэритритом.

Получение композитов в виде лопаток осуществляли на лабораторной установке "PlastographEC" (Brabender, Германия), в течение 10 минут при температуре 190 °C и скоростью 30 об/мин с последующим прессованием на гидравлическом автоматическом прессе «AutoMH-NE» (Carver, США) при температуре 190 °C и выдержке под давлением 5000 кгс в течение 10 минут.

Установлено, что при увеличении содержания ПФА в ПКМ на основе ПП (при фиксированном содержании бората цинка и пентаэритрита) происходит повышение максимального крутящего момента при вращении роторов в камере смешения пластографа по сравнению со значением максимального крутящего момента индивидуального ПП (рис. 1), а, следовательно, и к некоторому усложнению переработки композиционного материала.

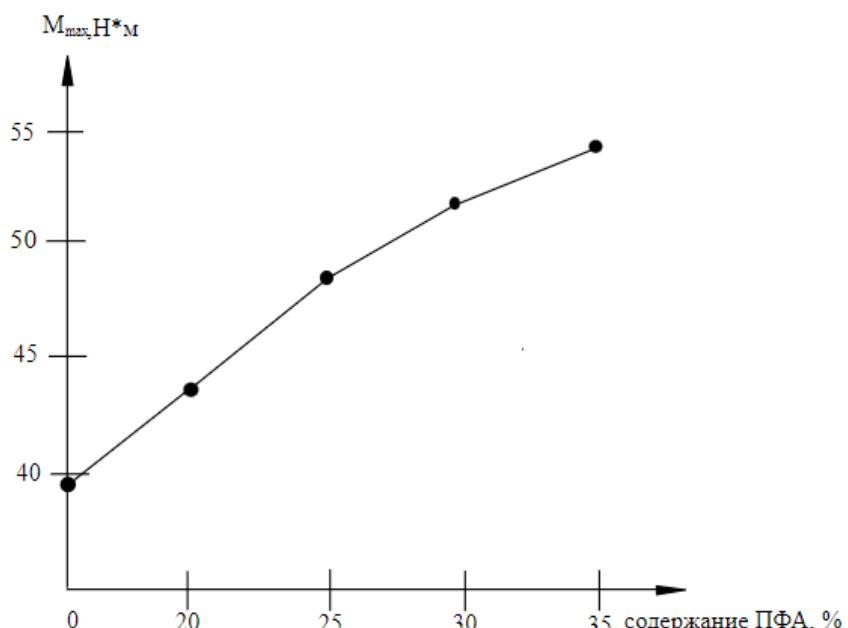


Рис. 1. Зависимость максимального крутящего момента композитов на основе ПП от содержания ПФА

Вместе с тем, при содержании ПФА до 30 % визуально происходит удовлетворительное смешение компонентов композиции с равномерным распределением органического наполнителя по объему материала.

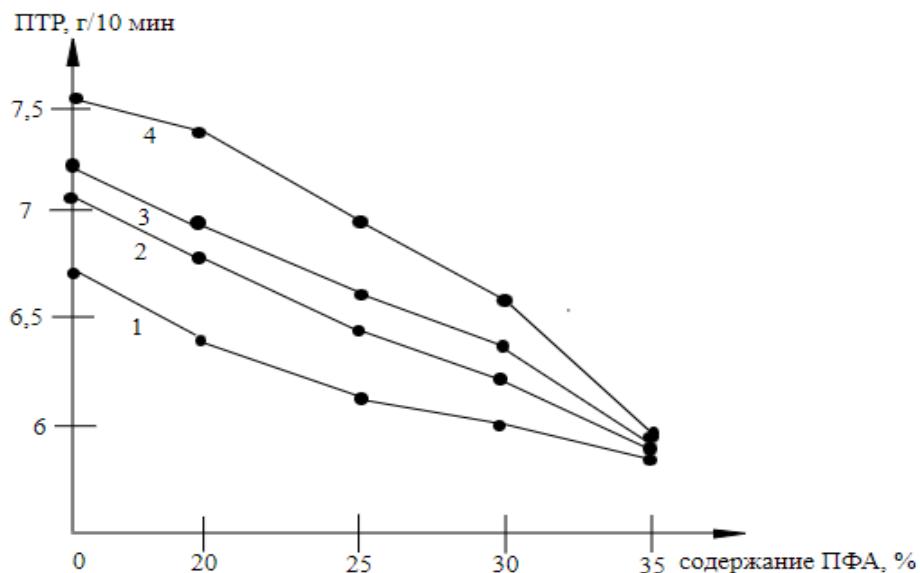


Рис. 2. Зависимость ПТР от содержания ПФА. (1-без стеарата цинка, 2- со стеаратом цинка 1%, 3- со стеаратом цинка 2%, 4- со стеаратом цинка 3%)

Одним из количественных критериев, используемых при выборе способа переработки ПКМ, является показатель текучести расплава (ПТР). Из графика зависимости ПТР от содержания ПФА в полипропиленовом композите (рис. 2) видно, что с увеличением содержания антиприпана уменьшается ПТР, следовательно, увеличивается вязкость композита. Введение такой процессинговой добавки, как стеарата цинка, к сожалению, заметного влияния на вязкость композита не оказывает, и его введение нецелесообразно.

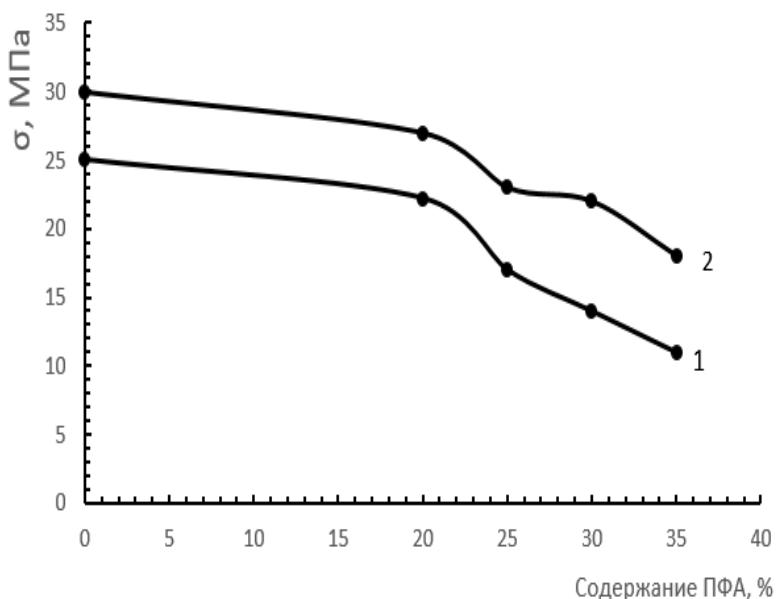


Рис. 3. Зависимость прочности при разрыве композита на основе ПП от содержания ПФА, 1- в отсутствие мела, 2- в присутствии мела

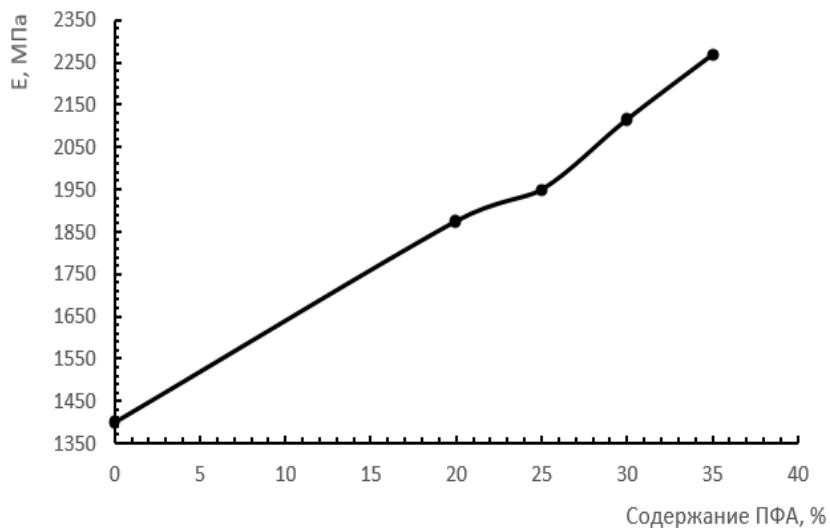


Рис. 4. Зависимость модуля упругости полипропиленового композита от содержания ПФА

При изучении физико-механических свойств композитов на основе ПП в присутствии антиприреновой добавки установлено, что ее включение приводит к снижению прочности при разрыве (рис.3) и увеличению модуля упругости (рис. 4), т.е. жесткости материала. Для снижения этого эффекта использовался карбонат кальция (мел), присутствие которого позволяет поддерживать прочностные характеристики на удовлетворительном уровне.

В таблице представлены сведения об огнестойкости полипропиленовых композитов, из которых следует, что введение мела к тому же позволяет при меньших количествах ПФА добиться уменьшения времени затухания.

Таблица

Огнестойкость полипропиленовых композитов

Состав композита	ПФА 20%/борат цинка-3%/пентаэритрит-1%,	ПФА-25%/мел-5%/борат цинка-5%	ПФА-30%/борат цинка-5%/пентаэритрит-1%	ПФА-35%/борат цинка-3%/пентаэритрит-1%, стеарат цинка-1%
$\tau_{зат.с, не более}$	Не затухает	30	Не затухает	60
Эффект коксообразования	+	++++	++	+++
Возникновение горящих капель	есть	есть	есть	есть

Из таблицы 1 видно, что рецептура, характеризующаяся наименьшим временем затухания 30 с имеет состав ПП-65%/ПФА-25%/мел-5%/борат цинка-5%.

Таким образом, введение антипиренов в композиции на основе ПП приводит к изменению физико-механических свойств, при этом, варьируя количество добавки можно получать композиции, характеризующиеся принципиальными различиями в огнестойкости.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Lazar ST, Kolibaba TJ, Grunlan JC. Flame-retardant surface treatments. *Nat Rev Mater* 2020; 5:259–75. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0164-6>.
2. Разработка трудногорючих полимерных композитов на основе полипропилена с содержанием полифосфат аммония и пиперазина / А. А. Псянчин, Е. М. Захарова, М. В. Базунова, В. П. Захаров // Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 79, № 9. – С. 77-82. – DOI 10.37952/ROI-jbc-01/24-79-9-77. – EDN GAOETY.

Об авторах

Набутова Ксения Владимировна, магистрант, Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

Яхина Гульнур Салаватовна, студент, Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

About the authors

Nabutova Kseniya V., master's student, Ufa University of Science and Technology, 450076, Russia, Ufa, Zaki Validi St., 32

Yakhina Gulnur S., student, Ufa University of Science and Technology, 450076, Russia, Ufa, Zaki Validi St., 32

ВЛИЯНИЕ ПЭГ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НПАВ СИНТАНОР 7С

Новоселов К.П., Щербань М.Г.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Обсуждается влияние чистоты неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Синтанор-7С на его адсорбцию на границе раздела жидкость-газ. Стала грометрическим методом определили критические концентрации мицеллообразования (ККМ) растворов товарного и очищенного НПАВ. На основе теории Ленгмюра рассчитали основные параметры, такие, как предельная адсорбция, площадь молекулы и константа адсорбционного равновесия К.

Ключевые слова: неионогенный ПАВ, адсорбция, критическая концентрация мицеллообразования, ста грометрический метод, площадь молекулы.

THE EFFECT OF PEG ON COLLOIDAL CHEMICAL PROPERTIES NPAV SYNTANOR 7C

Novoselov K.P., Shcherban M.G.

Perm State University, Perm, Russia

The correlation between purity of a non-ionic surfactant Sintanor-7C and its adsorption on the gas-liquid interface is discussed. The stalagmometric method determined critical micelle concentration (CMC) for solutions of technical and pure surfactant. Main parameters, such as the limiting adsorption, the area of the molecule and the homological series of K constant, were calculated using Langmuir theory.

Keywords: polyethylene glycol, adsorption, critical micelle concentration, stalagmometric method, area of molecule.

Изучение взаимодействия оксиэтилированных спиртов с различными поверхностями представляет значительный интерес в области материаловедения и прикладной химии, поскольку применение данного класса веществ, способного адсорбироваться на межфазной границе, позволяет существенно изменить свойства поверхности, в частности, её отношение к процессам смачивания.

Полиэтиленовый воск, представляющий собой смесь высокомолекулярных алканов, характеризуется гидрофобной поверхностью с относительно низкой энергией поверхности [1]. Это обуславливает специфические взаимодействия с гидрофильными полимерами, такими как оксиэтилированные спирты, которые обладают способностью к образованию водородных связей [2]. Другим классическим примером неполярной поверхности является политетрафторэтилен (ПТФЭ) — один из наиболее инертных и гидрофобных полимеров с низким коэффициентом трения и высокой химической стойкостью [3].

Изотермы адсорбции поверхностно-активного вещества на поверхности твёрдого тела могут быть рассчитаны на основе изотерм адсорбции на границе раздела жидкость-газ. Согласно литературным данным, адсорбционная способность ПАВ зависит от присутствия примесей [4].

Поэтому представляло интерес сравнить коллоидно-химические характеристики товарного и очищенного ПАВа на различных межфазных границах.

Очистку проводили согласно методике, описанной в литературе ранее [5].

Молекулярную массу исходного и очищенного ПАВ определяли криоскопическим методом, используя в качестве растворителей бензол и циклогексан. Так же молекулярную массу определили эбулиоскопическим методом, в качестве основы для смеси использовали камфору. Всеми методами получено одно значение - молекулярная масса товарного синтанор С-7 составляет 500 г/моль, очищенного – 630 г/моль.

В данной работе было исследовано поведение товарного и очищенного ПАВ синтанор-7С на границе жидкость – газ. Для серии водных растворов обоих ПАВ методом висячей капли было измерено поверхностное натяжение. Изотермы поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах приведены на рисунке 1.

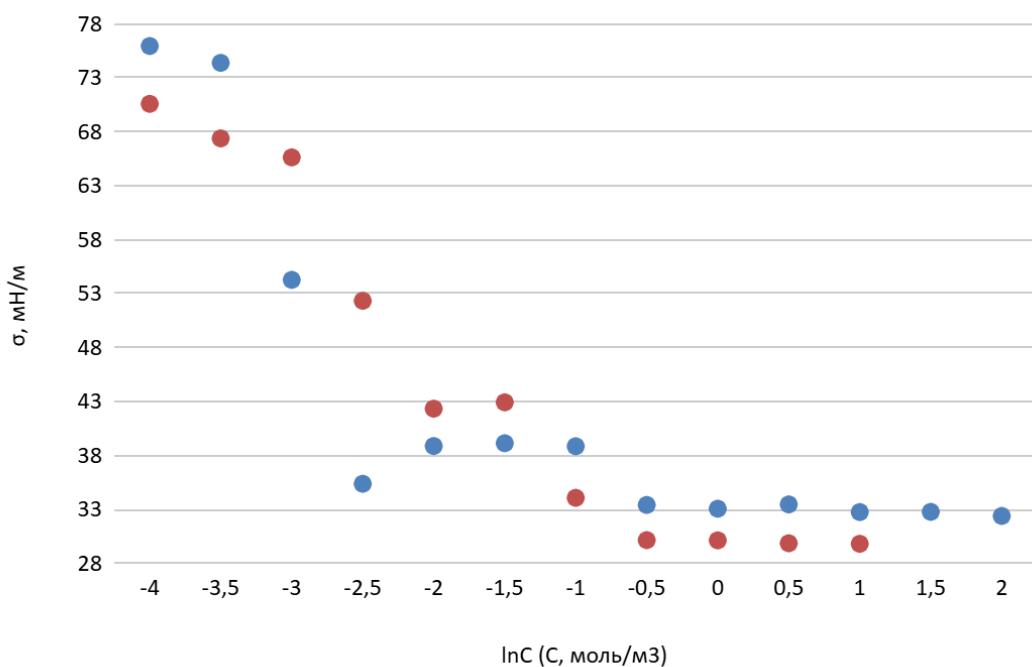


Рис.1. Графики зависимости поверхностного натяжения жидкость-газ для раствора товарного (синий) и очищенного (красный) ПЭГ

Из графиков видно, что при наличии низкомолекулярных примесей ниспадающая ветвь функции исходного ПАВ идёт круче, что указывает на более высокую поверхностную активность, так как ККМ меньше. Для товарного ПЭГ $\ln C = -2,5$ и $\ln C = -0,5$, для очищенного ПЭГ $\ln C = -2$ и $\ln C = -0,5$.

В программе TableCurve 2D определили функции, описывающие кривые $\sigma - \ln C$, с помощью них по уравнению Ленгмюра нашли предельную адсорбцию ПЭГ на границе разделов жидкость-газ [6].

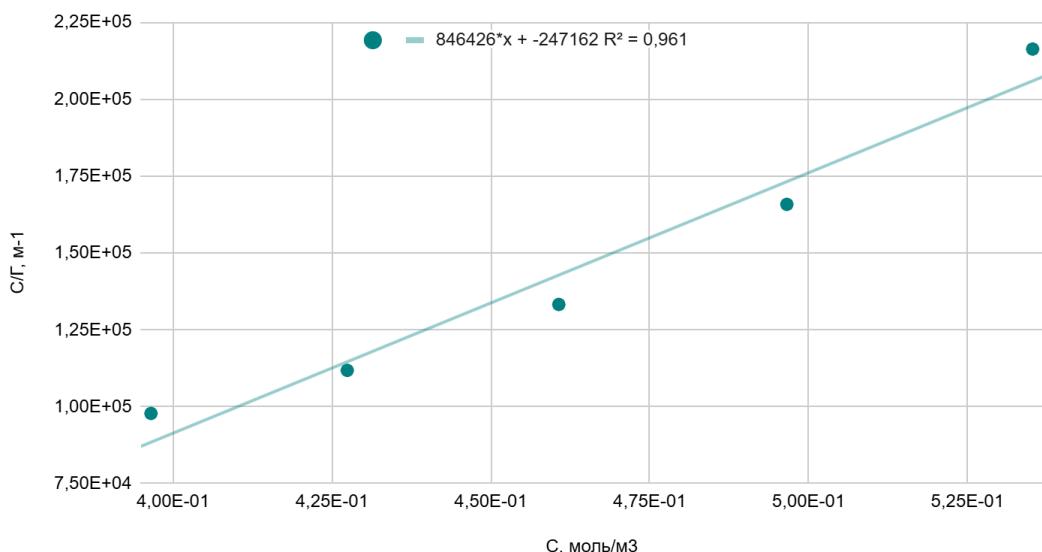


Рис. 2. График адсорбции С/Г - С раствора товарного ПЭГ

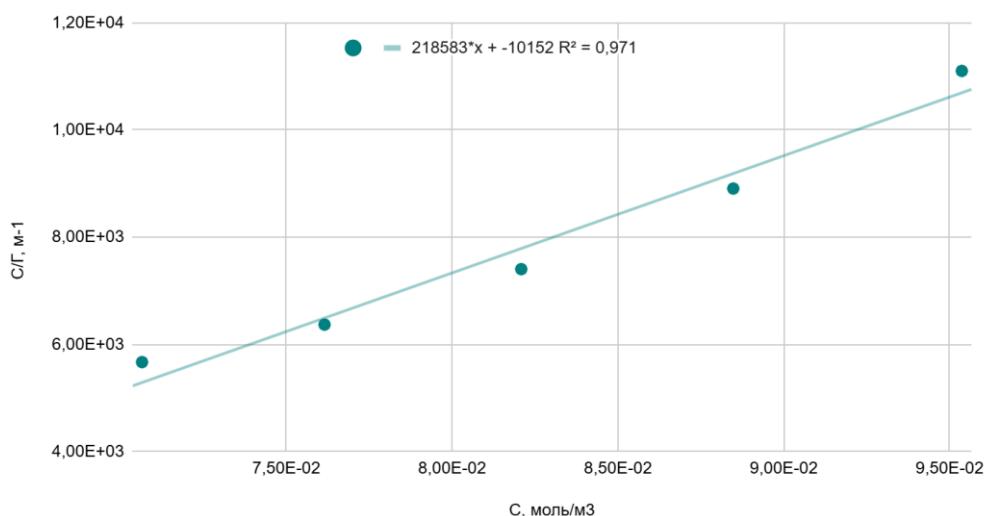


Рис. 3. График адсорбции С/Г - С раствора очищенного ПЭГ

Видно, что величина предельной адсорбции Γ_∞ товарного ПАВ значительно ниже ($\Gamma_\infty = 1/846426 = 1,18 \cdot 10^{-6}$ моль/м²), чем у очищенного ПАВ ($\Gamma_\infty = 1/218583 = 4,57 \cdot 10^{-6}$ моль/м²).

Площади поверхности молекул составили:

$$S_0(\text{тov.}) = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} = \frac{1}{1.18 \cdot 10^{-6} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 1.41 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$$

$$S_0(\text{оч.}) = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot N_A} = \frac{1}{4.57 \cdot 10^{-6} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 3.63 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

Значение постоянной K , характеризующей увеличение поверхностной активности при переходе к каждому следующему члену гомологического ряда, составило:

$$K(\text{тov.}) = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b_0} = \frac{1}{1.18 \cdot 10^{-6} \cdot 247162} = 3,42 \text{ м}^3/\text{моль}$$

$$K(\text{оч.}) = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot b_0} = \frac{1}{4.57 \cdot 10^{-6} \cdot 101152} = 2.16 \text{ м}^3/\text{моль}$$

Исходя из всех расчетов, видно, что товарный Синтанор 7-С имеет меньшую предельную адсорбцию жидкость-газ, то есть для предельной адсорбции требуется меньшее количество

моль ПАВ, большую площадь молекулы и большую константу К, то есть более старшие гомологи будут эффективнее снижать поверхностное натяжение раствора. Применение товарного ПЭГ для получения ПЭ и ПТФЭ более эффективно как с химической точки зрения, так и с экономической, так как он не требует очистки.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. G. Chakrabarty, M. Vashishtha, D. Leeder, Polyethylene in knee arthroplasty – A review, *J. Clin. Orthop. Trauma* 6 (2015) P. 108–112. [doi: 10.1016/j.jcot.2015.01.096]
2. C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994. [doi: 10.1201/9781420015768]
3. Szymczyk K. Correlation between the Adsorption of the Fluorocarbon Surfactants at the Polymer–Solution and Solution–Air Interfaces and the Parameter of the Interfacial Interaction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, V. 51, Iss. 48, P. 15601–15609. [doi: 10.1021/ie3016544]
4. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1988. – 464 с.
5. Вережников, В. Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: учебное пособие / В. Н. Вережников, И. И. Гермашева, М. Ю. Крысин. — Санкт-Петербург: Лань, 2015. — 304 с.
6. Костенко А.В., Соболева О.А. Адсорбционное модифицирование гидрофобной твердой поверхности растворами смесей поверхностно-активных веществ // *Вестн. Моск. Ун-та.* – 2008. – Т. 49. – №5. – С. 313 - 318.

Об авторах

Новоселов Константин Павлович, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, 9519406173@mail.ru

Щербань Марина Григорьевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ma-sher74@mail.ru

About the authors

Novoselov Konstantin P., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, 9519406173@mail.ru

Shcherban Marina G., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ma-sher74@mail.ru

СОРБЦИЯ ИОНОВ Mo(VI) И V(V) НА СИЛИКАГЕЛЕ С ЗАКРЕПЛЕННЫМ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОЭТАНОЛАМИНОМ

Нужина Е.К.¹, Заболотных С.А.^{1,2}, Горохов В.Ю.²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

Исследовано влияние pH среды на сорбцию молибдат- и ванадат-ионов из сульфатных сред на чистом силикагеле марки АСК и модифицированном моноэтаноламином. На обоих образцах наблюдается извлечение ионов молибдена (VI) и ванадия (V) в интервале pH 2.5–3.8, однако на модифицированном материале сорбция выше на 20–30%. Из растворов с pH > 5.0 ионы Mo(VI) не извлекаются. Ионы ванадия (V) на исходном силикагеле извлекаются на 65% при pH 6.6, на модифицированном – на 42% при pH 8.1.

Ключевые слова: сорбция, силикагель АСК, моноэтаноламин, молибден (VI), ванадий (V).

SORPTION OF Mo(VI) AND V(V) IONS ON SILICA GEL WITH MONOETHANOLAMINE FIXED ON THE SURFACE

Nuzhina E.K.¹, Zabolotnykh S.A.^{1,2}, Gorokhov V.Yu.²

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

The influence of medium pH on the molybdate and vanadate ions sorption from sulfate media on pure silica gel of ASK type and modified with monoethanolamine was investigated. Both samples show extraction of molybdenum (VI) and vanadium (V) ions in the pH range of 2.5–3.8, however the sorption is 20–30% higher on the modified material. Mo(VI) ions are not extracted from solutions with pH > 5.0. Vanadium (V) ions on the original silica gel are extracted by 65% at pH 6.6, on the modified – by 42% at pH 8.1.

Key words: sorption, silica gel ASK, monoethanolamine, molybdenum (VI), vanadium (V).

Силикагели нашли широкое применение в качестве наполнителей для газовой хроматографии благодаря высокой пористости материала и развитой удельной поверхности [1]. Также данные материалы нашли применение в процессах сорбции ионов металлов из водных растворов [2]. Для повышения емкости и избирательности силикагелей их поверхность модифицируют различными способами, например, закреплением на поверхности функциональных групп при реакции с аминоспиртами [3]. В этом случае поверхность образцов приобретает в кислой среде положительных заряд, в связи с чем возможна сорбция ионов металлов, существующих в данных условиях в виде анионов, например, молибдатов или ванадатов [4, 5].

В работе использовали силикагель марки АСК (СТО 61182334-031-2015), а также образец с закрепленным на поверхности моноэтаноламином [6].

Определение ионов молибдена (VI) в исходных растворах и в образцах после сорбции проводили в виде тиоцианатного комплекса после восстановления тиомочевиной по методике [7]. Определение ионов ванадия (V) осуществляли фотометрически в виде вольфрамованадатофосфорной кислоты [5]. Для поддержания солевого фона в смеси вводили 1.0 или 0.33 мл 1.0 моль/л раствора Na_2SO_4 (на общий объем 10 мл). Исходную концентрацию ионов металлов в пробах поддерживали 0.001 моль/л, pH среды создавали введением 5.0, 0.1 и 0.01 моль/л растворов H_2SO_4 и 0.01 моль/л NaOH .

В пробирки вносили навеску сорбента 0.1000 ± 0.0005 г, приливали 10.0 мл раствора ионов металлов, выдерживали 20 мин, отделяли сорбент фильтрованием. В фильтрате измеряли $\text{pH}_{\text{равн}}$ и остаточное содержание ионов Mo(VI) или V(V). Степень извлечения ($R, \%$) рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{n_0 - n_{\text{ост}}}{n_0} \cdot 100\%$$

где n_0 – введенное количество металла, моль; $n_{\text{ост}}$ – остаточное содержание металла в фильтрате после сорбции, моль.

Извлечение ионов молибдена (VI) на исходном силикагеле АСК не превышало 45% при pH 2.5–3.6 (рис. 1). Модифицирование силикагеля моноэтаноламином приводило к увеличению степени сорбции до 61% в интервале pH 2.8–3.3. Уменьшение содержания сульфата натрия с 0.1 до 0.033 моль/л не оказывало значительного влияния на извлечение ионов молибдена (VI). При pH выше 5.0 сорбция ионов Mo(VI) на обоих материалах практически отсутствует.

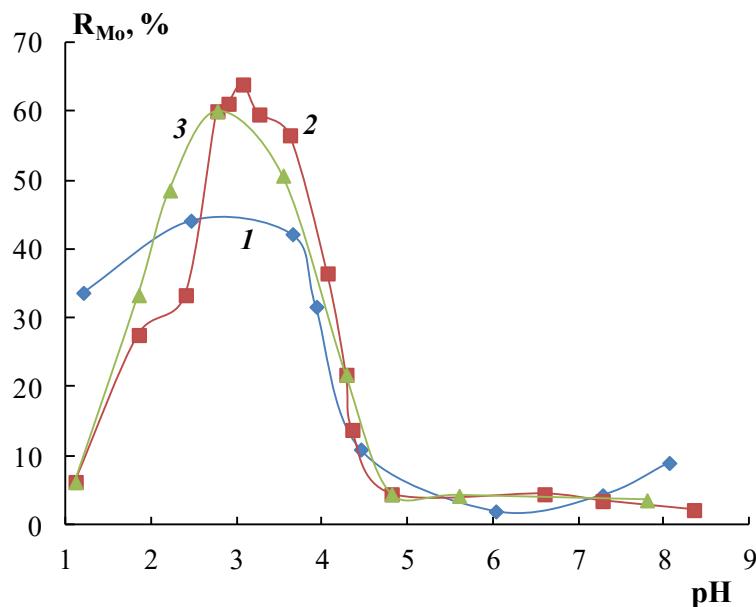


Рис. 1. Зависимости степени извлечения ионов молибдена (VI) на исходном силикагеле (1) и модифицированном моноэтаноламином (2, 3) от pH среды: 1, 2 – $\text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль/л, 3 – $\text{C}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,033$ моль/л

На зависимостях сорбции ионов ванадия (V) от кислотности среды так же обнаружены максимумы извлечения при pH 2.8–3.2 (рис. 2). Наибольшая сорбция ионов V(V) на исходном силикагеле составила 33%, на модифицированном – 54%. Особый интерес вызывает наличие максимумов извлечения ионов ванадия (V) при pH среды более 5.0. Немодифицированный силикагель сорбирует ванадий на 65% при pH 6.1, с закрепленным моноэтаноламином – на

42% при pH 8.1. Согласно предыдущим исследованиям [6] данные значения pH среды близки к изоэлектрическим точкам предложенных материалов. Вероятно, сорбция протекает за счет развитой удельной поверхности силикагеля.

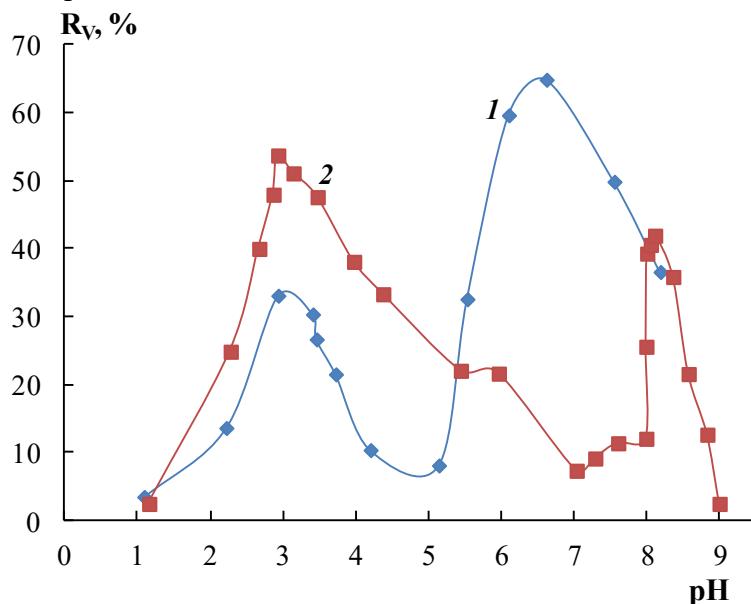


Рис. 2. Зависимости степени извлечения ионов ванадия (V) на исходном силикагеле (1) и модифицированном моноэтаноламином (2) от pH среды ($C(Na_2SO_4) = 0,1$ моль/л)

Изученные материалы показали интересные результаты. В частности, отсутствие сорбции ионов молибдена (VI) в условиях, где наблюдалось извлечение ионов ванадия (V) (pH более 5.0), что дает предпосылки к разработке методики их сорбционного разделения.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Шамшурин Д.В., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А. Хроматографические свойства силикагелей, модифицированных хитозаном и его производными // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2004. Т. 45. № 3. С. 180–185.
2. Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г., Брюханова М.В. Сорбция ванадия (V) и никеля (II) на аморфных кремнеземах // Труды Кольского научного центра РАН. 2021. Т. 12. № 2 (5). С. 253–260.
3. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений. М: ФИЗМАТЛИТ. 2003. С. 38–56.
4. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Мельников Е.А. Сорбция ионов молибдена (VI) новыми синтетическими сорбентами. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 3. С. 309–315.
5. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
6. Заболотных С.А., Горохов В.Ю. Силикагель, модифицированный этаноламином, как сорбент для ионов редкоземельных металлов // Материалы II Международной научно-практической конференции «Химия, экология и рациональное природопользование» (г. Магас, 29 ноября 2023 г.). Махачкала: Издательство АЛЕФ, 2023. С. 50–57.

7. Методика количественного химического анализа № 119–Х. Определение молибдена в минеральном сырье фотометрическим методом в виде роданидного комплекса. Режим доступа: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293756/4293756712.pdf> (дата обращения 22.04.2025)

Об авторах

Нужина Елизавета Константиновна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, lizga33@yandex.ru

Заболотных Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15; научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, zabolotsveta@mail.ru

Горохов Валерий Юрьевич, кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, Gorokhov_V.Yu@mail.ru

About the authors

Nuzhina Elizaveta K., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, lizga33@yandex.ru

Zabolotnykh Svetlana A., candidate of chemical sciences, associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15; research associate, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 614013, Russia, Perm, Akademika Koroleva st., 3, zabolotsveta@mail.ru.

Gorokhov Valeriy Yu., candidate of chemical sciences, research associate, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 614013, Russia, Perm, Akademika Koroleva st., 3, Gorokhov_V.Yu@mail.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСТОРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИИ В ОСНОВНОЙ ШКОЛЕ

Ооржак А.Э., Низамов И.Д.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

В данной статье изучают использование исторического материала при изучении химии в основной школе: рассматривают эффективность обучения при его внедрении в методику преподавания химии, а также оценивают влияние применения его на мотивацию обучающихся и на качество понимания учебного материала. Проводится анализ имеющейся актуальной литературы на данную тему, чтобы выявить степень эффективности активной интеграции историко-научного материала на уроках химии.

Ключевые слова: история химии, методика преподавания химии, основная школа, эффективность обучения, педагогический эксперимент.

USAGE OF HISTORICAL MATERIAL IN TEACHING CHEMISTRY

Oorzhak A.E., Nizamov I.D.

Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russia

This article examines the use of historical material in the study of chemistry in basic school: considers the effectiveness of teaching when it is introduced into the methodology of teaching chemistry and also evaluates the impact of its use on the motivation of students and the quality of understanding of the educational material. An analysis of the existing relevant literature on this topic is carried out in order to identify the degree of effectiveness of the active integration of historical and scientific material in chemistry lessons.

Keywords: history of chemistry, chemistry teaching methodology, secondary school, learning effectiveness, pedagogical experiment.

В современном образовательном процессе всё больше набирает популярность использование технологии интегрированного обучения как одного из ведущих педагогических технологий. Ввиду этого в последние годы педагоги всё больше используют исторический материал при изучении химии, поэтому тема данной статьи является актуальной задачей, ведь создание межпредметных связей учителями в основной школе направлено на повышение мотивации обучающихся в улучшении качества понимания учебного материала.

В данной статье мы рассмотрим эффективность обучения при внедрении исторического контекста в основной школе, благодаря которому возможно улучшение качества усвоения материала, развитие критического мышления, а также формирование и воспитание многогранной личности на фоне стремительно развивающегося современного общества.

В рамках исследования на данную проблему был проведён обзор литературы, которая освещает разные аспекты использования исторического материала в преподавании химии. Данный обзор позволит глубже осознать важность и возможную необходимость в подобном межпредметном взаимодействии в образовательном процессе основной школы.

Существующие научные исследования, направления и рекомендации, исходящие из них, демонстрируют, что интеграция исторических материалов на уроках химии позволяет достижению глубокого понимания химических идей и концепций. Дидактические материалы по истории химии дают понять, насколько исторические факты, события, процессы помогают обучающимся становиться более увлечёнными дисциплиной, которая ранее казалась недоступной для их понимания. Такие методы, использующие подобные средства обучения, создают подходы, способные достигнуть не только понимания содержания учебных материалов, но и развития навыков анализа, синтеза и в целом критического мышления у юных обучающихся основной школы [1].

История химии может значительно повысить мотивацию обучающихся что к предмету «История», что к предмету «Химия» в 8-9 классах, то есть как раз основной школы, на которую мы стараемся сделать акцент в данной статье. Изучение истории химии даёт больший объём учебных материалов, направленных на исторические факты, которые помогают учащимся осознать возможное реальное применение химических понятий в быту, науке и даже в искусстве, что даёт повышение их мотивации к изучению дисциплины, которая казалась ещё недавно оторванной от их реальной жизни. Благодаря тому, что мотивация обучающихся была достигнута хорошего уровня, так же повысилась заинтересованность этих же детей в стремлении изучать более сложные темы что по истории, чтобы оставаться в большем контексте, что по химии, чтобы поскорее применять полученные знания в настоящем и будущем. После подобного педагогического эксперимента часто наблюдаются успехи обучающихся основной школы в понимании во время изучения относительно сложных тем, таких как химические реакции и свойства неорганических веществ [2].

В современном обучении одной из важнейших задач, которая поставлена педагогами, является формирование аналитического мышления у молодого поколения. Данный момент действительно является критически важным аспектом системы образования, ведь необходимо оставаться в контексте в многополярном, быстроразвивающемся мире, требующем глубокого анализа происходящего вокруг. По этой причине вполне осознанным решением нынешних педагогов становится использование исторического материала, который ни раз рассматривался как способ формирования и дальнейшего развития критического мышления у школьников всех возрастов. Доказано, что обращение к истории изучаемой науки даёт возможность обучающимся ставить сложные вопросы, затем анализировать информацию, которую дают в качестве ответа на эти вопросы, а в конце делать выводы и ставить определённую оценку на основе этих историко-научных фактах [3].

Введение историко-научного материала в образовательный процесс помогает создать более эффективную, интересную, «гибкую» среду, в которой развивается разносторонняя личность, имеющая разнообразный набор навыков, умений и знаний, вместе со своими сверстниками, обладающими подобными чертами. История изучаемой науки является серьёзным инструментом обучающихся для нахождения источников тех или иных примеров и кейсов, которые делают их изучаемую дисциплину более приземлённой, то есть реальной и понятной для формирования их научной картины мира. Ввиду этого школьники начинают не только изучать химические концепции, но и проявлять ценность к вкладу научных деятелей, которые

в значительной степени помогли сформировать тот мир, в котором они живут ныне. Постепенно развивается осознание важности проявления уважения к науке и её представителям. В данном случае образование занимается не только обучением, но и воспитанием, формируя благодарных людей, которые осознают значимость и важность прошлых свершений в их дальнейшем будущем. Как мы видим: подобные подходы в обучении могут серьёзно изменить восприятие химии как предмета [4].

Интеграция историко-научного материала на уроках химии позволяет школьникам основной школы увидеть ранее не очевидную для них взаимосвязь современных научных достижений с прошлыми исторически значимыми достижениями. Это часто ускоряет процесс глубокого понимания дисциплины, которая казалась достаточно изолированной наукой, которая в целом способна давать серьёзные выгоды в дальнейшей взрослой жизни, но слишком часто оказывающейся чуждой для более приближённого понимания. Обучающиеся после начинают воспринимать химию как динамичный предмет, в котором часто за теми или иными научными фактами скрываются более трогательные личные истории реальных людей в виде учёных. Данная методика помогает формировать интерес школьников к развитию исследовательской активности при изучении естественно-научных дисциплин в дальнейшем, например, в высших учебных заведениях [5].

Кроме того, применение исторического материала в основной школе помогает педагогам внедрять разработанные креативные методики и подходы, которые формируют более интерактивную среду, в которой что учитель, что ученик могут повысить свою заинтересованность в образовательном процессе. Например, более частое использование информационно-коммуникационных технологий (ИКТ), мультимедийных материалов, более частое обращение к таким педагогическим технологиям как технология проектного обучения, которая часто сочетает в себе групповую работу, технология проблемного обучения, позволяющая обсуждать спорные вопросы, технология ролевых игр, в ходе которой можно облачиться в тех или иных исторических личностей обширной химической науки. Многочисленные наблюдения, которые были использованы в основе серьёзных научных исследований по педагогике, показывают значительное повышение мотивации обучающихся к усвоению предложенного учебного материала [6].

Делая вывод, использование исторического материала при изучении химии на уроках в основной школе является достаточно перспективным и содержащим множество веток развития и возможностей направлением. Была проанализирована актуальная на сегодняшний день литература, которая отразила значимость интеграции историко-научного материала для формирования критического мышления современных школьников, для воспитания молодого поколения с исследовательской активностью, для реализации творческого профессионального потенциала педагогов основных школ, а также для создания более глубокой научной картины мира у обучающегося. Если эффективно использовать историю данной науки можно достигнуть не только более валидных достижений в обучении у школьников 8-9 классов, но и сформирование многогранных личностей, которые осознают, что границы между теми или иными процессами в современном мире не такие уж взаимоисключающие, а очень даже взаимосвязанные. Данное исследование рассчитано на расширение практики внедрения истории науки на уроках химии в основной школе для формирования разносторонней личности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Кузнецова Е.Л. Разработка и использование дидактических материалов по истории химии для основной школы. // Методическое обеспечение образования. – 2023. – № 2. – С. 90-97.
2. Ларионова О.Г. История химии как средство повышения мотивации учащихся к изучению предмета. // Вопросы образования. – 2022. – № 4. – С. 67-73.
3. Барабанов И.В. Использование исторических материалов в формировании критического мышления у школьников // Педагогические науки. 2023. №4. Электронный ресурс. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-istoricheskikh-materialov-v-formirovaniii-kriticheskogo-myshleniya-u-shkolnikov> (дата обращения: 05.05.2025)
4. Сидорова Л.А. Интеграция исторического материала в учебный процесс // Образование и педагогические науки. 2021. №2. Электронный ресурс. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/integratsiya-istoricheskogo-materiala-v-uchyobnyy-process> (дата обращения: 07.05.2025).
5. Андреев В.И. Использование исторического материала при изучении химии в основной школе. – Казань: Центр инновационных технологий, 2023. – 256 с.
6. Сергеев М.В. Интеграция истории науки в курс школьной химии // Новые подходы в образовании: научный журнал / под ред. Н.Е. Проскурякова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2020. – Вып. 9. – С. 75-80.

Об авторах

Ооржак Айдын Эрандоевич, студент, Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Деревня Универсиады, 19, aidynoorjak2004@gmail.com

Низамов Ильнар Дамирович, к.х.н., доцент, доцент кафедры химического образования, Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1, nizam-ilnar@yandex.ru

About the authors

Orzhak Aydin E., student, A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, 420008, Russia, Kazan, Universiade Village St., 19, aidynoorjak2004@gmail.com

Nizamov Ilnar D., Cand. (Chemistry), Associate Professor of Department of Chemical Education, A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, 420008, Russia, Kazan, Kremlevskaya St., 29/1, nizam-ilnar@yandex.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ФТОРФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Пинегина О.А.¹, Мокрушин И.Г.²

¹ АО Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (АО РНЦ ПХ ПФ), Санкт-Петербург, Россия

² Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Работа посвящена оптимизации синтеза солей на основе трис(пентафторэтил)трифторфосфат-аниона (FAP-3) и катионов щелочных металлов, перспективных для использования в качестве проводящих солей в электролитах металлоионных аккумуляторов. Рассмотрены два подхода к получению целевых соединений: прямое фторирование трис(пентафторэтил)дифторфосфорана и нейтрализация трис(пентафторэтил)трифторфосфорной кислоты (HFAP-3) соответствующими карбонатами и гидрокарбонатами щелочных металлов. В ходе исследования проведена оптимизация условий получения, подобран растворитель, температурные режимы и продолжительность стадий синтеза. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных методов получения солей на базе FAP-аниона, пригодных для практического применения в электрохимических устройствах.

Ключевые слова: трис(перфторэтил)трифторфосфат анион, суперкислоты, фторфосфорсодержащие соединения, фторфосфаты металлов, FAP-анион.

SYNTHESIS OF METAL FLUOROPHOSPHATES: CONDITIONS OPTIMIZATION

Pinegina O.A.¹, Mokrushin I.G.²

¹ JSC "RRC "Applied Chemistry (GIPH)", St. Petersburg, Russia

² Perm State University, Perm, Russia

This study focuses on optimizing the synthesis of salts based on the tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate anion (FAP-3) and alkali metal cations, which are promising candidates for use as conducting salts in electrolytes for metal-ion batteries. Two approaches to obtaining the target compounds are considered: direct fluorination of tris(pentafluoroethyl) difluorophosphorane and neutralization of tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphoric acid (HFAP-3) with the corresponding alkali metal carbonates and hydrocarbonates. The optimal solvents, temperature regimes, and reaction stage durations were identified during the study. The results can be used to develop efficient methods for producing FAP-based salts suitable for practical application in electrochemical devices.

Key words: tris(perfluoroethyl)trifluorophosphate anion, superacids, fluorophosphorus-containing compounds, metal fluorophosphates, FAP anion.

Исследование посвящено оптимизации способов синтеза солей на базе трис(пентафторэтил)трифтормосфат аниона (FAP-3) и катионов щелочных металлов, которые применяются в качестве катализаторов, в том числе фазового переноса, особый интерес вызывает использование этих соединений в роли проводящих солей в электролитах, а также модифицирующих добавок к нему

Металл-ионные аккумуляторы являются важнейшими источниками питания для электроники, электромобилей и других систем хранения энергии. Множество научных исследований посвящены изучению и разработке новых материалов для аккумуляторных технологий, позволяющих создавать более дешёвые и безопасные аккумуляторы с улучшенными характеристиками [1].

На данный момент наиболее часто применяемой проводящей солью в аккумуляторах является гексафторфосфат лития, однако из-за возрастающей цены на литиевый элемент, постепенно происходит переход на натриевые и калиевые батареи, в качестве проводящих солей в электролитах большую популярность получили гексафторфосфаты натрия и калия, за счёт их схожести по свойствам, более низкой стоимости и повышенной экологичности [2]. Несмотря на хорошие электрохимические характеристики гексафторфосфаты щелочных металлов имеют ряд недостатков, таких как пониженная гидрофобность и низкая устойчивость к гидролизу [3]. Показано, что введение в анион гексафторфосфата трёх больших неполярных перфторэтильных групп с сильной электроноакцепторной природой приводит к увеличению гидролитической устойчивости и гидрофобности по сравнению PF_6^- анионом, а за счёт стабилизации связи $\text{P}-\text{F}$, соли с трис(пентафторэтил)трифтормосфат анионом имеют большую термическую устойчивость [4].

Разработаны две лабораторные технологии получения перфторированных солей. *Путь A на схеме* на основе методики Павленко и Ягупольского [5], заключается в прямом фторировании трис(пентафторэтил)дифторфосфорана, *путь B на схеме* включает промежуточное выделение трис(пентафторэтил)трифтормосфорной кислоты, нейтрализацией которой карбонатом или гидрокарбонатом соответствующего металла [6].

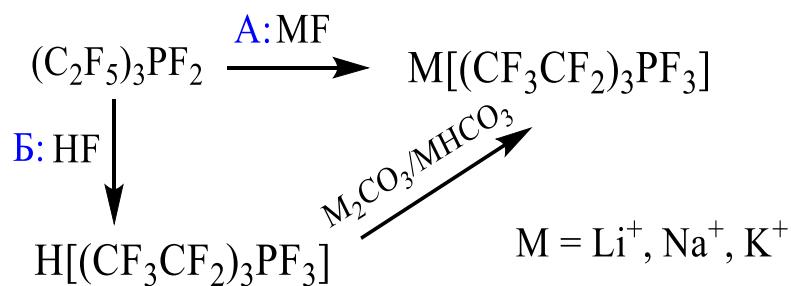


Схема. Получение трис(пентафторэтил)трифтормосфатов металлов

Для оптимизации технологии синтеза соединений *по пути A* реакции проводились в пяти различных растворителях: диэтиловом эфире (Et_2O), диметоксиэтане (DME), ацетонитриле (ACN), диметилкарбонате (DMC) и этилметилкарбонате (EMC). Выходы солей после полного удаления растворителей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Выход целевого продукта в зависимости от растворителя и температуры

Соль	Выход продукта, %				
	LiFAP-3	KFAP-3	NaFAP-3		
Температура, °C	20	20	0	20	40
Растворитель	Диэтиловый эфир	38	90	94	90
	Диметоксиэтан	95	99	96	97
	Ацетонитрил	76	98	85	87
	Диметилкарбонат	77	99	91	89
	Этилметилкарбонат	91	96	92	90
					88

Наибольший выход продукта наблюдается в диметоксиэтане. В диметилкарбонате этилметилкарбонате, которые используются в качестве растворителей в электролитах, выходы достаточно высокие, для калиевой соли он достигает почти 99%. Пониженные выходы литиевой и натриевой солей, можно объяснить плохой растворимостью исходного фосфорана в EMC и DMC. Однако после добавления фторида металла и перемешивания раствор становится прозрачным и однородным, что говорит о возможности получения готовых растворов электролитов, исключив стадию испарения растворителя. ЯМР анализ реакционной смеси подтвердил полную конверсию исходного фосфорана во фторфосфат. На примере получения трис(пентафторэтил)трифторфосфата натрия была изучена зависимость выхода продукта от температуры. Установлено, что при понижении температуры выход увеличивается: при 40 °C в среднем выход на 4 % ниже, чем при 0 °C. Таким образом снижение температуры реакционной смеси может применяться для повышения выхода реакции.

С целью оптимизации синтеза соединений *по пути B* было проведено несколько опытных синтезов, исследуемыми параметрами было время стадии и температура. Выход целевого продукта от условий реакции, приведен в таблице 2, на примере трис(пентафторэтил)трифторфосфата лития.

Таблица 2

Выход целевого продукта в зависимости от условий процесса

№ синтеза	Время 1 стадии, мин.	Время 2 стадии, мин.	Температура реакционной смеси, °C	Выход продукта, %
1	10	40	+5	75
2	20	30	+5	78
3	10	40	0	82
4	20	30	0	85
5	10	40	-5	89
6	20	30	-5	91

Установлено, карбонаты и гидрокарбонаты металлов дают схожие выходы, однако в общем карбонаты металлов требуют более тщательной работы, контроля pH реакционной смеси и улучшенного перемешивания. Оптимальными для протекания реакции по аналогии с органическими растворителями являются условия пониженной температуры, при минус 5°C наблюдаются самые высокий вывод, это связано с меньшим гидролизом исходных веществ,

скорость которого возрастает с повышением температуры. На выход влияет время стадии, при протекании стадии образования трис(пентафторэтил)трифторфосфорной кислоты в течение 20 минут, а стадии образования соли 30 минут, выходы целевого продукта выше.

Исследование осуществлено при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-23-00511, <https://rscf.ru/project/24-23-00511/>

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Liu X. et al. Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: a review //Nano Energy. – 2021. – Т. 86. – С. 106070.
2. Hosaka T. et al. Development of KPF6/KFSA binary-salt solutions for long-life and high-voltage K-ion batteries //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – Т. 12. – №. 31. – С. 34873-34881
3. Barnes P. et al. A non-aqueous sodium hexafluorophosphate-based electrolyte degradation study: Formation and mitigation of hydrofluoric acid //Journal of Power Sources. – 2020. – Т. 447. – С. 227363
4. Aravindan V. et al. Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries //Chemistry–A European Journal. – 2011. – Т. 17. – №. 51. – С. 14326-14346.
5. Павленко Н.В., Ягупольский Л.М.. Журнал общей химии, 1989, Т.59, №.3, С. 528-534
6. Mokrushin I. G. et al. Potassium Trifluorotris(pentafluoroethyl) phosphate//Molbank. – 2023. – Т. 2023. – №. 3. – С. M1687

Об авторах

Пинегина Ольга Александровна, младший научный сотрудник, АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», 193232, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко, 26А, pinegina.olga1@yandex.ru

Мокрушин Иван Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, mig@psu.ru

About the authors

Pinegina Olga A., Junior Researcher, JSC "RRC "Applied Chemistry (GIAP)", 193232, Russia, St. Petersburg, st. Krylenko, 26A, pinegina.olga1@yandex.ru

Mokrushin Ivan G., Cand. of Chemistry, Associate Professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, mig@psu.ru

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И СТРУКТУРНОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПМС-350

Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.

Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Актуальность разработки износостойких полимерных материалов конструкционного назначения определяется, прежде всего, экономическими факторами: необходимостью замены черных и цветных металлов, повышение уровня эксплуатационных характеристик машин и агрегатов, уменьшением затрат. В работе представлены результаты по влиянию на износостойкость полиуретановых материалов увеличение твердости и прочности материала за счет введения в состав наполнителя Al_2O_3 или увеличение коэффициента трения на поверхности материала за счет введения в состав композиции структурного пластификатора силиконового типа ПМС-350. Установлено, что увеличение твердости и прочности полиуретанового материала за счет введения в состав наполнителя Al_2O_3 не приводит к улучшению его износостойкости (объемный износ увеличивается). Однако, введение в состав композиции ПМС-350 позволяет улучшить износостойкость полиуретанового материала в 1,5-2 раза.

Ключевые слова: полиуретан, абразивный износ, наполнитель, структурный пластификатор.

FORMATION OF INCREASED WEAR RESISTANCE OF POLYURETHANE MATERIALS USING INORGANIC ALUMINUM OXIDE FILLER AND POLYMETHYLSILOXANE PMS-350 STRUCTURAL PLASTICIZER

Pogoreltsev E.V., Senichev V.Yu.

Federal State Budgetary Institution of Science Perm Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

Perm State University, Perm, Russia

The relevance of developing wear-resistant polymer materials for structural purposes is determined, first of all, by economic factors: the need to replace ferrous and non-ferrous metals, improve the performance characteristics of machines and units, and reduce costs. The paper presents the results on the effect of increasing the hardness and strength of the material by introducing Al_2O_3 filler into the composition or increasing the friction coefficient on the surface of the material by introducing PMS-350 structural silicone plasticizer type into the composition on the wear resistance of polyurethane materials. It was established that increasing in the hardness and strength of the polyurethane material by introducing Al_2O_3 filler into the composition did not improve its wear resistance (volume wear increased).

However, introducing PMS-350 into the composition improved the wear resistance of the polyurethane material by 1,5-2 times.

Keywords: polyurethane, abrasive wear, filler, structural plasticizer.

Современное развитие техники тесно связано с инновациями в области разработки новых полимерных композиционных материалов. Полимерные композиты в основном применяются в качестве материалов конструкционного назначения. Актуальность разработки таких полимерных материалов определяется, прежде всего, экономическими факторами: необходимостью замены черных и цветных металлов, повышением уровня эксплуатационных характеристик машин и агрегатов, уменьшением затрат.

Абразивное изнашивание представляет собой вид механического износа материала в результате режущего или царапающего действия твердых тел или твердых частиц. В зависимости от направления действия нагрузки и состояния материала могут осуществляться различные механизмы абразивного износа: резание, усталостное разрушение, хрупкое разрушение или выламывание зерен (из композитов). Для полиуретанов характерны механизмы резания (для более жестких материалов) и усталостное разрушение (для более мягких материалов)[1].

Для использованных в работе материалов (наиболее коммерчески востребованные типы литьевых полиуретанов с повышенной твердостью) характерен 1 тип износа, для которого характерно высокая зависимость износостойкости от прочности материала [2]. Повышение прочности полимерных материалов наиболее просто обеспечить введением в них неорганических наполнителей (тальк, кварцевая мука, оксид кремния, шунгит, наноалмазы, мотмориллонит и др.)[3-4].

С другой стороны, снизить износ полимерного материала можно путем модификации их трибологических свойств, за счет добавок, снижающих коэффициент трения. В качестве таких добавок могут использоваться как жидкие, так и порошкообразные материалы. На наш взгляд, более перспективным выглядит использование жидких модификаторов в связи с отсутствием проблем по гомогенизации порошкообразных наполнителей в литьевых композициях [5-6]. Для полимерных материалов данные добавки являются, как правило, структурными пластификаторами, среди которых наиболее известны воска, соли и эфиры жирных кислот. В последнее время в качестве структурных пластификаторов все чаще используются силиконовые жидкости, которые придают отличные свойства скольжения и гидрофобности пластмассам и резинам, уменьшают трение поверхностей [7].

Однако, введение таких модификаторов в полиуретаны должно сопровождаться поиском их оптимальных концентраций в полимерных материалах во избежание проблем, связанных с возможным ухудшением прочностных показателей.

Цель работы – исследование возможности повышения абразивной стойкости полиуретанов при оптимизации их трибологических и физико-механических свойств путем введения в материал структурных пластификаторов и неорганических наполнителей.

В качестве основы полимерного связующего был выбран уретансодержащий форполимер СКУ-ПФЛ, отверждаемый 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном (продукт МОСА) [8]. В качестве неорганического наполнителя использовали оксид алюминия (Al_2O_3) – порошок белого цвета, твердость по Моосу – 9, плотность 3990 кг/м³. Форма частиц Al_2O_3 сферическая, размер частиц 10-60 мкм. В качестве структурного пластификатора использовали полиметилсилоксановую жидкость ПМС-350 – бесцветная прозрачная силиконовая жидкость без запаха, вязкостью 350 сСт. Наполнитель вводили в форполимер и диспергировали в

шаровой мельнице МЛ-1М в течение 4 ч. Приготовление образцов соответствовало работе [8] и соотношениям между исходными компонентами композиций (табл. 1).

Таблица 1

Составы серий образцов AL и PM

Образец	СКУ-ПФЛ-100, моль	МОСА, моль	Наполнитель	Массовая доля наполнителя, ω_n , %
контрольный образец	1,03	1,0	—	—
AL-1	1,03	1,0	Al ₂ O ₃	0,25
AL-2	1,03	1,0	Al ₂ O ₃	0,50
AL-3	1,03	1,0	Al ₂ O ₃	1,0
AL-4	1,03	1,0	Al ₂ O ₃	2,0
PM-1	1,03	1,0	ПМС-350	0,20
PM-2	1,03	1,0	ПМС-350	0,50
PM-3	1,03	1,0	ПМС-350	1,0
PM-4	1,03	1,0	ПМС-350	2,0

Механические испытания образцов полученных материалов проводили на испытательной машине INSTRON 3365 при температуре (25±1)°С согласно ГОСТ 37–2013. Условную прочность σ_k образцов (максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца), относительную критическую деформацию ε_k и условный модуль E_{100} (напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon = 100\%$ определяли при скорости растяжения $v = 500$ мм/мин. Твердость по Шору А (H_{hd}) определяли с помощью твердомера ТИР 2033 ШОР А по ГОСТ 263–75. Абразивный износ (V) определяли на абразивном тестере GT-7012-D согласно ГОСТ 23509–79/ISO 4649–85.

Введение в состав полиуретана наполнителя, способных играть роль усиливающего наполнителя, оказывает прямое воздействие на весь комплекс их важнейших характеристик (условная прочность, относительная критическая деформация, условный модуль при деформации 100%, твердость по Шору А) (табл. 2).

Таблица 2

Важнейшие физико-механические характеристики образцов

Образец	Условная прочность, σ_k , МПа	Относительная критическая деформация, ε_k , %	Условный модуль при деформации 100%, E_{100} , МПа	Твердость по Шору А, H_{hd}
контрольный образец	47,6	510	11,6	96
AL-1	47,8	460	12,5	97
AL-2	48,1	460	12,6	98
AL-3	51,4	480	12,8	98
AL-4	52,0	485	13,2	98
PM-1	48,5	520	11,7	96
PM-2	47,2	500	11,3	96
PM-3	47,0	485	11,1	96
PM-4	46,3	480	10,7	96

На рис. 1 представлено изменение условной прочности полиуретановых материалов от содержания наполнителя Al_2O_3 и структурного пластификатора ПМС-350. Из рисунка видно, что введение в состав полиуретана Al_2O_3 и ПМС-350 приводит к разнонаправленному изменению условной прочности.

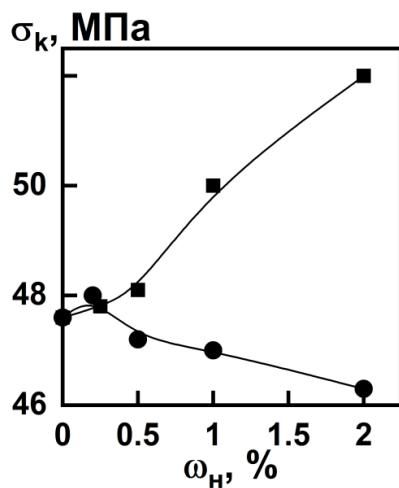


Рис. 1. Зависимость условной прочности (σ_k) материала от содержания наполнителя Al_2O_3 (■) и структурного пластификатора ПМС-350 (●)

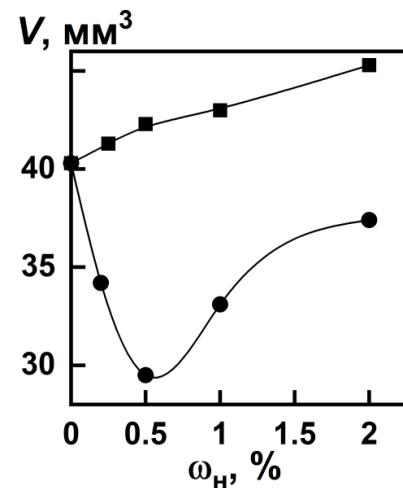


Рис. 2. Зависимость объемного износа (V) материала от содержания наполнителя Al_2O_3 (■) и структурного пластификатора ПМС-350 (●)

На рис. 2 видно, введение в полиуретановый материал наполнителя Al_2O_3 приводит к увеличению объемного износа. Следовательно, увеличение твердости и прочности полиуретанового материала за счет введения в состав наполнителя Al_2O_3 не приводит к улучшению его износостойкости.

Также на рис. 2 видно, что изменение объемного износа полиуретана от содержания ПМС-350 характеризуется экстремальной зависимостью. Введение ПМС-350 в состав от 0 до 0,5 % масс. приводит к снижению объемного износа, при этом минимум наблюдается при содержании ПМС-350 0,5 % масс. Это можно объяснить тем, что такое небольшое количество структурного пластификатора оказывает незначительное влияние на прочностные характеристики материала и играет роль внутренней смазки. Дальнейшее увеличение содержания ПМС-350 приводит к возрастанию объемного износа материала и при содержании ПМС-350 0,5-2 %масс. Это связано с тем, что введение большего количества структурного пластификатора приводит к ухудшению деформационно-прочностных характеристик материала и нарушению надмолекулярной структуры полимерной матрицы, что в свою очередь приводит к снижению когезионной прочности.

Таким образом, установлено, что увеличение твердости и прочности полиуретанового материала за счет введения в состав наполнителя Al_2O_3 не приводит к улучшению его износостойкости (объемный износ увеличивается). Однако, введение в состав композиции структурного пластификатора ПМС-350 позволяет улучшить износостойкость полиуретанового материала в 1,5-2 раза.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 124022200003-8) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Мышкин Н.К., Петроковец М.И., Ковалев А.В. Трибология полимеров: адгезия, трение, изнашивание и фрикционный перенос // Трение и износ. 2006. Т. 27, № 4. С. 429-443.
2. Сеничев В.Ю., Погорельцев Э.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И. Влияние наполнителей на абразивный износ сегментированной полиуретанмочевины // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 3. С. 16-20.
3. Волкова Е.Р. Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и микродисперсного минерального наполнителя // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 53-58.
4. Вольфсон С.И., Михайлова Д.А., Нуриева Г.Д., Готлиб Е.М., Наумов С.В. Влияние нанонаполнителей на свойства резин на основе изопренового и бутадиенового каучуков // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 903-905.
5. Заболотнов А.С., Бревнов П.Н., Акульшин В.В., Новокшонова Л.А., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Назаров В.Г. Износстойкость композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наполнителями разного типа // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 12. С. 13–19.
6. Бартенев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. – Л.: Химия, 1972. 240 с.
7. Hill D.J.T., Killeen M.I., O'Donnell J.H., Pomery P.J., John D.St., Whittaker A.K. Development of wear-resistant thermoplastic polyurethanes by blending with poly (dimethyl siloxane). I. Physical properties // Journal of applied polymer science. 1996. Vol. 61, № 10. P. 1757-1766.
8. Senichev V.Yu., Pogoreltsev E.V., Strelnikov V.N. The effect of moisture on abrasive wear of urethane-containing elastomers // Wear. 2024. V. 548–549. P. 205387(1–8).

Об авторах

Погорельцев Эдуард Владимирович, кандидат технических наук, научный сотрудник, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3, e.v.pogoreltsev@yandex.ru.

Сеничев Валерий Юльевич, доктор технических наук, заведующий лабораторией, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3, senichev85@yandex.ru.

About the authors

Pogoreltsev Eduard V., Candidate of Technical Sciences, Researcher, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, the branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 614068, Russia, Perm, akademika Koroleva st., 3, e.v.pogoreltsev@yandex.ru.

Senichev Valeriy Y., Doctor of Technical Sciences, Head of laboratory, Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, the branch of Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 614068, Russia, Perm, akademika Koroleva st., 3, senichev85@yandex.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
4,5-ТЕТРАМЕТИЛЕН-2-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛАМИНО)-3-
ТИОФЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Ракитина Д.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Представлены результаты исследования физико-химических свойств этилового эфира 4,5-тетраметилен-2-(2-нафтилсульфониламино)-3-тиофенкарбоновой кислоты (СТГ2). Методами спектрофотометрии, рефрактометрии и гравиметрии исследована растворимость реагента в этаноле, 0,1 моль/л растворе KOH, толуоле, хлороформе, гексане. Протолитические равновесия в растворах реагента изучены спектрофотометрическим методом ($pK_a=8,14\pm0,22$). Стала гометрическим методом определена поверхностная активность реагента.

Ключевые слова: 2-амино-3-замещенные тиофены; органические лиганды; растворимость; ультрафиолетовая спектрометрия; поверхностная активность.

**STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE ETHYL ESTER OF 4,5-
TETRAMETHYLENE-2-(2-NAPHTHYSULFONYLAMINO)-3-
THIOPHENECARBOXYLIC ACID**

Rakitina D.A., Elchishcheva Yu.B., Pavlov P.T.

Perm State University, Perm, Russia

The results of the study of physicochemical properties of the ethyl ester of 4,5-tetramethylene-2-(2-naphthylsulfonylamino)-3-thiophenecarboxylic acid (STG2) are presented. The solubility of the reagent in ethanol, 0.1 mol/L KOH solution, toluene, chloroform, and hexane was investigated by spectrophotometry, refractometry, and gravimetry. The protic equilibria in the reagent solutions were studied by spectrophotometric method ($pK_a=8,14\pm0,22$). The surface activity of the reagent was determined by stalagmometric method.

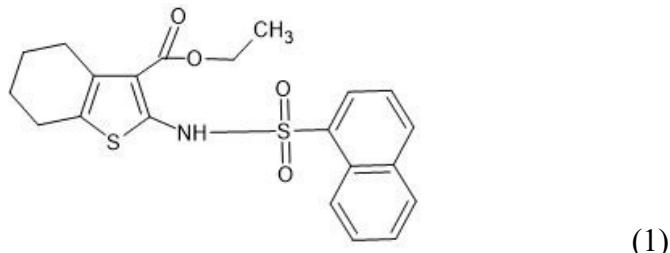
Keywords: 2-amino-3-substituted thiophenes; organic ligands; solubility; ultraviolet spectrometry; surface activity.

Развитие процессов концентрирования и разделения металлов (экстракция, ионная флотация, сорбция) в значительной степени связано с разработкой новых, эффективных реагентов. Среди известных реагентов для этих процессов особое место занимают хелатообразующие органические соединения, координирующие металлы через гетероатомы. С этой точки зрения заслуживают внимание производные тиофенов.

В ряде публикаций описаны примеры получения и свойства комплексных соединений 2-амино-3-замещенных тиофенов, отличающихся простой структурой и несложным, хорошо изученным способом получения [1].

Являясь полидентатными лигандами, они представляют интерес как реагенты для концентрирования ионов металлов, однако данный класс соединений ранее не рассматривался с этой точки зрения.

В связи с этим авторами изучены физико-химические и поверхностно-активные свойства этилового эфира 4,5-тетраметилен-2-(2-нафтисульфониламино)-3-тиоференкарбоновой кислоты(СТГ2), который может быть представлен следующей формулой (1):



Для оценки практического использования реагента в процессах концентрирования металлов изучена растворимость СТГ2 в хлороформе, гексане и толуоле гравиметрическим методом. Растворимость реагента в 0,1 моль/л растворе КОН определена спектрофотометрическим методом [2] (рис. 1).

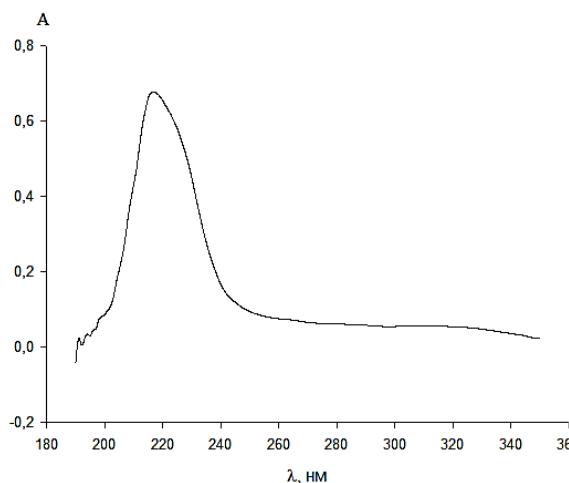


Рис.1. Спектр поглощения СТГ2 в 0,1 моль/л КОН, $C_{\text{СТГ2}^{\text{исх}}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $l = 1,0$ см

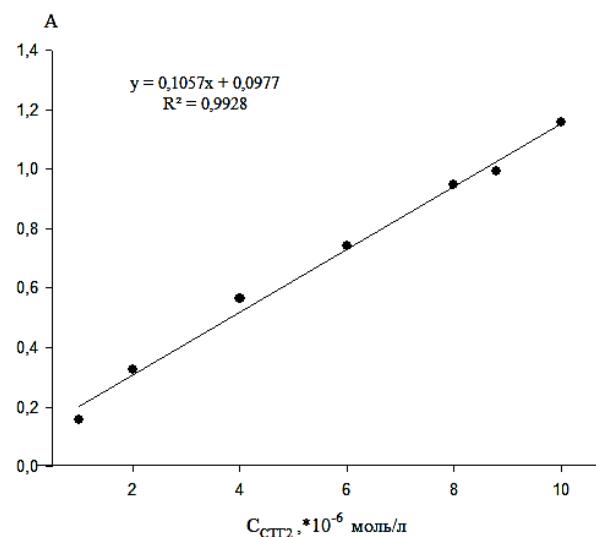


Рис. 2. Градуировочный график для определения растворимости СТГ2 в 0,1 моль/л КОН; $C_{\text{СТГ2}^{\text{исх}}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 216$ нм, $l = 1$ см

Из рис. 1 следует, что оптимальная длина волны спектра поглощения реагента составляет 216 нм. В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения растворимости СТГ2 в 0,1 моль/л КОН (рис. 2). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $10,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. По градуировочному графику рассчитан средний молярный коэффициент светопоглощения, который составляет $1,28 \cdot 10^5$ см²/моль.

Данные о растворимости реагента приведены в табл. 1, из которой следует, что СТГ2 хорошо растворяется в хлороформе и толуоле.

Изучение протолитических равновесий в растворах реагента важно не только для понимания распределения различных форм в зависимости от кислотности среды, но также способствует прогнозированию области pH существования комплексных соединений. 2-

амино-3-тиофены могут выступать как слабые одноосновные NH-кислоты (HL), которые можно охарактеризовать соответствующей константой кислотной диссоциации K_a .

Таблица 1

Растворимость СТГ2 в некоторых средах ($t=20$ °C)

Растворимость, моль/л (г/л)				
Этиловый спирт	0,1 моль/л KOH	Толуол	Хлороформ	Гексан
$1,90 \cdot 10^{-3}$ (0,800)	$1,88 \cdot 10^{-5}$ ($7,81 \cdot 10^{-3}$)	$4,77 \cdot 10^{-2}$ (19,2)	$2,73 \cdot 10^{-1}$ (113)	Не растворяется

Изучение протолитических равновесий в растворах реагента важно не только для понимания распределения различных форм в зависимости от кислотности среды, но также способствует прогнозированию области pH существования комплексных соединений. 2-амино-3-тиофены могут выступать как слабые одноосновные NH-кислоты (HL), которые можно охарактеризовать соответствующей константой кислотной диссоциации K_a . Для определения констант диссоциации использован спектрофотометрический метод [3]. Поскольку различные формы реагента имеют разное поглощение, УФ-спектры поглощения растворов СТГ2 в зависимости от pH отличаются (рис. 3), что подтверждает наличие в растворах реагента кислотно-основных равновесий.

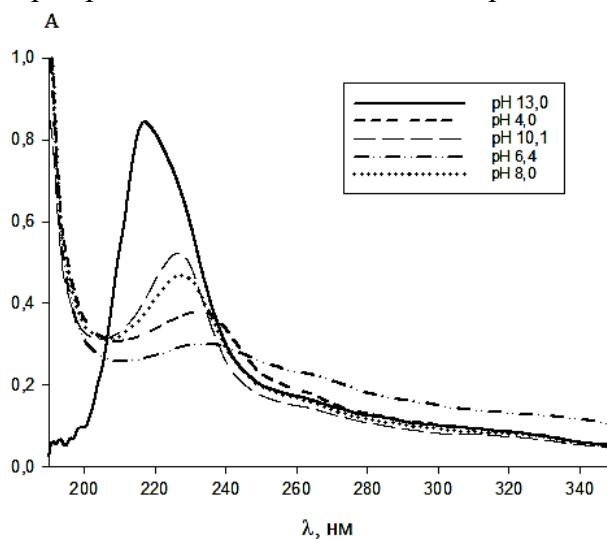


Рис. 3. Спектры поглощения растворов СТГ2 в зависимости от pH
СТГ2 = $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $l = 1,0$ см, СФ-2000

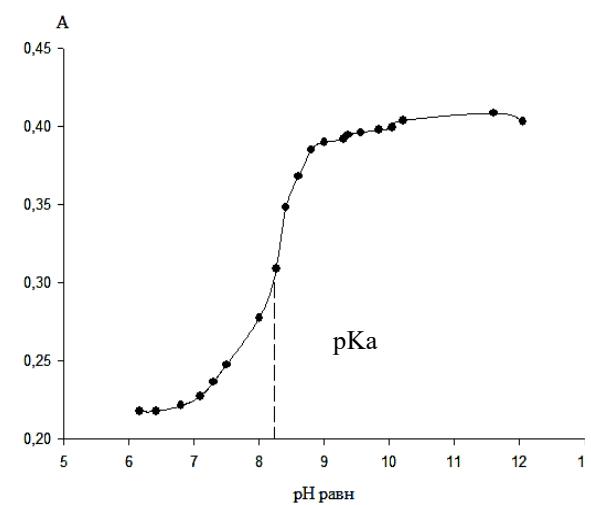


Рис.4. Определение констант кислотной диссоциации СТГ2; Стг2 = $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $\lambda = 225$ нм; $l = 1,0$ см; СФ-2000

Для расчета значений pK_a исследуемого реагента изучена зависимость оптической плотности растворов от значений pH среды при $\lambda = 225$ нм. Для растворов СТГ2 на кривой $A \sim f(pH)$ наблюдали 1 перегиб в области $pH = 7,5-8,6$, соответствующий диссоциации реагента по I ступени (рис.4). Полученные значения pK_a обработаны методом математической статистики и соответственно составили $pK_a = 8,14 \pm 0,22$. Из полученного значения pK видно, что исследуемый реагент – слабая одноосновная кислота, диссоциирующая по одной ступени в зависимости от pH раствора. Можно предположить, что комплексы исследуемого реагента с

ионами металлов должны существовать в щелочных средах, поэтому актуальным является изучение устойчивости СТГ2 в растворе КОН.

Устойчивость реагента в 0,1 моль/л КОН определяли спектрофотометрическим методом [3]. По истечении времени качественный состав изучаемого раствора СТГ2 был постоянен, что подтверждают идентичные спектры поглощения. Зависимость степени гидролиза от времени выдерживания раствора реагента отображена в табл. 2. По полученным результатам можно сделать вывод, что реагент проявляет достаточно высокую устойчивость в щелочной среде, так как через 60 минут степень гидролиза составляет 3,98 %.

Таблица 2

**Степень гидролиза (α , %) СТГ2 в 0,1 моль/л КОН во времени
($C_{\text{СТГ2}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $\lambda = 217\text{нм}$; $t = 20^\circ\text{C}$)**

τ , мин	5	10	20	30	40	50	60
α , %	0,95	1,42	2,62	3,13	4,18	4,12	3,98

Адсорбция СТГ2 на границе раздела водно-щелочной раствор-воздух изучена с помощью сталагмометрического метода [4]. Результаты приведены в таблице 3. Введение реагента в диапазоне концентраций от $6,25 \cdot 10^{-5}$ до $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л значительно повлияло на значения поверхностного натяжения по сравнению с фоновым раствором. СТГ2 снижает поверхностное натяжение на границе стандартный раствор – воздух более чем в два раза, поэтому реагент можно отнести к ПАВ.

Таблица 3

**Изменение поверхностного натяжения СТГ2
на границе водно-щелочной раствор-воздух ($t=20^\circ\text{C}$)
($\sigma_0 = 72,75$ мН/м)**

$C_{\text{СТГ2}}$, моль/л	σ , мН/м
$1,00 \cdot 10^{-3}$	28,04
$5,00 \cdot 10^{-4}$	29,45
$2,50 \cdot 10^{-4}$	34,64
$1,25 \cdot 10^{-4}$	40,32
$6,25 \cdot 10^{-5}$	47,10

На рис. 4. приведена изотерма поверхностного натяжения СТГ2. Расчет поверхностной активности осуществляли по формуле:

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} \text{ при } c \rightarrow 0 \quad (1)$$

Согласно проведенным расчетам, она составляет — $G = 0,135 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Из этого следует, что реагент способен проявлять поверхностную активность в водно-щелочных растворах.

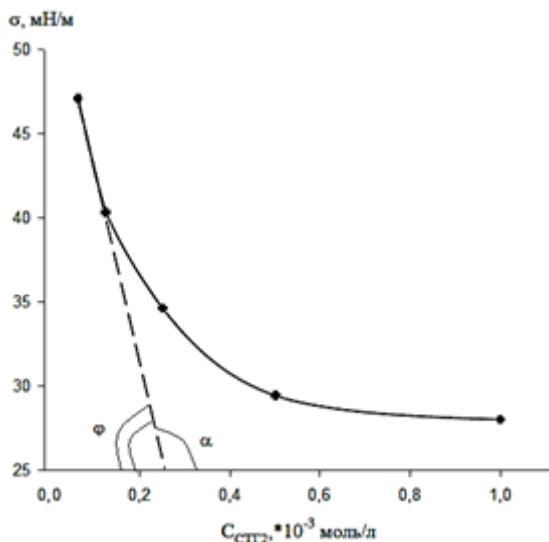


Рис. 4. Изотерма поверхностного натяжения на границе водно-щелочной растворов СТГ2 – воздух

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Puterova Z. Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes / Z. Puterova, A. Krutosikova, D. Végh // Arkivoc. – 2010. – (i). – P. 209–246.
2. Булатов М. И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа М.: Химия, 1986. 431с.
3. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 116 с.
4. Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1979. 376 с.

Об авторах

Ракитина Дарья Алексеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, rakitinadari@yandex.ru

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

Павлов Петр Тимофеевич, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, pavlovpt@mail.ru

About the authors

Rakitina Darya A., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, rakitinadari@yandex.ru

Elchishcheva Yulia B., Cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

Pavlov Pyotr T., Cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, pavlovpt@mail.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМИДОВ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С СЕРИНОМ И ТРЕОНИНОМ

Райберг В.Р., Бочева А.В., Будаева Ю.Н., Сидоренко П.В.

Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

В данной статье рассмотрены амиды гидроксибензойных кислот (ГБК) с новой структурной модификацией молекул, изучена их фармакологическая активность в зависимости от химического строения. В процессе исследования использовались методы компьютерного моделирования и рационального дизайна, с целью улучшения уже известных свойств молекул, именно биодоступности и устойчивости к метаболическому разрушению. Интенсивное изучение свойств амидов ГБК позволило расширить сферу их применения в медицине.

Ключевые слова: Амиды ГБК, аминокислоты, фармакологическая активность, PASS online, ADMETlab 2.0.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМИДОВ ГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С СЕРИНОМ И ТРЕОНИНОМ

Raiberg V.R., Bocheva A.V., Budaeva Yu.N., Sidorenko P.V.

Volgograd State Medical University, Volgograd, Russia

This article examines hydroxybenzoic acid amides (HBA) with a new structural modification of molecules, and studies their pharmacological activity depending on the chemical structure. In the course of the study, computer modeling and rational design methods were used to improve the already known properties of the molecules, namely bioavailability and resistance to metabolic degradation. Intensive study of the properties of HBA amides has allowed expanding the scope of their application in medicine.

Key words: GBC amides, amino acids, pharmacological activity, PASS online, ADMETlab 2.0.

Введение: Амиды гидроксибензойных кислот получают путем N-ацилирования аминокислот гидроксибензоилхлоридами. Синтез амидов гидроксибензойных кислот является перспективным направлением в области фармакологии и медицинской химии. Данные структуры, как уже известно, проявляют различную биологическую активность. Они могут оказывать противовоспалительный, спазмолитический, желчегонный, седативный, анксиолитический и другие эффекты. В связи с этим модификация этих соединений может приводить к повышению или снижению фармакологического эффекта. Также, соли амидов гидроксибензойных кислот с аминокислотами проявляют антигипоксическую, антиамнестическую и антибактериальную активность.

На основании этого в последние десятилетия была проведена значительная работа по разработке дизайна новых структур амидов гидроксибензойных кислот с целью повышения их эффективности и снижения побочных эффектов.

Материалы и методы: в процессе выполнения научно-исследовательской работы провели анализ современной научной литературы, научных статей и тезисов по теме исследования, прогноз фармакологической активности амидов гидроксибензойных кислот с серином и треонином проводился с помощью программ PASS online, ADMETlab 2.0.

Результаты и обсуждения: Проведен компьютерный анализ фармакодинамических и фармакокинетических показателей амидов 2-,3-,4-гидроксибензойных, 2,4-,3,4-дигидроксибензойных и 3,4,5-тригидроксибензойной кислот с аминокислотами серин и треонин. Для получения результатов прогнозирования параметров были использованы программы PASS online, ADMETlab 2.0.

Программа PASS online, позволяет предсказывать свыше 4000 видов биологической активности и механизмов действия по формуле структуры молекулы, включая токсический, побочный эффект и другие. Работа программы основана на зависимости структура-активность для соединений, которые обладают различными биологически активными веществами. Результаты прогноза кроме названий активности соединения включают в себя оценку вероятностей наличия (Pa) и отсутствия (Pi) каждой активности и имеют значения в диапазоне от 0 до 1. [1]

ADMETlab 2.0 – программа, которая предназначена для оценки фармакокинетических свойств лекарственных веществ. Заключение основывается на молекулярной структуре соединений. В данной статье будут отражаться результаты по следующим показателям [3]:

1. hERG Blockers –показатель, определяющий кардиотоксичность потенциальных лекарств.
2. HIA – всасывание лекарственного соединения через клеточную оболочку кишечника.
3. HHT - показатель, определяющий гепатотоксичность.
4. Rat oral – показатель, показывающий пероральную острую токсичность крыс.

По результатам скрининга выявили следующие соединения-лидеры: Химическое название: N-4-гидроксибензоилсерин.

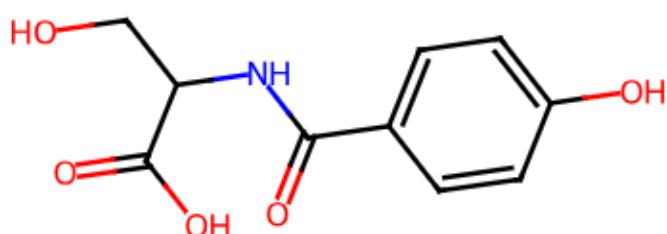


Рис. 1. Структурная формула амида ГБК с аминокислотой серин

У данного лекарственного вещества в программе PASS online были выявлены следующие результаты:

- 1) $Pa=0,933$, как ингибитор метилентетрагидрофолатредуктазы (NADPH);
- 2) $Pa=0,929$, способствует сохранению целостности мембранны;
- 3) $Pa=0,881$, оказывает иммуномодуляторный эффект.

N-4-гидроксибензоил серин по результатам скрининга проявляет высокую активность, как ингибитор метилентетрагидрофолатредуктазы (NADPH) (0,941), как вещество, которые

сохраняет целостность мембраны (0,916), и как средство, оказывающее иммуномодуляторный эффект (0,881).

По результатам программы ADMETlab 2.0 получены следующие результаты: hERG Blockers (0.017), HIA (0.03), ННТ (0.093), Rat oral (0.018). Все показатели варьируются в пределах нормы. Химическое название: N-3,4,5-тригидроксибензоилсерин.

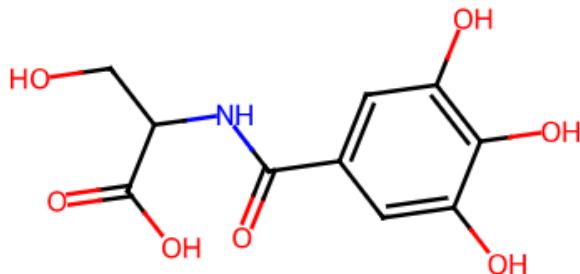


Рис 2. Структурная формула N-3,4,5-тригидроксибензоилсерина

Лекарственное вещество в программе PASS-online показало следующие результаты:

- 1) $Pa=0,916$, как ингибитор метилентетрагидрофолатредуктазы (NADPH);
- 2) $Pa=0,916$, способствует сохранению целостности мембраны;
- 3) $Pa=0,865$, как ингибитор пероксидазы;
- 4) $Pa=0,841$, как средство для лечения фобических расстройств.

N-3,4,5-тригидроксибензоил серин по результатам скрининга проявил высокую активность, как ингибитор метилентетрагидрофолатредуктазы (NADPH) (0,916), как вещество, которые сохраняет целостность мембраны (0,916), как ингибитор пероксидазы (0,865) и как средство, для лечения фобических расстройств (0,841).

По результатам программы ADMETlab 2.0 получены следующие результаты: hERG Blockers (0.009), HIA (0.133), ННТ (0.062), Rat oral (0.002). Все показатели варьируются в пределах нормы. Химическое название: N-2,4-гидроксибензоилтреонин.

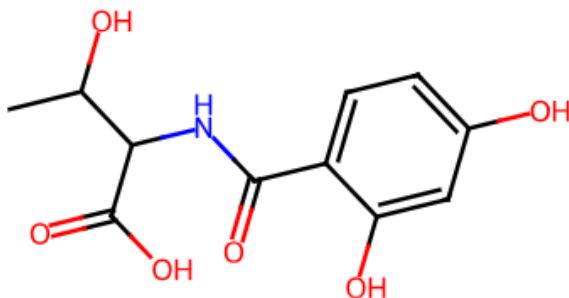


Рис. 3. Структурная формула N-2,4-гидроксибензоилтреонина

У данного лекарственного вещества в программе PASS-online были выявлены следующие результаты:

- 1) $Pa=0,911$, способствует сохранению целостности мембраны;
- 2) $Pa=0,899$, как ингибитор метилентетрагидрофолатредуктазы (NADPH);
- 3) $Pa=0,826$, оказывает антибактериальный эффект.

N-2,4-дигидроксибензоил треонин по результатам скрининга проявляет высокую активность, как вещество, сохраняющее целостность мембраны (0,911), как ингибитор метилентетрагидрофолатредуктазы (NADPH) (0,899), и как средство, оказывающее иммуномодуляторный эффект (0,826).

По результатам программы ADMETlab 2.0 получены следующие результаты: hERG Blockers (0.012), HIA (0.027), ННТ (0.126), Rat oral (0.01). Все показатели варьируются в пределах нормы.

Заключение: таким образом, N-4-гидроксибензоил серин, N-3,4,5-тригидроксибензоил серин, N-2,4-гидроксибензоил треонин представляют интерес для дальнейшего синтеза и изучения фармакологических свойств в эксперименте. Дизайн данных структур имеет большой потенциал для разработки новых препаратов с улучшенными свойствами и более высоким профилем безопасности и эффективности.

Список источников

1. A. Lagunin, V. I. Dubovskaja, A. V. Rudik et al., PLoS ONE., Vol. 13, No. 1, 1 – 13 (2018);
2. Панина О.О., Газетдинов Р.Р. Расчет биологической активности соединений в программе pass online // Инновационная наука. – 2020. №3. [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/raschet-biologicheskoy-aktivnostisoedineniy-v-programme-pass-online> (дата обращения: 27.02.2024).
3. Ishmam I. Arabi, Sarkar M. A. Kawsar PASS Prediction, ADMET and Molecular Docking Studies of Some Mannopyranoside Derivatives Against HCV NS 5B Polymerase // Журнал СФУ. Химия. – 2023. №3. [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/passprediction-admet-and-molecular-docking-studies-of-some-mannopyranoside-derivatives-against-hcv-ns-5b-polymerase> (дата обращения: 06.03.2024).

Об авторах

Райберг Виолетта Романовна, студент, Волгоградский государственный медицинский университет, 400131, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1, vita.raiberg@gmail.com

Бочева Анна Владимировна, студент, Волгоградский государственный медицинский

университет, 400131, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1

Будаева Юлия Николаевна, к.х.н., доцент кафедры химии, Волгоградский государственный

медицинский университет, 400131, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1

Сидоренко Полина Васильевна, ассистент кафедры химии, Волгоградский государственный

медицинский университет, 400131, Россия, Волгоград, площадь Павших Борцов, 1

About the authors

Raiberg Violetta R., student, Volgograd State Medical University, 400131, Russia, Volgograd, Fallen Fighters Square, 1, vita.raiberg@gmail.com .

Bocheva Anna V., student, Volgograd State Medical University, 400131, Russia, Volgograd, Fallen Fighters Square, 1

Budaeva Yulia N., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, Volgograd State Medical University, 400131, Russia, Volgograd, Fallen Fighters Square, 1

Sidorenko Polina V., Assistant of the Department of Chemistry, Volgograd State Medical University, 400131, Russia, Volgograd, Fallen Fighters Square, 1

ЭКСТРАКЦИЯ ВАНАДИЛ-ИОНОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ С АНТИПИРИНОМ И СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Санникова К.Н., Аликина Е.Н.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована экстракции ванадил-ионов в системе расслаивающейся системе антипирин – сульфосалициловая кислота – вода. Изучено влияние концентраций серной кислоты, гидроксида натрия и антипирина на эффективность извлечения ванадил-ионов. Определены условия максимальной экстракции ванадила. Показана эффективность экстракции ванадила в системе с гидроксидом натрия.

Ключевые слова: экстракция, ванадил-ион, антипирин, сульфосалициловая кислота, расслаивающаяся система.

STUDY OF VANADIL ION EXTRACTION IN THE DELAMINATING SYSTEM WITH ANTIPYRINE AND SULFOSALICYLIC ACID

Sannikova K.N., Alikina E.N.

Perm State University, Perm, Russia

Vanadyl ions extraction in the delaminating system antipyrine – sulfosalicylic acid – water was studied. The influence of concentrations of sulfuric acid, sodium hydroxide and antipyrine on the vanadyl ions extraction efficiency was studied. The conditions for maximum vanadyl extraction were determined. The effectiveness of vanadyl extraction in the system with sodium hydroxide was shown.

Keywords: extraction, vanadyl ion, antipyrine, sulfosalicylic acid, delaminating system.

Классическая жидкостная экстракция основана на ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Целевой компонент распределяется между водной и органической фазой. Одним из современных методов экстракции стали системы без использования органических растворителей. В настоящее время применяются системы, основанные на использовании антипирина (П) и его производных, и различных органических кислот [1 – 6].

Нами исследована экстракция ванадил-ионов в системе АП – сульфосалициловая кислота (ССК) – вода. Содержание ионов ванадила проводили комплексонометрически способ обратного титрования.

При взаимодействии АП и ССК формируется вязкая органическая фаза (ОФ) бледно-желтого цвета. После расслаивания фаза, обогащенная водой, находится сверху, фаза, обогащенная органическими реагентами, находится снизу. При введении ванадил-ионов и их экстракции водная фаза (ВФ) окрашена в бледно-голубой цвет – признак нахождения в ней ванадил-ионов. ОФ приобретает зеленый цвет.

При разбавлении ОФ водой зеленая окраска исчезает. Исследовано влияние концентраций минеральных кислоты и щелочи на извлечение ванадил-ионов (рис. 1). По рисунку видно, что в присутствии серной кислоты максимальное извлечение ванадил-ионов составляет 60 %. График зависимости проходит через максимум, лежащий при 0,025 моль/л H_2SO_4 .

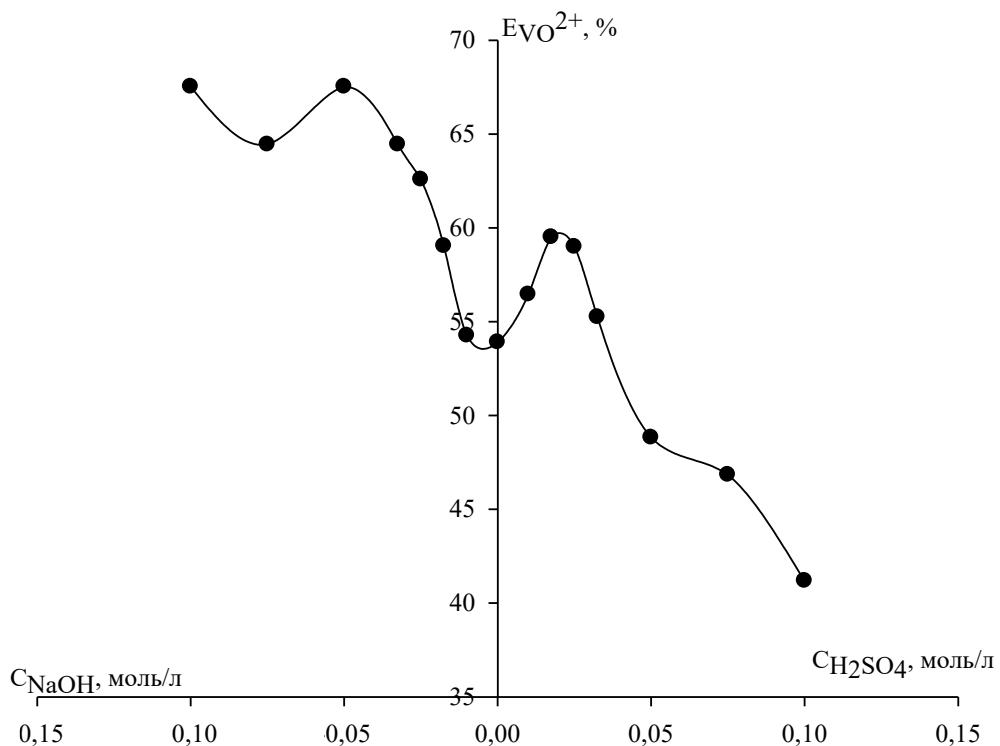


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ванадил-ионов в расслаивающейся системе АП – ССК – вода от концентрации минеральной кислоты и щелочи
($C_{\text{AP}} = 1,2$ моль/л, $C_{\text{ССК}} = 0,6$ моль/л, $C_V = 0,01$ моль/л, $V_{\text{общ}} = 10$ мл)

Более эффективная экстракция ванадил-ионов протекает в присутствии щелочи в системе. Максимальной извлечение наблюдается в условиях 0,05 моль/л NaOH и составляет 68 %. Стоит отметить, что в данных условиях в системе не наблюдается щелочная среда. В этих условиях в экстракционной системе образуется буферная система, состоящая из сульфосалициловой кислоты и ее натриевых солей. Данная система позволяет получить слабокислую среду, которая и является оптимальной для экстракции ванадил-ионов.

Исследована зависимость степени извлечения ванадил-ионов от концентрации антипирина в интервале концентраций АП от 0,6 до 1,5 моль/л. По рис. 2 видно, что экстракция ванадил-ионов в присутствии щелочи протекает эффективнее. Максимум извлечения ванадия в присутствии NaOH наблюдается при концентрации АП 1,2 – 1,4 моль/л и составляет 75 %. В присутствии серной кислоты извлечение ванадия в среднем на 10 – 15 % ниже, а при высоких концентрациях антипирина эта разница достигает 30 %.

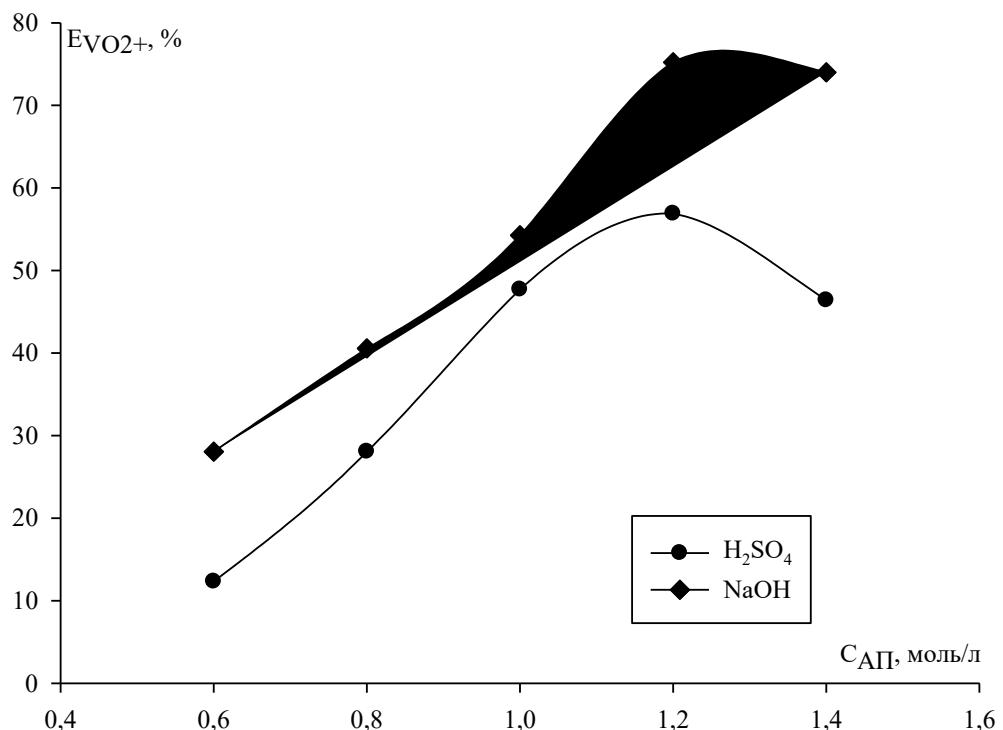


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ванадил-ионов ионов в расслаивающейся системе АП – ССК – вода от концентрации АП в присутствии минеральной кислоты и щелочи (C_{ССК} = 0,6 моль/л, C_V = 0,01 моль/л, C_{NaOH} = 0,05 моль/л, C_{H2SO4} = 0,025 моль/л, V_{общ} = 10 мл)

Таким образом, в ходе работы выяснили, что максимальная экстракция ионов ванадила в системе АП – ССК – вода составляет 75 % при C_{АП} = 1,2 моль/л, C_{СК} = 0,6 моль/л, C_{NaOH} = 0,05 моль/л. При этом образуется органическая фаза, окрашенная в зеленый цвет.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Леснов А.Е., Денисова С.А. Жидкостная экстракция без органического растворителя // Вестник Пермского научного центра УрО РАН. 2010. №1. С.26 – 34.
2. Дегтев М.И., Юминова А.А., Копылова М.Д. Распределение ионов железа (III) в расслаивающейся системе антипирина, сульфосалициловой кислоты и высыпывателя // Приволжский научный вестник. 2013. №11 (27). С.32–36.
3. Петров Б.И., Калиткин К.В., Наземцева К.А. Экстракционная система без органического растворителя вода – антипирин – сульфосалициловая кислота // Известия Алтайского государственного университета 2013. №3/2 (79). С.198–208.
4. Шпенглер А.А., Темерев С.В. Распределение ртути (II) в системе вода – антипирин – ацетилсалициловая кислота // Известия Алтайского государственного университета 2011. №3-2(71). С.174–176.
5. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. 2015. Т.70. №6. С. 563 –576.

6. Алексеева А.А., Бородулина Н.Д., Дегтев М.И. Об экстракции макрополицества железа (III) в расслаивающихся системах антипирин – бензойная (салициловая) кислоты – вода // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2017. Т.7. №1. С.28–38.

Об авторах

Санникова Ксения Николаевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, xensannickova@yandex.ru

Аликина Екатерина Николаевна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, alikina-en@yandex.ru

About the authors

Sannikova Kseniya N, student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, xensannickova@yandex.ru

Alikina Ekaterina N., candidate of chemical sciences, associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, alikina-en@yandex.ru

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ КРАСИТЕЛЕЙ: ОТ ДРЕВНОСТИ ДО СОВРЕМЕННОСТИ

Семенова А.А., Пешков С.А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

В статье рассматривается разнообразная история красителей, начиная с их первобытного использования до современного промышленного производства. Автор исследует происхождение натуральных пигментов, таких как охра, индиго, пурпур и ализарин, а также их значение в художественном и культурном контексте. Обсуждаются ключевые открытия XVI-XIX веков, когда начался переход к синтетическим красителям и появление новых методов их получения, что кардинально изменило текстильную и художественную индустрии. В статье также акцентируется внимание на современных тенденциях, связанных с устойчивым развитием экологически чистых красителей.

Ключевые слова: история красителей, открытия, синтетические красители.

DYES AS A FUNCTIONAL MATERIAL: MODERN ASPECTS OF APPLICATION

Semenova A.A., Peshkov S.A.

Orenburg State University, Orenburg, Russia

The article examines the diverse history of dyes, from their primitive use to modern industrial production. The author explores the origin of natural pigments such as ochre, indigo, purple and alizarin, as well as their significance in an artistic and cultural context. The key discoveries of the XVI-XIX centuries, when the transition to synthetic dyes and the emergence of new methods for their production began, which radically changed the textile and art industries, are discussed. The article also focuses on current trends related to the sustainable development of environmentally friendly dyes.

Keywords: history of dyes, discoveries, synthetic dyes.

Красители играют ключевую роль в развитии человечества, начиная с древних времен, когда они использовались для окрашивания тканей и создания произведений искусства. Открытие и совершенствование красителей тесно связано с развитием химии, биотехнологий и промышленности.

Первые красители были получены из природных источников: растений, животных и минералов. Первыми известными красителями стали охра, индиго, пурпур и ализарин.

Охра – один из древнейших минеральных пигментов, использовавшийся еще в палеолите для наскальной живописи. Один из наиболее известных видов – желтая охра, которая добывается из глин и содержит оксиды железа, что придает ей устойчивость и экологическую безопасность, а также делает её популярной среди художников и дизайнеров интерьеров.

Индиго – один из древнейших известных красителей, получаемый из растений, таких как индигофера.

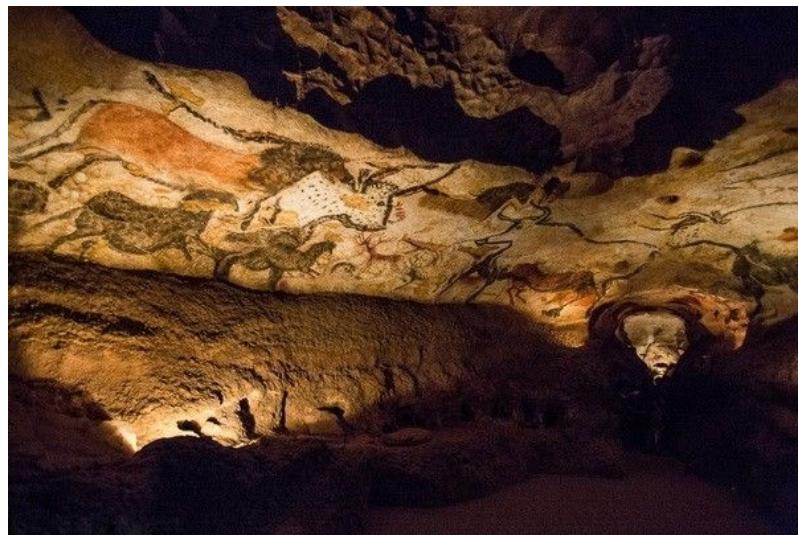


Рис. 1. Пещера Ласко во Франции, расписанная охрой

Впервые его начали использовать более 6000 лет назад в Индии, где ткани, окрашенные индиго, ценились за свой глубокий синий цвет и стойкость.

Пурпур, особенно известный как тирсогонный пурпур, был получен из оболочек морских моллюсков, таких как мурекс. Древние финикийцы впервые начали использовать этот краситель около 2500 года до н.э., благодаря чему пурпур стал символом богатства и власти, доступным лишь высокопрофессиональным мастерам и аристократии.

Ализарин – краситель, который изначально получали из корня растения марены, известного с древности. Впервые марену использовали в Индии и Египте, после чего ализариновый краситель распространился по всему миру, завоевав популярность благодаря своему яркому красному оттенку и стойкости к выцветанию.

С развитием химии в 19 веке произошло значительное изменение в производстве красителей, которое оказало глубокое влияние на текстильную промышленность и другие сферы. С открытием новых методов синтеза в лабораториях химики начали разрабатывать искусственные красители, которые были более устойчивыми, яркими и доступными.



Рис. 2. Изобретатель первого синтетического красителя – Уильям Перкин

Первый синтетический краситель: мовеин – был открыт в 1856 году Уильямом Перкином. Этот ярко-фиолетовый краситель был получен при попытке синтезировать хинин, лекарство от малярии. Открытие мовеина открыло новые горизонты для текстильной промышленности, поскольку он был значительно дешевле и более устойчив к выцветанию по сравнению с натуральными красителями.

После этого последовали открытия других синтетических красителей. В 1858 году Франсуа-Эммануэль Верген случайно синтезировал ярко-малиновый краситель – фуксин. Он исследовал химические реакции, используя различные угольные смолы, среди которых были анилиновые соединения. Однажды, когда он подогревал состав, Верген заметил появление яркого малинового цвета. Фуксин нашел широкое применение в гистологии и микробиологии.

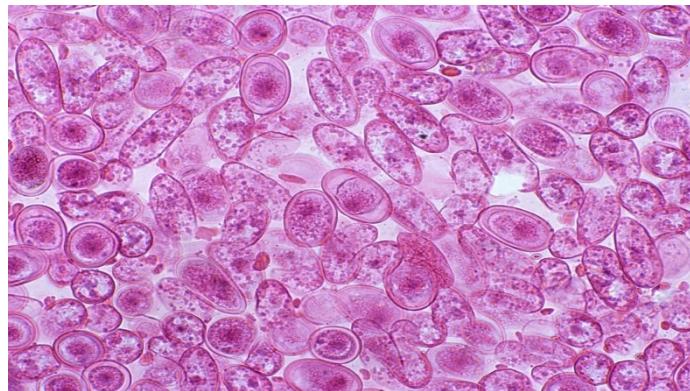


Рис.3. Добавление красителя фуксина при гистологии

В 1880 году Адольф фон Байер, немецкий химик, сделал значительный вклад в химическую промышленность, разработав метод синтетического получения индиго. Этот процесс был основан на исследовании структуры и свойств индиго, получаемого из растительного сырья. Вернувшись к теоретическим основам, химик работал над синтезом индиго из доступных углеродных соединений, наиболее известным из которых является анилин.



Рис. 4. Немецкий химик - Адольф фон Байер

Промышленное получение синтетического индиго оказало серьезное воздействие на натуральную текстильную промышленность. В результате, натуральное индиго, которое долгое время использовалось для окрашивания тканей, стало менее востребованным, что в итоге привело к упадку его производства.

В XX веке химия красителей пережила значительную трансформацию благодаря достижениям в органическом синтезе и квантовой химии. С появлением квантовой химии исследование химических процессов перешло на новый уровень. Химики начали применять методы теоретической химии для анализа молекулярных структур и энергетических состояний. Это позволило лучше понять механизмы окрашивания и взаимодействия различных молекул, что сыграло ключевую роль в разработке более эффективных и безопасных красителей.

Промышленное получение синтетического индиго оказалось серьезное воздействие на натуральную текстильную промышленность. В результате, натуральное индиго, которое долгое время использовалось для окрашивания тканей, стало менее востребованным, что в итоге привело к упадку его производства.

В XX веке химия красителей пережила значительную трансформацию благодаря достижениям в органическом синтезе и квантовой химии. С появлением квантовой химии исследование химических процессов перешло на новый уровень. Химики начали применять методы теоретической химии для анализа молекулярных структур и энергетических состояний. Это позволило лучше понять механизмы окрашивания и взаимодействия различных молекул, что сыграло ключевую роль в разработке более эффективных и безопасных красителей.

Эти области науки позволили химикам разработать новые методы и подходы к созданию красителей, что в свою очередь привело к появлению множества новейших синтетических красителей и пигментов.

Органический синтез стал основой для создания множества новых красителей. Химики начали использовать различные химические реакции для соединения молекул, что позволило создавать красители с уникальными свойствами и оттенками.

В последние десятилетия началась работа над экологически безопасными красителями. Поскольку многие синтетические красители оказались токсичными или аллергенными, ученые стали уделять больше внимания разработке безопасных альтернатив, таких как натуральные красители или биоразлагаемые синтетические красители.

История красителей отражает эволюцию химической науки – от эмпирических знаний древних цивилизаций до высокотехнологичных синтетических процессов. Развитие химии и создание синтетических красителей положили начало эре, в которой цвета и оттенки стали более разнообразными, а их использование стало более экономически эффективным и доступным, изменив тем самым наш подход к искусству и дизайну.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Богословский Б. М. Химия красителей. – Москва: научно-техническая литература, 1957. 433 с.
2. Коган И.М. Химия красителей. – Москва: Госхимиздат, 1956. 696 с.
3. Винюкова Г. Н. Химия красителей. – Москва: Химия, 1979. 296 с.

4. Гурвич Я. А. Химия и технология промежуточных продуктов органических красителей и химикатов для полимерных материалов. – Москва: Высшая школа, 1974. 171 с.

Об авторах

Семенова Анастасия Александровна, магистрант, Оренбургский государственный университет, 460018, Россия, г. Оренбург, просп. Победы, д. 13, anastasiasemenova407@gmail.com.

Пешков Сергей Алексеевич, канд. хим. наук, доцент, Оренбургский государственный университет, 460018, Россия, г. Оренбург, просп. Победы, д. 13.

About the authors

Semenova Anastasia A., Master's student, Orenburg State University, 460018, Russia, Orenburg, ave. Pobedy, 13, anastasiasemenova407@gmail.com.

Peshkov Sergey A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Orenburg State University, 460018, Russia, Orenburg, ave. Pobedy, 13.

КРАСИТЕЛИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ: СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Семенова А.А., Пешков С.А.

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

В статье рассматривается концепция красителей как функциональных материалов, демонстрируя их возможности, выходящие за рамки традиционного применения в качестве придания цвета. Обсуждаются различные функциональные свойства красителей, включая люминесценцию, фотохромизм и сенсорные свойства. Приводятся примеры использования красителей в сенсорике, медицине, энергетике и других областях. Особое внимание уделяется современным тенденциям в разработке новых функциональных красителей с улучшенными характеристиками и экологической безопасностью. В заключение подчеркивается перспектива дальнейшего развития функциональных красителей как важного класса материалов для инновационных технологий.

Ключевые слова: красители, функциональные материалы, нанотехнологии, экологическая безопасность.

DYES AS FUNCTIONAL MATERIAL: MODERN ASPECTS OF APPLICATION

Semenova A.A., Peshkov S.A.

Orenburg State University, Orenburg, Russia

The article examines the concept of dyes as functional materials, demonstrating their capabilities that go beyond the traditional application as a colorant. Various functional properties of dyes are discussed, including luminescence, photochromism, and sensory properties. Examples of the use of dyes in sensorics, medicine, energy and other fields are given. Special attention is paid to current trends in the development of new functional dyes with improved characteristics and environmental safety. In conclusion, the prospect of further development of functional dyes as an important class of materials for innovative technologies is emphasized.

Keywords: dyes, functional materials, nanotechnology, environmental safety.

Свойства красителей охватывают широкий спектр возможностей, выходящих далеко за рамки простого придания цвета. Они определяют, как краситель взаимодействует с окружающей средой и как его можно использовать в различных сферах.

В настоящее время красящие соединения рассматриваются как функциональные материалы, играющие ключевую роль в оптоэлектронике, медицине, сенсорике и энергетике.

Благодаря уникальным оптическим и электронным свойствам красители находят применение в солнечных элементах, биомедицинской визуализации, хранении информации и других высокотехнологичных областях.



Рис.1. Основные функциональные свойства красителей

1. К цветовым характеристикам относятся оттенок, интенсивность окраски, светостойкость и термостойкость [1]. Основное свойство, определяемое спектром поглощения красителя в видимой области – оттенок, который зависит от химической структуры и окружения (растворитель, pH).

Интенсивность окраски – мера того, насколько сильный цвет получается при добавлении красителя. Данный параметр зависит от коэффициента экстинкции и концентрации красителя.

Свойство светостойкости важно при применении красителей в текстиле, красках и других материалах, подверженных воздействию солнечного света. При воздействии света краситель должен сохранять свой цвет.

Термостойкость – сохранение цвета при нагревании полимеров и других окрашенных материалов, обрабатываемых при высоких температурах.

2. Люминесцентные свойства – способность, превращающая некоторые красители в источники собственного света.



Рис.2. Люминесцентные красители

Флуоресценция – процесс, при котором молекула красителя поглощает фотон света, а затем практически мгновенно испускает фотон с меньшей энергией. Флуоресцентные красители позволяют создавать материалы с высокой видимостью, что делает их идеальными для сигнальных знаков, одежды и канцелярских принадлежностей.

Флуоресцентные красители используются для мечения биологических молекул (например, антител, ДНК) и визуализации клеток и тканей под микроскопом. Это позволяет изучать структуру и функции биологических систем, а также диагностировать заболевания.

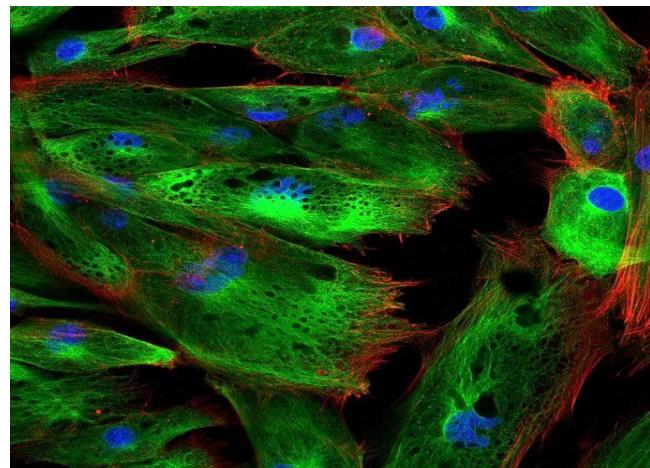


Рис. 3. Применение флуоресцентного красителя при визуализации тканей под микроскопом

Кроме этого, известны и фосфоресцентные красители. Фосфоресценция похожа на флуоресценцию, но отличается тем, что испускание света происходит с заметной задержкой (от миллисекунд до нескольких секунд и даже минут) [2]. Такие красители используются в светящихся в темноте материалах: игрушки, знаки безопасности, стрелки часов, покрытые фосфоресцентными материалами.

Фосфоресцентные метки используются для защиты от подделок в банкнотах, документах и других ценных изделиях. Фосфоресценция некоторых красителей чувствительна к концентрации кислорода, что позволяет создавать датчики кислорода для медицинских и промышленных применений.

Время жизни возбужденного состояния – параметр, который влияет на интенсивность и длительность люминесценции. Люминесцентные свойства красителей могут быть чувствительны к изменениям в окружающей среде.

Таблица
Люминесценция как индикатор

Фактор	Влияние
Температура	Влияет на квантовый выход люминесценции и положение спектров возбуждения и эмиссии
Растворитель	Оказывает влияние на форму спектров и интенсивность люминесценции
Среда раствора	Приводит к протонированию или депротонированию молекулы красителя
Присутствие определенных веществ	Способны тушить люминесценцию или усиливать ее

3. Сенсорные свойства красителей позволяют использовать их для создания различных сенсоров, способных обнаруживать и измерять широкий спектр веществ и факторов. Различают два вида красителей-сенсоров: хромогенные и флуоресцентные.

Хромогенные сенсоры – красители, которые изменяют свой цвет в присутствии определенных веществ или факторов, таких как ионы металлов, pH, температура, газы и т.д. Изменение цвета происходит из-за взаимодействия целевого вещества с молекулой красителя, что приводит к изменению ее электронной структуры и спектра поглощения [3].

Флуоресцентные сенсоры – красители, которые изменяют свою люминесценцию (интенсивность, спектр, время жизни) в присутствии определенных веществ или факторов.

Флуоресцентные сенсоры на основе красителей, связанных с ферментом глюкозооксидазой, используются для определения концентрации глюкозы в крови.

Для красителей-сенсоров важными параметрами являются время отклика, обратимость, чувствительность и селективность.



Рис. 4. Характеристики сенсоров

4. Фотохромные свойства (фотохромизм) – способность красителя обратимо изменять свой цвет под воздействием света. Используется в фотохромных линзах, материалах для записи информации. Важным фактором является скорость изменения цвета – время, необходимое для изменения цвета под воздействием света и для возвращения в исходное состояние в темноте. Кроме этого, краситель должен сохранять свои фотохромные свойства после многократных циклов облучения светом.

Красители перестали быть просто пигментами – это многофункциональные материалы, играющие ключевую роль в современных технологиях. Функциональные красители находят свое применение в различных областях. Органические солнечные батареи (DSSC – dye-sensitized solar cells) поглощают свет и генерируют электричество. В состав батареи входят рутениевые комплексы. Порфириновые красители уничтожают раковые клетки под действием лазера при проведении фотодинамической терапии [4]. Биосенсоры – красители на основе флуоресцентных белков используются для детекции глюкозы, ионов металлов и патогенов. Перспективным направлением исследований является разработка экологически безопасных красителей.

Их применение в энергетике, медицине и наноэлектронике открывает новые возможности для науки и промышленности.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Михеев В. В. Химия красителей и крашения: учебное пособие. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. 81 с.
2. Красина И. В. Химическая технология текстильных материалов. – Казань: КНИТУ, 2014. 116 с.
3. Гурвич Я. А. Химия и технология промежуточных продуктов органических красителей и химикатов для полимерных материалов. – Москва: Высшая школа, 1974. 171 с.
4. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. – Ленинград: Химия, 1974. 464 с.

Об авторах

Семенова Анастасия Александровна, магистрант, Оренбургский государственный университет, 460018, Россия, г. Оренбург, просп. Победы, д. 13, anastasiasemenova407@gmail.com.

Пешков Сергей Алексеевич, канд. хим. наук, доцент, Оренбургский государственный университет, 460018, Россия, г. Оренбург, просп. Победы, д. 13.

About the authors

Semenova Anastasia A., Master's student, Orenburg State University, 460018, Russia, Orenburg, ave. Pobedy, 13, anastasiasemenova407@gmail.com.

Peshkov Sergey A., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Orenburg State University, 460018, Russia, Orenburg, ave. Pobedy, 13.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ САМАРИЯ (III) С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ В ПРИСУТСТВИИ КПАВ РЕВОНОВАКВАТА

Силкина С.С., Ельчищева Ю.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Разработана методика спектрофотометрического определения ионов Sm(III) с ксиленоловым оранжевым (КО) в присутствии КПАВ ревоквата (RQ). Зарегистрированы спектры поглощения КО и его комплекса с ионами Sm(III) в присутствии RQ. Определены оптимальные условия спектрофотометрической реакции: интервал pHкомплексообразования, количество фотометрического реагента, буферного раствора и КПАВ. В оптимальных условиях построен градуировочный график; закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ) выполняется в диапазоне от 15 до 113 мкг/50 мл.

Ключевые слова: спектрофотометрический метод; редкоземельные металлы; ксиленоловый оранжевый; самарий (III); поверхностно-активные вещества.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SAMARIUM(III) IONS WITH XYLENOL ORANGE IN THE PRESENCE OF THE CATIONIC SURFACTANT REVOQUATE

Silkina S.S., Elchishcheva Yu.B.

Perm State University, Perm, Russia

A spectrophotometric method has been developed for determination of Sm(III) ions using xylene orange (XO) in the presence of revoquat (RQ) cationic surfactant. The absorption spectra of XO and its Sm(III) complex in the presence of RQ were recorded. The optimal conditions for the spectrophotometric reaction were established, including: pH range for complex formation, optimal amounts of chromogenic reagent, buffer solution and cationic surfactant. Under optimal conditions, a calibration graph was constructed; the Beer-Lambert-Bouguer law was obeyed in the concentration range of 15-113 μ g/50 mL.

Keywords: spectrophotometric method; rare earth metals; xylene orange; samarium(III); surfactants.

Реакции комплексообразования ионов самария(III) с ксиленоловым оранжевым (КО) изучены в ряде работ с применением различных физико-химических методов [1].

Установлено, что стехиометрия образующихся комплексов зависит от pH среды и молярного соотношения компонентов. В кислой области (pH 3,0–4,5) преобладают соединения состава 1:1 (Sm:KO), тогда как при pH > 5,0 формируются преимущественно комплексы 1:2.

Важную роль в таких системах играет взаимодействие КО с катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ). Как показано в работах [2] реагенты, содержащие кислотные группы (включая КО), образуют с КПАВ стехиометрические ионные ассоциаты.

При этом если ассоциация затрагивает функциональные группы, входящие в систему сопряжённых связей реагента, в спектрах поглощения наблюдаются батохромные сдвиги. Наряду с электростатическими взаимодействиями, ключевое значение имеют гидрофобные эффекты, приводящие к образованию устойчивых гидрофобно-гидратированных структур. Эти процессы сопровождаются сольватохромными изменениями спектральных характеристик, а гидрофобизация ассоциата существенно влияет на кислотно-основные свойства хелатообразующего реагента.

Особый интерес представляет явление депротонирования органических реагентов (включая трифенилметановые) под действием КПАВ. Это явление может значительно влиять на комплексообразование с ионами металлов, особенно в сильнокислых средах. Однако, несмотря на важную роль КПАВ в аналитической химии, механизмы их взаимодействия в тройных системах металл–реагент–ПАВ изучены недостаточно, что требует дальнейших исследований.

Данная работа посвящена изучению влияния КПАВ RQ на реакцию комплексообразования ионов самария (III) с ксиленоловым оранжевым с целью разработки более чувствительной и селективной спектрофотометрической методики.

Для изучения влияния КПАВ на первом этапе исследования определены оптимальные условия комплексообразования в двойной системе Sm(III)-КО. В результате взаимодействия КО с ионами Sm(III) в слабокислой среде ($\text{pH} = 5,10\text{--}6,20$) образуется комплекс – раствор малинового цвета. Зарегистрированы спектры поглощения реагента и его комплекса с ионами Sm(III) в исследуемом интервале pH. Анализ кривых светопоглощения показал, что наибольшая контрастность и чувствительность спектрофотометрической реакции наблюдается при $\text{pH} = 5,62$ и длине волны 573 нм (рис. 1). Образование комплексного соединения сопровождается батохромным сдвигом и гиперхромным эффектом. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 139 нм.

Комплексное соединение ионов Sm(III) с КО образуется мгновенно; через 5-10 минут оптическая плотность незначительно уменьшается. Оптимальное количество буферного раствора при $\text{pH} 5,62$ составляет 1,0 мл. Изучено влияние количества реагента на комплексообразование КО с ионами Sm(III) методами насыщения, изомолярных серий и сдвига равновесий. Доказано, что в результате реакции комплексообразования образуются комплексы состава 1:1 и 1:2.

В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения ионов Sm(III) с КО. Закон БЛБ выполняется в интервале от 0,0376 мг до 0,2255 мг Sm(III) в 50,00 мл раствора. Средний молярный коэффициент светопоглощения составляет $2,75 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$.

Для определения максимальной длины волны и оптимального pH комплексообразования Sm(III) с КО в присутствии КПАВ RQ зарегистрированы и идентифицированы спектры поглощения КО и его комплексного соединения с ионами Sm(III) в интервале pH 5,10-6,20. Максимальное светопоглощение и наибольшее контрастность спектрофотометрической реакции наблюдается при длине волны 619,4 нм и pH раствора – 5,09. При ведение КПАВ в систему КО-Sm(III) наблюдается батохромный сдвиг ($\Delta\lambda=46,4 \text{ нм}$) и гиперхромный эффект (рис. 1).

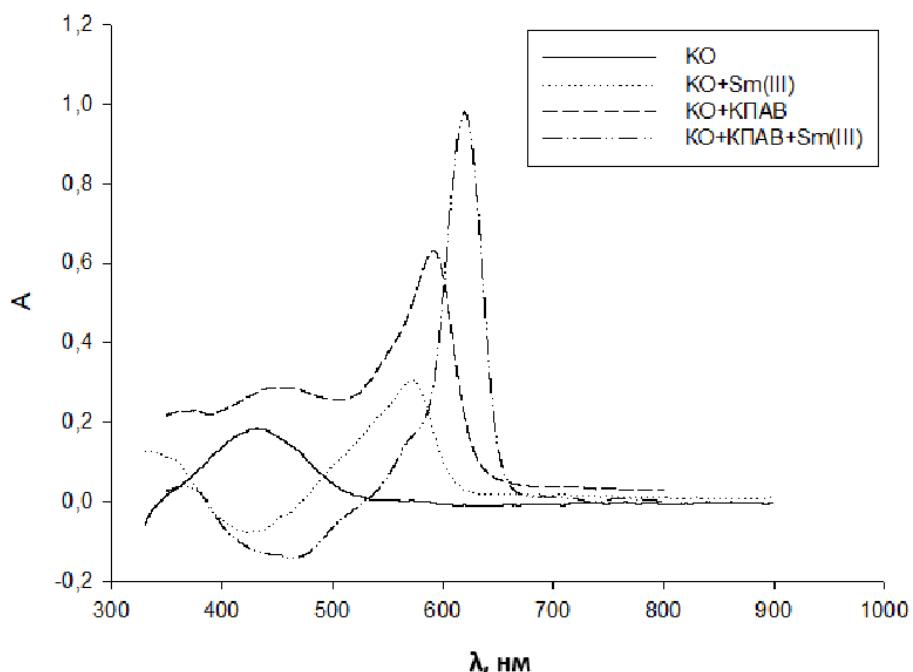


Рис. 1. Спектры поглощения KO и его комплекса с Sm(III) в присутствии и отсутствии ревоквата; $C_{KO} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Sm(III)} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{RQ} = 0,2$ г/л; $l = 1,0$ см; СФ-2000

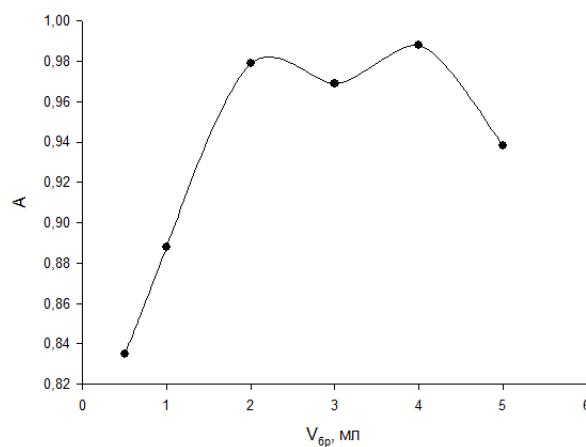


Рис.2. Влияние количества буферного раствора на комплексообразование Sm(III) с KO в присутствии RQ; $C_{KO} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Sm(III)} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; аммиачно-ацетатный буферный раствор $cpH = 5,09$; $C_{RQ} = 0,2$ г/л; $l = 1,0$ см

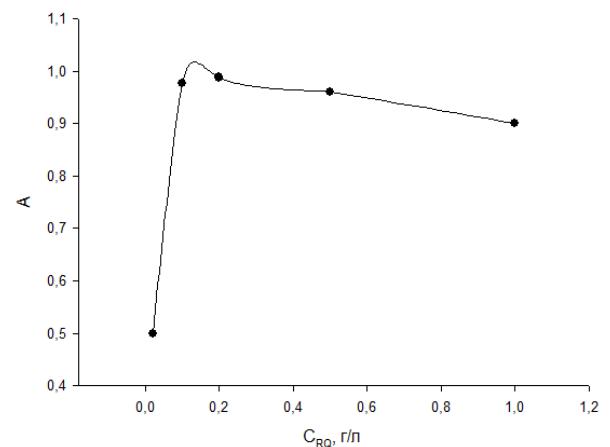


Рис. 3. Влияние количества RQ на комплексообразование Sm(III) с KO; $C_{KO} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Sm(III)} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; аммиачно-ацетатный буферный раствор $cpH = 5,09$; $C_{RQ}^{inc} = 10,0$ г/л; $l = 1,0$ см; КФК-3-01

Оптимальное количество буферного раствора составило 4,0 мл (рис. 2). При введении RQ диапазон pH комплексообразования увеличивается и смещается в более кислую область. Оптимальное количество RQ (рис. 3) составляет 0,2 г/л (1,00 мл при исходной концентрации 10 г/л).

Комплекс Sm(III) с KO в присутствии RQ образуется мгновенно и устойчив в течение 40 минут. В то время, как комплекс KO-Sm(III) стабилен в течение 20 минут.

Методами насыщения и изомолярных серий определены молярные соотношения $[Sm(III)]:[KO]$ в присутствии ревоквата (рис. 4-6). Результаты исследования показали, что в растворе присутствуют комплексы с соотношениями $[Sm(III)]:[KO] = 1:1$ и $1:3$, а оптимальное количество KO составляет 3,00 мл (рис. 4). Введение КПАВ RQ повышает координацию ионов Sm(III) по отношению к KO.

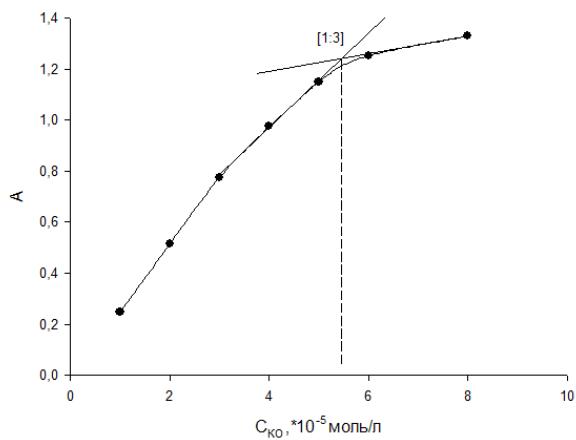


Рис. 4. Влияние количества реагента на комплексообразование Sm(III) с KO в присутствии RQ; $C^{исх}_{KO} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Sm(III)} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C^{исх}_{RQ} = 0,2$ г/л; $l = 1,0$ см; КФК-3-01

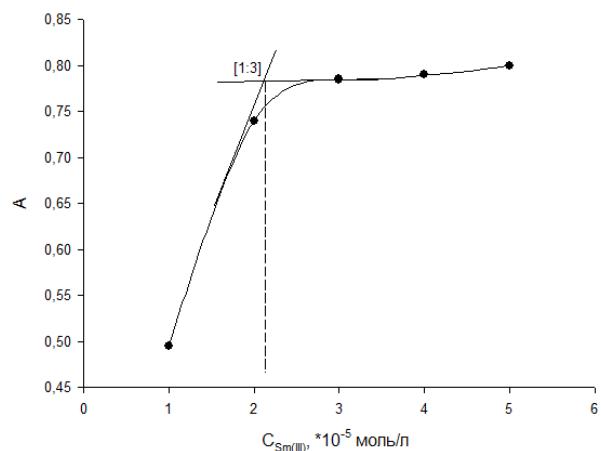


Рис. 5. Влияние количества металла на комплексообразование Sm(III) с KO в присутствии RQ; $C_{KO} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C^{исх}_{Sm(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{исх}_{RQ} = 0,2$ г/л; $l = 0,5$ см; КФК-3-01

В оптимальных условиях построен градиуровочный график для определения ионов Sm(III) с KO в присутствии RQ (рис. 7).

Закон БЛБ выполняется в интервале от 15 до 113 мкг в 50 мл раствора. Средний молярный коэффициент светопоглощения составляет $1,42 \cdot 10^5$ см²/моль. Увеличение молярного коэффициента в тройной системе Sm(III)-KO-RQ на порядок и выполнение закона БЛБ при меньших концентрациях говорят о повышении чувствительности спектрофотометрической реакции.

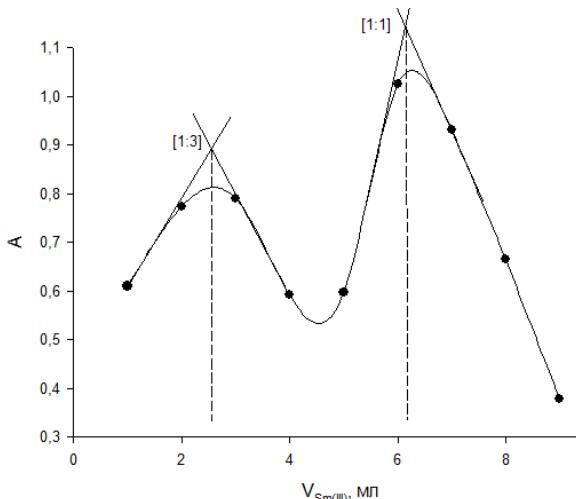


Рис. 6. Определение молярных соотношений $[Sm(III)]:[KO]$ в присутствии RQ методом изомолярных серий; $C_{KO}^{inc} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Sm(III)}^{inc} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{RQ} = 0,2$ г/л; $l = 0,5$ см; КФК-3-01

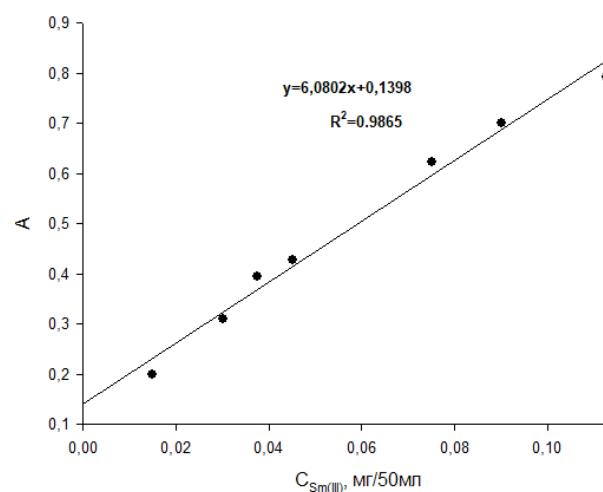


Рис. 7. Градуировочный график для определения ионов Sm(III) с KO в присутствии RQ; $C_{KO} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{Sm(III)}^{inc} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{RQ} = 0,2$ г/л; $l = 0,5$ см; КФК-3-01

Относительная ошибка спектрофотометрического определения Sm(III) с KO в присутствии RQ рассчитана методом «введено-найдено» (табл.).

Таблица

Правильность и сходимость спектрофотометрического определения Sm(III) с KO в присутствии RQ

Введено, $C_{Sm(III)}$, мкг/50мл	Найдено, $C_{Sm(III)}$, мкг/50мл	S	Относительная ошибка, %
60,144	$63,189 \pm 0,524$	0,2852	5,06

Удовлетворительные систематическая (5,06 %) и случайная (0,83 %) погрешности говорят о возможности использования данной спектрофотометрической реакции для определения ионов Sm(III) с KO в присутствии RQ.

Методом разбавления Бабко установлена условная константа устойчивости как в двойной системе (металл-реагент), так в тройной системе (металл-реагент-ПАВ). В двойной системе условная константа устойчивости составила $\beta_{MR} = 2,57 \cdot 10^8$, в тройной - $\beta_{MR} = 9,995 \cdot 10^{14}$, что говорит о повышении устойчивости комплекса в присутствии КПАВ RQ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

- Слободина В.Ш., Манешина И.В., Кожевникова А.В. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Fe(III) и Sm(III) с ксиленоловым оранжевым в присутствии различных поверхностно-активных веществ // Вестник Удмуртского университета. Серия «Химия». 2006. Т. 14, № 8, С. 199-206.

2. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 276 с.
3. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь. 2023. 188 с.

Об авторах

Силкина София Сергеевна, бакалавр, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, silkina.sofia08@gmail.com

Ельчищева Юлия Борисовна, Кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

About the authors

Silkina Sofia S., Bachelor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, silkina.sofia08@gmail.com

Elchishcheva Yuliya B., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГЕЛЯ,
НА БИОПЛЕНКООБРАЗОВАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИ-ЗНАЧИМЫХ
БАКТЕРИАЛЬНЫХ КУЛЬТУР**

Смышляева В.М.¹, Панькова А.И.¹, Максимов А.Ю.^{1,2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН - филиал ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия

Исследовано влияние углеродных наноматериалов (УНМ), адсорбционно связанных с поверхностью полимерного носителя на основе поперечносшитого полиакриламида, на биопленкообразование модельных бактериальных культур. Показано, что УНМ стимулируют биопленкообразование биотехнологически-значимых культур бактерий на поверхности полимера.

Ключевые слова: биопленка, графен, углеродные наноматериалы, полиакриламид.

**EFFECT OF CARBON NANOMATERIALS ADSORBED ON THE SURFACE OF
POLYACRYLAMIDE GEL ON BIOFILM FORMATION OF BIOTECHNOLOGICALLY
SIGNIFICANT BACTERIAL CULTURES**

Smyshlyeva V.M.¹, Pankova A.I.¹, Maksimov A.Yu.,^{1,2}

¹ Perm State University, Perm, Russia

² Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

The effect of carbon nanomaterials (CNMs) absorbed to the surface of a polymer carrier based on cross-linked polyacrylamide on the biofilm formation of model bacterial cultures was studied. It was shown that CNMs stimulate biofilm formation of biotechnologically significant bacterial cultures on the polymer surface.

Keywords: biofilm, graphene, carbon nanomaterials, polyacrylamide.

Микроорганизмы в природе чаще всего находятся в состоянии прикрепления к какой-либо поверхности или агрегации. Часто они образуют биопленки – прикрепленные к поверхности сообщества микроорганизмов, часто мультивидовые, погруженных в вырабатываемый ими полимерный матрикс. Внеклеточный экзополисахаридный матрикс образует комфортную среду для микроорганизмов и обеспечивает им защиту от многих вредных физических, химических и биологических факторов, в том числе, более высокую лекарственную устойчивость [1].

Биопленки являются большой проблемой в медицине и хозяйственной деятельности человека: вызывают персистирующие инфекции, обрастане технологического оборудования, разных материалов и пищевых продуктов, биокоррозию [2].

Известно, что наночастицы могут проявлять свойства противомикробных и цитотоксических агентов. Исследуется их синергетическое антимикробное действие с антибиотиками, лазерным облучением, тяжелыми металлами и др. [3,4]. Композитные материалы с наночастицами могут обладать антиадгезивными свойствами и предотвращают обрастане поверхности бактериальными биопленками [5]. Однако УНМ также могут быть применены в биотехнологии как носители для иммобилизации ферментов, клеток или их биопленок. В этом случае используют пробиопленочное действие наноматериалов, которое также имеет место в определенных условиях [6-9]. Влияние на клетки конкретных наноматериалов и композитов с УНМ может иметь различную направленность, как антибиопленочную, так и пробиопленочную, в зависимости от их природы, химической функционализации, концентрации, физико-химических условий, конкретных объектов воздействия [8,10].

Цель настоящей работы – оценить влияние углеродных наноматериалов, адсорбционно связанных с поверхностью полимерного носителя на основе поперечносшитого поликариламида, на биопленкообразование модельных бактериальных культур.

Синтез поперечно-сшитого 15% ПААГ осуществляли методом радикальной полимеризации в водном растворе. В качестве мономеров использовали акриламид (АА), 35% водный раствор. Инициаторами полимеризации были пероксодисульфат калия и тетраметилэтидиендиамин (ТЕМЕД). В качестве сивающего агента применяли метиленбисакриламид. Синтез проводили в общем объеме 50 мл. Полимеризационную смесь заливали в 24-луночные полистироловые планшеты по 1 мл. Поскольку заливка планшетов занимает несколько минут, для замедления полимеризации использовали охлажденные на льду стоковые растворы мономеров и воду. На поверхности полученного слоя ПААГ адсорбировали наноматериалы путем 30-минутного инкубирования с суспензией, содержащей 100 мкг/мл и последующей отмычки стерильным физраствором, затем вносили среду инокулированную культурой биопленкообразующих бактерий. Использовали следующие штаммы: *Rhodococcus ruber* gt1 – продуцент нитрилгидратазы, *R.erythropolis* ИЛ БИО и *Alcaligenes faecalis* 2 – биодеструкторы нитрилов из коллекции Лаборатории молекулярной биотехнологии ИЭГМ УрО РАН.

Таблица 1

Оптическая плотность при 570 нм экстрактов в ДМСО продуктов инкубации с МТТ полимере с низкой степенью сшивки (0,1% бисАА)

	<i>R.ruber</i> gt1	<i>R.erythropolis</i> ИЛ БИО	<i>Alcaligenes faecalis</i> 2
Буфер	0,2946	0,0121	0,0350
МУНТ-СООН	0,8067	0,0192	0,0124
ОГ	0,5846	0,0178	0,0358

Количество клеток в биопленке, а особенно в присутствии посторонних микро- и наночастиц сложно посчитать непосредственно, но можно оценить по интенсивности

метаболизма, которую определяли по степени восстановления 3-(4,5-диметил-2-тиазолил)-2,5-дифенил-2-Н-тетразолия бромида (МТТ, Servicebio, Китай) до водонерастворимого формазана с последующей экстракцией в ДМСО. Для этого к образованным на поверхности полимера биопленкам добавляли 160 мкл 0,9% NaCl и 40 мкл красителя МТТ, инкубировали в течение 4 часов при 37°C.

Восстановление тетразолия клеточными дегидрогеназами приводит к образованию осадка фиолетовых кристаллов формазана, который растворяли в 200 мкл ДМСО и определяли оптическую плотность раствора при λ 570 нм на планшетном спектрофотометре SynergyH1, США. Показано, что при низкой степени сшивки (0,1% бисАА) штаммы *R.erythropolis* ИЛ БИО и *A. fecalis* 2 слабо образовывали биопленку на поверхности как многослойных нанотрубок (МУНТ), функционализированных группами COOH, так и оксида графена (ОГ).

Таблица 2

Оптическая плотность при 570 нм экстрактов в ДМСО продуктов инкубации с МТТ полимере с низкой степенью сшивки (1% бисАА)

	<i>R.ruber</i> gt1	<i>R.erythropolis</i> ИЛ БИО	<i>Alcaligenes fecalis</i> 2
Буфер	0,2944	0,0165	0,0416
МУНТ-COOH	0,6524	0,1585	0,1966
ОГ	0,6082	0,1506	0,1590

Обильные биопленки в этом случае образовывал только штамм *R.ruber* gt1, однако они легко отделялись от поверхности полимера. В то же время при высокой степени сшивки (1% бисАА) хорошее нарастание биопленки наблюдалось у всех исследованных штаммов (Таблица 2). Такое различие может быть связано с большей подвижностью частиц УНМ в крупноячеистом геле. Из трех использованных видов УНМ наилучший результат стимулирования биопленкообразования наблюдался в присутствии МУНТ, функционализированных группами COOH. Биопленкообразование промышленного штамма *R.ruber* gt1 показало наименьшую зависимость от природы полимера и присутствия УНМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-24-20008, <https://rscf.ru/project/24-24-20008/>, Пермский край

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Flemming H.C., Wingender J. The biofilm matrix // Nature Reviews Microbiology. 2010. V. 8. P. 623–633.
2. Wingender J., Flemming H.C. Biofilms in drinking water and their role as reservoir for pathogens // International Journal of Hygiene and Environmental Health. 2011. 214 (6): 417–423.
3. Wang J. et al. Synthesis of gold nanoflowers stabilized with amphiphilic daptomycin for enhanced photothermal antitumor and antibacterial effects // Int. J. Pharm. 2020, 580, 119231;
4. Rocca D.M. et al. Rapid and effective photodynamic treatment of biofilm infections using low doses of amoxicillin-coated gold nanoparticles // Photodiagnosis and photodynamic therapy. 2020; 31: 101811.

5. Teixeira-Santos R. et al. Antimicrobial and anti-adhesive properties of carbon nanotube-based surfaces for medical applications: a systematic review // *iScience* 24, 2021, 102001
6. Kumari A. et al. Recent advances in carbon nanotubes-based biocatalysts and their applications // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. 297. 102542
7. Zhao Q. et al. Using nanomaterials to increase the efficiency of chemical production in microbial cell factories: A comprehensive review // *Biotechnology Advances*. 2022. 59. 107982
8. Maksimova Yu.G. et al. Heterogeneous biocatalyst for nitrile and amide transformation based on cells of nitrile-hydrolyzing bacteria and multiwalled carbon nanotubes // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2017. 53(5): 506–512.
9. Singh N., Dhanya B.S., Verma M.L. Nanoimmobilized biocatalysts and their potential biotechnological applications in bioenergy production // *Materials Science for Energy Technologies* 3 (2020) 808–824.
10. Lundqvist M. et al. Nanoparticle size and surface properties determine the protein corona with possible implications for biological impacts // *Proc Natl Acad Sci USA*. 2008. 105(38): 14265–14270.

Об авторах

Смышляева Валерия Михайловна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, lerasm0908@mail.ru

Панькова Анна Ивановна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, annapankova736@mail.ru

Максимов Александр Юрьевич, канд. биол. наук, доцент, ст. н. с. Лаборатории молекулярной биотехнологии «Института экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук ("ИЭГМ УрО РАН"), 614081, Россия, г. Пермь, ул. Голева, 13, almaks1@mail.ru

About the authors

Smyshlyeva Valeriya M., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, lerasm0908@mail.ru

Pankova Anna I., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, annapankova736@mail.ru

Maksimov Aleksandr Yu., cand. of Biology, Associate Professor, Senior Researcher Laboratories of molecular biotechnology of the Institute of Ecology and Genetics of Microorganisms of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences - branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution Perm Federal Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences ("IEGM UB RAS"), 614081, Russia, Perm, Goleva St., 13, almaks1@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ХРОМАЗУРОЛА S С ИОНАМИ Fe(III) В ПРИСУТСТВИИ
ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ БРОМИДА**

Тимохова У.Е., Ельчищева Ю.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована реакция комплексообразования хромазурола S (ХАЗ) с ионами Fe(III) в слабокислой среде спектрофотометрическим методом в присутствии КПАВ цетилпиридиния бромида (ЦПБ). Установлено максимальное светопоглощение ХАЗ и его комплекса с ионами Fe(III) при оптимальном значении pH. Определены оптимальные условия комплексообразования: влияние количества буферного раствора; устойчивость комплексного соединения во времени; влияние количества ХАЗ и ЦПБ. В оптимальных условиях построен градиуровочный график. Изучено мешающее влияние посторонних ионов на реакцию комплексообразования Fe(III) с ХАЗ в присутствии ЦПБ.

Ключевые слова: комплексообразование, спектрофотометрическая реакция, трифенилметановые красители, хромазурол S.

**STUDY OF THE COMPLEXATION REACTION OF
CHROMAZUROL S WITH IONS OF Fe(III) IN THE PRESENCE OF
CETYLPYRIDINIUM BROMIDE**

Timokhova U.E., Elchishcheva Yu.B.

Perm State University, Perm, Russia

The reaction of complexation of chromazurol S (CAS) with Fe(III) ions in a weakly acidic medium was studied by spectrophotometric method in the presence of the cationic surfactant cetylpyridinium bromide (CPB). The maximum light absorption of CAS and its complex with Fe(III) ions was established at the optimal pH value. The optimal conditions of complexation were determined: the effect of the amount of buffer solution; the stability of the complex compound over time; the effect of the amount of CAS and CPB. A calibration graph was constructed under optimal conditions. The interfering effect of foreign ions on the reaction of complexation of Fe(III) with CAS in the presence of CPB was studied.

Keywords: complexation, spectrophotometric reaction, triphenylmethane dyes, chromazurol S.

Одно из направлений повышения чувствительности, специфичности и контрастности спектрофотометрической реакции – модификация органических реагентов ПАВ различной природы [1]. Модификация органических реагентов с помощью ПАВ изменяет гидратацию функционально аналитических групп (гидрофобизует их), тем самым это может влиять на весь комплекс химико-аналитических свойств реагентов.

В присутствии ПАВ увеличивается чувствительность, селективность реакций, число координированных лигандов в аналитических формах; повышается устойчивости хелатов, увеличивается интервал pH комплексообразования.

Поэтому наша работа посвящена изучению влияния катионного ПАВ (КПАВ) цетилпиридиния бромида (ЦПБ) на реакцию комплексообразования хромазурола S (ХАЗ) с ионами Fe (III) для разработки более высокочувствительной и специфичной методики.

При проведении визуального скрининга спектрофотометрической реакции для определения оптимального интервала pH комплексообразования ХАЗ с Fe(III) в присутствии ЦПБ выявлено – контрастность наблюдается в интервале от 2,6 до 8,0.

Для определения оптимальной длины волны, значения pH зарегистрированы спектры поглощения ХАЗ и его комплексного соединения с Fe(III) в присутствии ЦПБ в оптимальном интервале pH. При идентификации спектров установлено, что наибольшая контрастность и чувствительность спектрофотометрической реакции наблюдается при длине волны 657 нм и pH раствора 5,30. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 242 нм. Наблюдается батохромный сдвиг (100 нм) и гиперхромный эффект по сравнению с реакцией ионов Fe(III) с хромазуролом S (двойная система) [2]. На основании полученных результатов исследования построена зависимость оптической плотности от pH равновесного раствора при длине волны 657 нм и pH раствора 5,30 (рис. 1). Оптимальный интервал pH комплексообразования – 5,0-8,0.

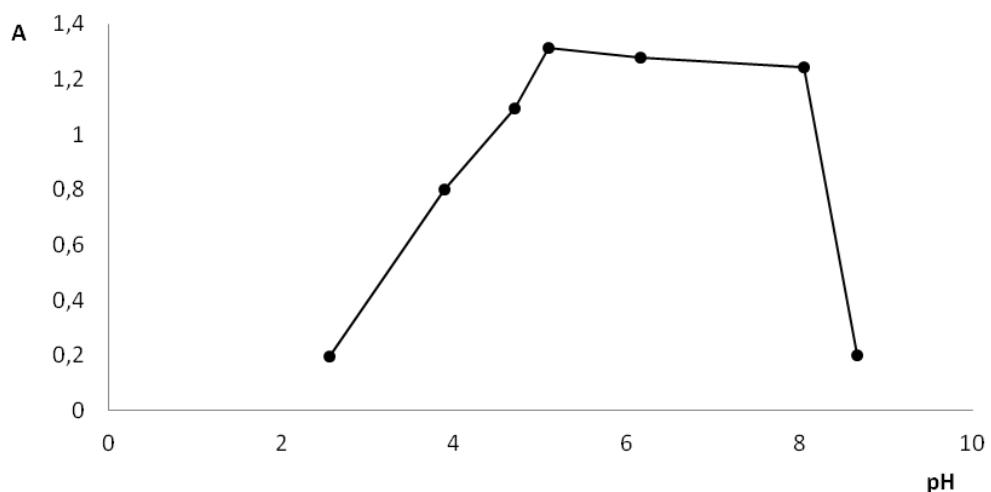


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от pH равновесного раствора
 $C_{\text{исхFe}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ХАЗ}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ЦПБ}} = 1,0$ г/л; $\lambda = 657$ нм; $l = 0,5$ см; СФ-2000

В оптимальных условиях изучена устойчивость комплекса во времени. Оптимальное время комплексообразования составляет 20 минут; комплекс устойчив в течении 60 минут. Тройная система отличается большей стабильностью по сравнению с системой Fe(III)-ХАЗ.

Методом насыщения изучено влияние количества ХАЗ на реакцию комплексообразования в присутствии ЦПБ и установлено, что максимально связывание ионов Fe(III) наблюдается при соотношении $[\text{Fe(III)}]:[\text{ХАЗ}] = 1:3$ и $1:4$ (рис. 2). Молярные соотношения $[\text{Fe(III)}]:[\text{ХАЗ}]$ также подтверждены методами сдвига равновесия и изомолярных серий (рис. 3).

Наблюдается увеличение числа координированных лигандов в присутствии КПАВ по сравнению с двойной системой, где соотношения $[Fe(III)]:[XAS] = 1:1$ и $1:2$.

В выбранных оптимальных условиях (λ_{max} , $\tau_{optimal}$, $pH_{optimal}$, оптимальный объем реагента) построен градуировочный график (рис. 4). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,28 до 2,80 мкг/50 мл. Линейность градуировочной функции выполняется при более низких концентрациях по сравнению с двойной системой. Средний молярный коэффициент светопоглощения повышается по сравнению с двойной системой (в 6 раз) и составляет $9,19 \cdot 10^4$. При модификации XАЗ КПАВ ЦПБ увеличивается чувствительность спектрофотометрической реакции.

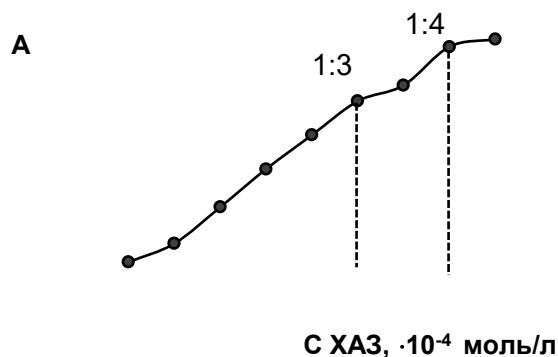


Рис. 2. Зависимость комплексообразования от количества реагента в присутствии ЦПБ; $C_{Fe} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C^{inc}_{XAS} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ЦПБ} = 1,0$ г/л; $\lambda = 657$ нм; $pH = 5.30$; $l = 0,3$ см; Юнико 12-01

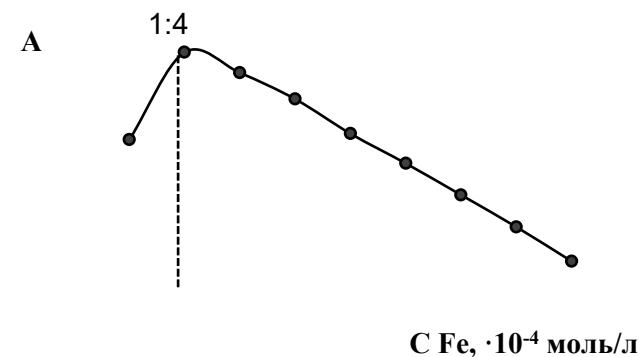


Рис. 3. Определение молярных соотношений $[Fe(III)]:[XAS]$ методом изомолярных серий; $C^{inc}_{Fe} = C^{inc}_{XAS} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ЦПБ} = 1,0$ г/л; $\lambda = 657$ нм; $pH = 5.30$; $l = 0,3$ см; Юнико 12-01

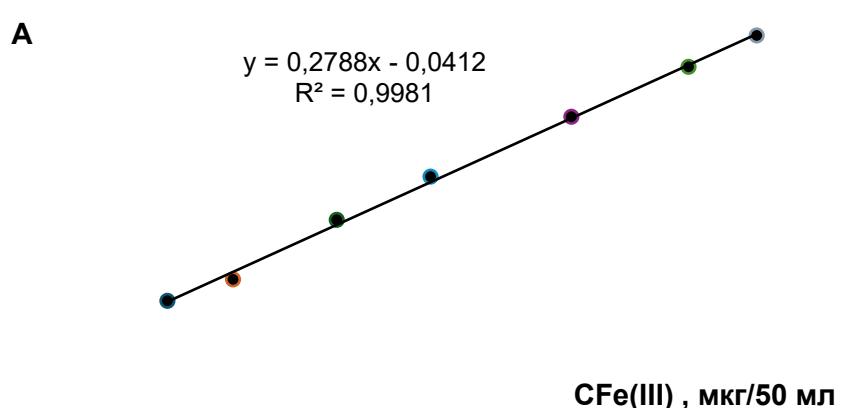


Рис. 4. Градуировочный график для определения $Fe(III)$ с XAS в присутствии ЦПБ; $C^{inc}_{Fe} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{XAS} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ЦПБ} = 1,0$ г/л; $\lambda = 657$ нм; $pH = 5.30$; $l = 0,5$ см; Юнико 12-01

Правильность и сходимость результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введено – найдено». Удовлетворительные систематическая (0,28 %) и случайная (4,37 %) ошибки спектрофотометрического определения говорят о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов $Fe(III)$.

По методу Бабко определена условная константа устойчивости комплексного соединения ионов Fe(III) с XAS в присутствии ЦПБ – $1,51 \cdot 10^{18}$, что подтверждает повышение устойчивости образующихся ионных ассоциатов (в двойной системе условная константа устойчивости – $1,01 \cdot 10^{12}$) [3].

В присутствии КПАВ уменьшается влияние посторонних ионов – при соотношении $[\text{Fe(III)}]:[\text{Al}] = 1:1$ в двойной системе относительная ошибка составляет 15,5 %; в тройной системе – 2,5 %; при соотношении $[\text{Fe(III)}]:[\text{Cu(II)}] = 1:1$ в двойной системе относительная ошибка составляет 6,5 %, а в тройной системе – 1,0 %.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 276 с.
2. Тихонов В.Н. Спектрофотометрическое изучение образования комплексов некоторых металлов с хромаруролом S // Журнал аналитической химии. 1982. Т. 37, №11. С. 1960-1965.
3. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь. 2023. 188 с.

Об авторах

Тимохова Ульяна Евгеньевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ulyana.timokhova@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

About the authors

Timokhova Ulyana E., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ulyana.timokhova@mail.ru

Elchishcheva Yulia B., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СоА(ІІ) С N-ОКТАНОИЛ-N'-(8-ХИНОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНОМ

Торхова А.Д., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследованы комплексообразующие свойства N-октаноил-N'-(8-хинолилсульфонил)гидразина (ОХСГ) по отношению к ионам СоА(ІІ) в аммиачных растворах. Определены оптимальные условия комплексообразования – время экстракционного равновесия, оптимальный интервал pH комплексообразования, количество реагента. Методами насыщения и кондуктометрического титрования установлены молярные соотношения в комплексе [СоА(ІІ)]:[ОХСГ]. Определена условная константа устойчивости комплекса ОХСГ с ионами СоА(ІІ) методом разбавления Бабко.

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; экстракционно-спектрофотометрическое определение; комплексообразование; цветные металлы.

EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CO(II) WITH N-OCTANOYL-N'-(8-QUINOLYLSULFONYL)HYDRAZINE

Torkhova A.D., Elchishcheva Y.B., Pavlov P.T.

Perm State University, Perm, Russia

The complexing properties of N-octanoyl-N'-(8-quinolylsulfonyl)hydrazine (OCSH) with respect to Co(II) ions in ammonia solutions were studied. The optimal conditions for complex formation were determined: extraction equilibrium time, optimal pH range for complex formation, and amount of reagent. The molar ratios in the [Co(II)]:[OCSH] complex were determined using saturation and conductometric titration methods. The conditional stability constant of the OCSH complex with Co(II) ions was determined using the Babko dilution method.

Keywords: acylsulfonylhydrazines; extraction-spectrophotometric determination; complexation; non-ferrous metals.

В настоящее время для концентрирования ионов ЦМ проводится целенаправленный синтез органических хелатообразующих реагентов [1] с целью их практического применения в промышленных процессах, флотации, экстракции, осаждения и сорбции. В работах [2, 3] исследованы физико-химические и комплексообразующие свойства ацилсульфонилгидразинов (АСГ) с хинолильным радикалом при сульфогруппе, которые зарекомендовали себя как перспективные реагенты в процессах экстракции цветных металлов (ЦМ). Реакцию комплексообразования ОХСГ с ионами СоА(ІІ) проводили в аммиачной среде с целью создания необходимых значений pH рабочих растворов для диссоциации реагента. Взаимодействие ОХСГ с ионами СоА(ІІ) в аммиачной среде сопровождается образованием малорастворимого соединения светло-желтого цвета.

Природу образующего комплексного соединения ионов Co(II) с ОХСГ доказывали экстракцией комплекса в органическую фазу (хлороформ). Для этого окрашенный комплекс количественно переносили в делительную воронку и экстрагировали 5,0 мл хлороформа.

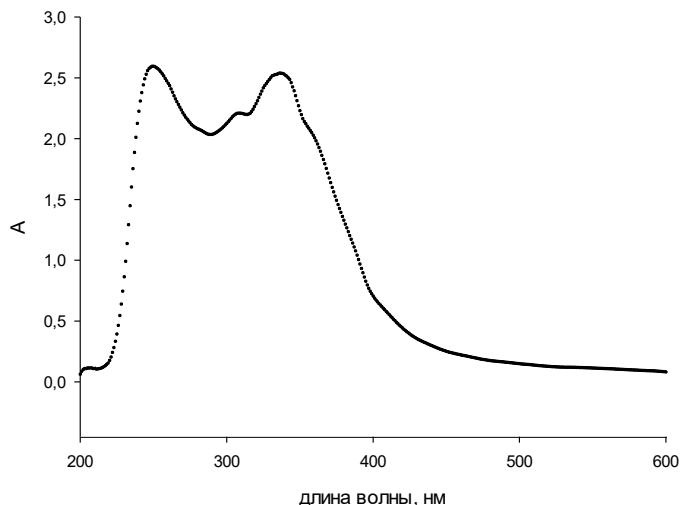


Рис. 1. Спектр комплексного соединения ОХСГ-Со(II);
 $C_{\text{OXCG}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Co(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 336$ нм; $l = 0,3$ см

Время экстракционного равновесия составляет 5 минут. Зарегистрированы спектры поглощения экстрактов реагента и его комплекса с ионами Co(II). Максимальное светопоглощение комплексного соединения наблюдается при длине волны 336 нм.

Исследована устойчивость комплексного соединения во времени. Установлено, что исследуемый комплекс образуется мгновенно. В течение одного часа качественный состав исследуемого раствора не изменяется, оптическая плотность остается фактически постоянной (рис. 1). Зависимость комплексообразования от времени представлена в таблице.

Таблица

Зависимость комплексообразования от времени
 $(C_{\text{OXCG}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Co(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 336$ нм; $l = 0,1$ см)

t , мин	A
0	0,8466
5	0,8419
10	0,8464
15	0,8417
20	0,8488
30	0,8409
40	0,8445
50	0,8502

На следующем этапе исследования изучена зависимость комплексообразования ОХСГ с ионами Co(II) от pH раствора. Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет от 12,14 до 12,40. Для дальнейших исследований выбрано значение pH = 12,40, что

соответствует добавлению 6,0 мл 6 моль/л раствора аммиака. Зависимость комплексообразования ОХСГ с ионами Co(II) от $\text{pH}_{\text{равн}}$ представлена на рис. 2.

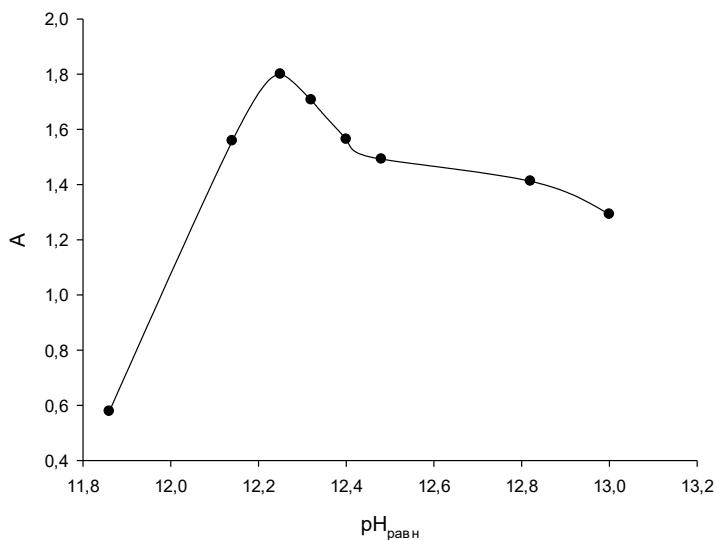


Рис. 2. Зависимость комплексообразования ОХСГ с ионами Co(II) от $\text{pH}_{\text{равн}}$;
 $C_{\text{ОХСГ}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Co(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 336$ нм; $l = 0,3$ см

Время экстракционного равновесия составляет 5 минут. Зарегистрированы спектры поглощения экстрактов реагента и его комплекса с ионами Co(II). Максимальное светопоглощение комплексного соединения наблюдается при длине волны 336 нм.

Исследована устойчивость комплексного соединения во времени. Установлено, что исследуемый комплекс образуется мгновенно. В течение одного часа качественный состав исследуемого раствора не изменяется, оптическая плотность остается фактически постоянной (рис. 1). Зависимость комплексообразования от времени представлена в таблице 1.

На следующем этапе исследования изучена зависимость комплексообразования ОХСГ с ионами Co(II) от pH раствора. Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет от 12,14 до 12,40. Для дальнейших исследований выбрано значение pH = 12,40, что соответствует добавлению 6,0 мл 6 моль/л раствора аммиака. Зависимость комплексообразования ОХСГ с ионами Co(II) от $\text{pH}_{\text{равн}}$ представлена на рис. 2.

Определение молярных соотношений $[\text{Co(II)}]:[\text{ОХСГ}]$ в комплексном соединении изучено методами насыщения и сдвига равновесий. Зависимость оптической плотности окрашенных экстрактов комплексов от концентрации добавленного раствора ОХСГ представлена на рис. 3.

На основании полученных данных можно предположить: в растворе образуется комплекс с молярным соотношением $[\text{Co(II)}]:[\text{ОХСГ}] = 1:2$. Полученные данные подтверждены методом кондуктометрического титрования (рис. 4): при соотношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 1:1$ на кривой кондуктометрического титрования наблюдается перегиб, соответствующий молярному соотношению $[\text{Co(II)}]:[\text{ОХСГ}] = 1:2$. В оптимальных условиях комплексообразования построен градуировочный график для определения ионов Co(II) с ОХСГ (рис. 5). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,02947 до 0,2947 мг Co(II)/25 мл. Кажущийся молярный коэффициент составил $2,08 \cdot 10^4$ см²/моль.

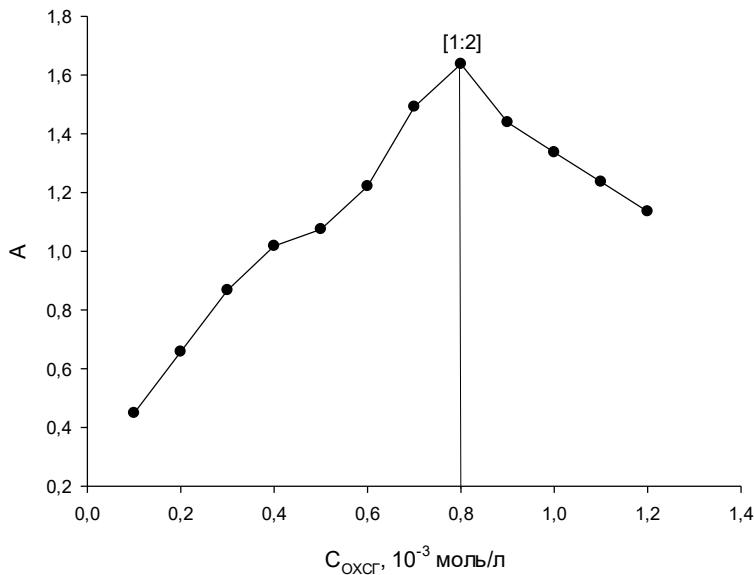


Рис.3. Зависимость оптической плотности экстрактов комплексов от концентрации раствора ОХСГ; $C_{\text{OXCG}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Co(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 336$ нм; $l = 0,3$ см

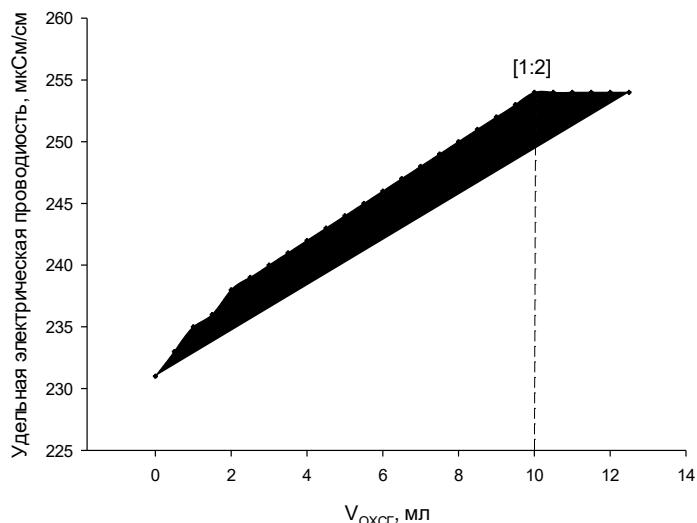


Рис. 4. Зависимость удельной электрической проводимости раствора (α , мкСм/см) Co(II) от количества осадителя ОХСГ; $C_{\text{OXCG}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Co(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{Co(II)}} = 5,0$ мл, $V_{\text{общ}} = 50,0$ мл, $[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$

Определена устойчивость комплексного соединения ОХСГ с ионами Co(II) по методу Бабко. Условная константа устойчивости образующегося комплекса составляет $9,9 \cdot 10^{16}$, что говорит о приоритетности протекания реакции комплексообразования ОХСГ с ионами Co(II) по сравнению с аммиакатами.

Воспроизводимость и правильность разработанной фотометрической методики были определены методом «введено-найдено». Удовлетворительная ошибка сходимости (1,60 %) и правильности (2,10 %) спектрофотометрического определения ионов кобальта (II) с ОХСГ позволяет использовать данную методику в методах концентрирования ЦМ.

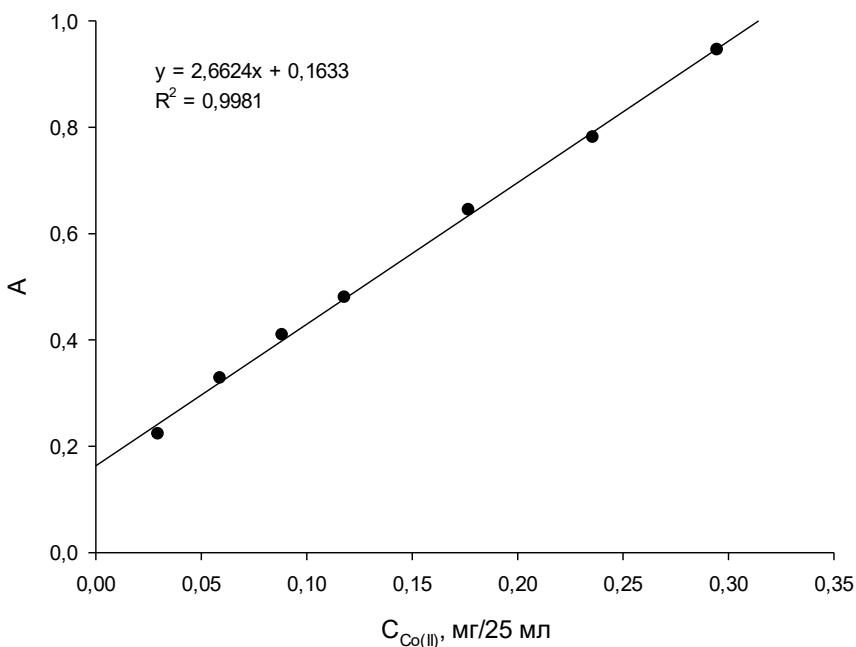


Рис. 5. Градуировочный график для определения Co(II) с ОХСГ;
 $C_{OХСГ}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Co(II)}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 336$ нм; $l = 0,3$ см

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Травень В. Ф. Органическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 550 с.
2. Сайтов Д.Б., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т. Изучение реакции комплексообразования N-бензилоил-N¢-(8-хинолилсульфонил)гидразина с ионами Cu(II). Тезисы Региональной научной студенческой конференции с международным участием, посвященной 195-летию А.М. Бутлерова: Казань, 24 - 27 мая 2023 г. – 55 с.
3. Сайтов Д.Б., Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Чеканова Л.Г. Физико-химические свойства и процессы комплексообразования N-бензилоил-N¢-(8-хинолилсульфонил)гидразина с ионами Co(II). Тезисы VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике».: Сб. тезисов – Пермь, 2022. – 210 с.

Об авторах

Торхова Анна Дмитриевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, torkhova2003@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

Павлов Петр Тимофеевич, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, pavlovpt@mail.ru

About the authors

Torkhova Anna D., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, torkhova2003@mail.ru

Elchishcheva Yulia B., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

Pavlov Pyotr T., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, pavlovt@mail.ru

СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ И АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ФЕНОЛУ

Усольцев Я.А., Щербань М.Г., Габов А.Л.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В данной работе исследована сорбционная активность природной монтмориллонитовой глины и промышленного активированного угля в отношении фенола из водных растворов. Проведено сравнение структурных и поверхностных характеристик сорбентов (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, определение точки нулевого заряда). Построены изотермы адсорбции и рассчитаны параметры моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха–Петерсона. Также изучены кинетические закономерности и рассчитаны параметры псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Показано, что активированный уголь обладает существенно более высокой удельной адсорбционной способностью и меньшим временем достижения адсорбционного равновесия.

Ключевые слова: фенол; адсорбция; монтмориллонит; активированный уголь.

COMPARISON OF ADSORPTION CAPACITY OF MONTMORILLONITE CLAY AND ACTIVATED CARBON TOWARDS PHENOL

Usoltsev Y.A., Shcherban M.G., Gabov A.L.

Perm State University, Perm, Russia

This paper presents a comparative study of the adsorption capacity of natural montmorillonite clay and industrial activated carbon with respect to phenol. The physicochemical characteristics of the sorbents were examined (X-ray diffraction, scanning electron microscopy, determination of the point of zero charge). Adsorption isotherms were plotted, and parameters of the Langmuir, Freundlich, Temkin, and Redlich–Peterson models were calculated. The kinetic patterns of adsorption were analyzed using pseudo-first and pseudo-second order models. Activated carbon demonstrated significantly higher capacity and faster kinetics. The results support the feasibility of using both materials for phenol removal, with activating carbon being more effective.

Keywords: phenol; adsorption; montmorillonite; activated carbon.

Введение

Фенол и его производные относятся к числу наиболее распространённых и опасных органических загрязнителей природных и сточных вод. Согласно санитарным нормам, предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде составляет 0,001 мг/дм³. Источниками его поступления в окружающую среду являются химическая, нефтехимическая, фармацевтическая промышленность и сжигание органического топлива [1].

Среди методов удаления фенола из водных сред наиболее эффективными и универсальными являются адсорбционные методы. Они просты в применении, не требуют дорогостоящего оборудования и дают высокую степень очистки при правильном подборе сорбента [2]. Наиболее широко используемыми сорбентами являются активированные угли, обладающие развитой микропористой структурой. Однако в последние годы всё большее внимание уделяется изучению возможностей использования природных глинистых минералов, таких как монтмориллонит, как альтернативных или дополняющих сорбентов [3, 4].

Целью настоящей работы является сравнительное исследование адсорбционной способности природной монтмориллонитовой глины и активированного угля по отношению к фенолу в условиях модельных водных растворов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать морфологию и фазовый состав сорбентов;
- определить точку нулевого заряда;
- построить изотермы адсорбции и установить параметры моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Редлиха–Петерсона;
- изучить кинетические закономерности адсорбции и определить механизм процесса.

Материалы и методы

В качестве сорбентов использовались: монтмориллонитовая глина (Лобаново, Пермский край), предварительно высушенная, измельчённая и просеянная через сито с размером ячеек 100 мкм; активированный уголь марки АУ-П, промышленного производства, также высушен и просеян до фракции 100 мкм.

РФА проводился на дифрактометре Bruker D8 Discover в диапазоне $2\theta = 5\text{--}70^\circ$. Идентификация фаз выполнялась по стандартной базе данных PDF-2. Морфология поверхности сорбентов изучена на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU8000. Значение pH определялось методом весового титрования в растворе 0,1 М NaCl. В серии экспериментов измеряли pH раствора после последовательного добавления навесок сорбента (0,05 г каждая) в 30 мл раствора с постоянным перемешиванием в течение 10 мин.

Растворы фенола готовили разбавлением стандартного раствора (0,1 г/л). Концентрация фенола определялась фотометрически с использованием реакции с 4-аминоантипирином и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\lambda = 510$ нм (КФК-3) [5]. Величина адсорбции рассчитывалась по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m},$$

где C_0 — начальная концентрация фенола (мг/л), C_e — равновесная, V — объём раствора (л), m — масса сорбента (г).

Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили полиминеральный состав природной глины (рис. 1). Основными фазами являются кварц (SiO_2 , ~75%), альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), кальцит (CaCO_3), а также монтмориллонитовая фаза (~5%). В активированном угле основную массу составляет аморфный углерод, а также фиксируются слабые пики, соответствующие примесям кремнезёма и остаточного органического вещества (рис. 2).

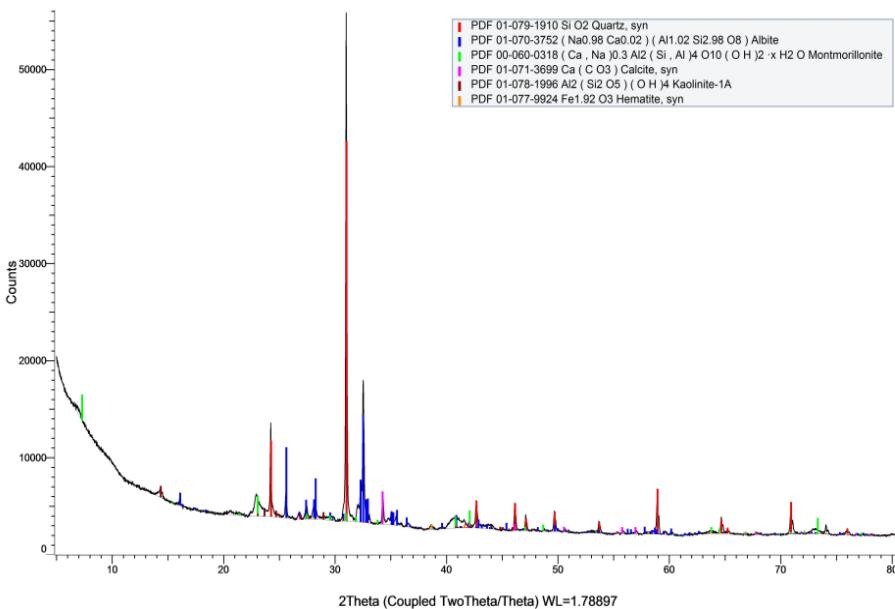


Рис. 1. Рентгенограмма исследуемого монтмориллонита

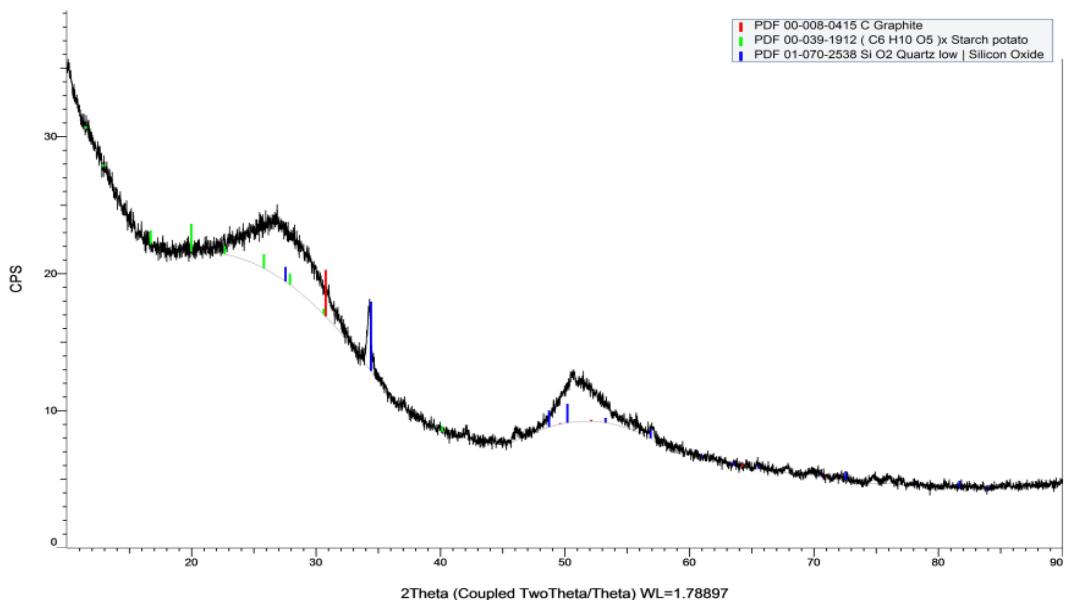


Рис. 2. Рентгенограмма исследуемого активированного угля

Микрофотографии (рис. 3, 4) показали разницу в текстуре поверхности: глина обладает пластинчатой, рыхлой структурой с развитой матрицей и разнообразными порами, тогда как активированный уголь характеризуется выраженной микропористостью и высокой неоднородностью поверхности.

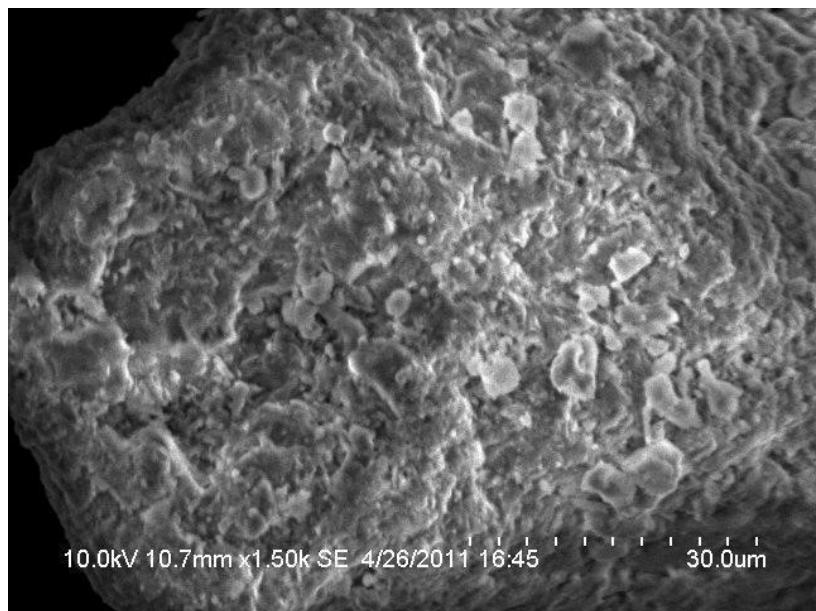


Рис. 3. Микрофотография поверхности монтмориллонита



Рис. 4. Микрофотография поверхности активированного угля

Значения точки нулевого заряда оказались равны 8,2 для монтмориллонита и 9,5 для активированного угля (рис. 5). Это означает, что при pH ниже этих значений поверхность сорбентов несёт положительный заряд и более эффективно взаимодействует с фенолом в молекулярной форме (рKa фенола = 9,9).

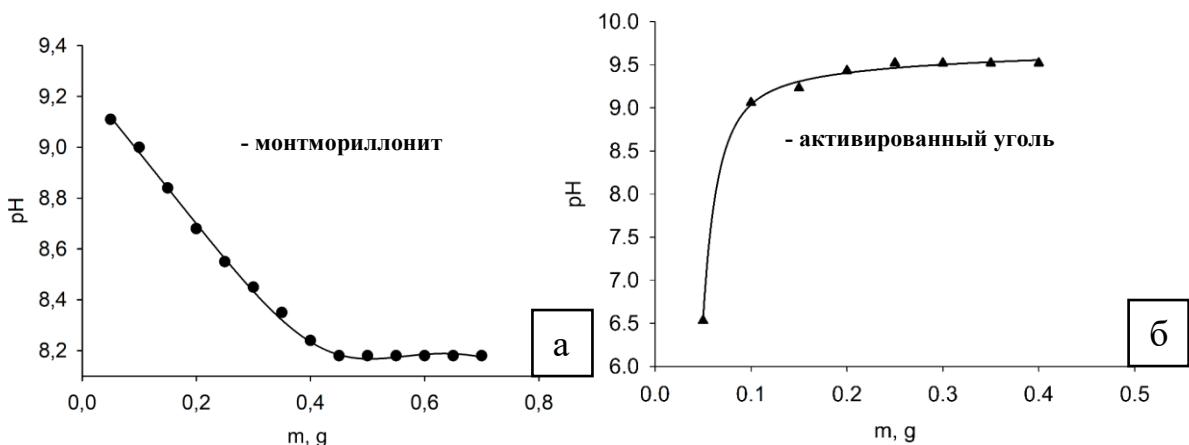


Рис. 5. Кривые определения точки нулевого заряда:
а – монтмориллонит; б – активированный уголь

Изотермы адсорбции фенола на обоих сорбентах представлены на рис. 6. Как следует из графиков, активированный уголь демонстрирует существенно более высокую сорбционную ёмкость. Это связано с его большей удельной поверхностью, высокой пористостью и наличием функциональных групп, способных взаимодействовать с фенолом.

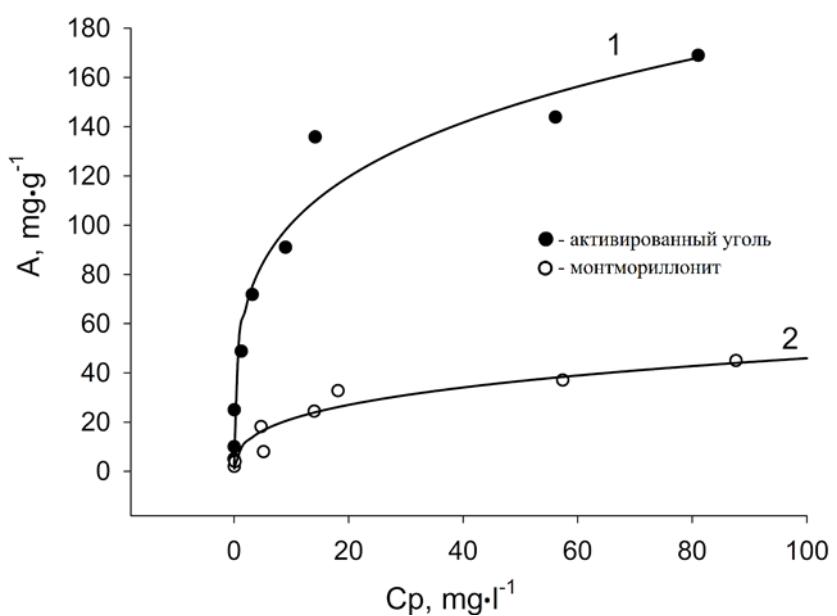


Рис. 6. Изотермы адсорбции фенола на монтмориллоните и активированном угле

Для количественного описания полученных изотерм применялись модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Редлиха–Петерсона [6]. Рассчитанные параметры моделей приведены в табл. 1. Наилучшее соответствие экспериментальным данным обеспечили модели Редлиха–Петерсона ($R^2 > 0,97$) и Фрейндлиха, что указывает на гетерогенность поверхности сорбентов и возможное наличие полимолекулярной адсорбции. Высокие значения предельной сорбционной ёмкости и констант адсорбционного равновесия для активированного угля подтверждают его более высокую эффективность.

Таблица 1

Параметры изотерм адсорбции фенола

Модель	Параметр	Монтмориллонит	Активированный уголь
Ленгмюр	q_{\max} , мг/г	51,0	165,3
	b , л/мг	0,086	0,367
	R^2	0,9653	0,9866
Фрейндлих	K_F	3,8618	1,9854
	$1/n$	0,411	0,3117
	R^2	0,9732	0,9924
Темкин	A_T , л/г	8,87	223,64
	b_T , кДж/моль	5,93	14,33
	R^2	0,8454	0,8694
Редлих–Петерсон	g	0,589	0,688
	K_R , л/г	1,985	3,862
	R^2	0,9735	0,9969

На рис. 7 представлены кинетические кривые накопления фенола на поверхности сорбентов. Время достижения равновесия составляет около 20 мин для угля и 30–40 мин для глины. Этот фактор, а также более высокие значения адсорбции указывают на большую целесообразность выбора активированного угля в качестве сорбента для очистки сточных вод от фенола.

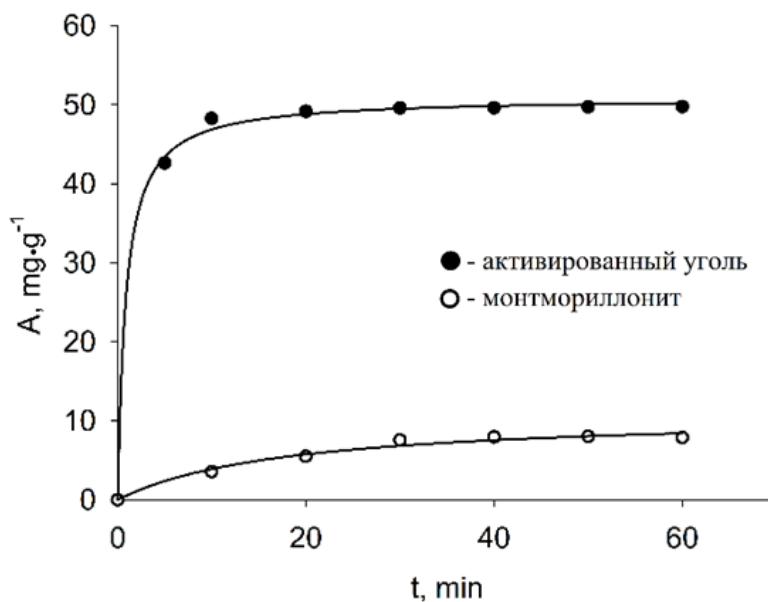


Рис. 7. Кинетика адсорбции фенола на глине и угле

Кинетические данные обрабатывали в рамках определения псевдопорядка реакции взаимодействия адсорбент – адсорбат [7]. Коэффициенты регрессии и параметры моделей представлены в табл. 2. Наилучшее согласие получено при использовании модели псевдо-второго порядка. Это позволяет предположить, что скорость процесса лимитируется взаимодействием активных центров сорбента с молекулами фенола, а не диффузией.

Таблица 2

Параметры кинетических моделей

Модель	Показатель	Монтмориллонит	Активированный уголь
Псевдо-первый порядок	k_1 , мин ⁻¹	0,0146	0,0031
	R^2	0,8067	0,9372
Псевдо-второй порядок	k_2 , г/мг·мин	57,90	896,9
	R^2	0,9820	0,9844

Энергетические параметры из модели Темкина позволяют классифицировать адсорбцию как физическую: значения b_T (5–14 кДж/моль) соответствуют слабым межмолекулярным взаимодействиям (ван-дер-ваальсовы силы, водородные связи). Химическая сорбция, как правило, сопровождается более высокими значениями (80–400 кДж/моль) [8].

Заключение

Проведено сравнительное исследование адсорбционных характеристик природной монтмориллонитовой глины и промышленного активированного угля по отношению к фенолу в модельных водных растворах. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Активированный уголь обладает более высокой удельной адсорбционной способностью (165,3 мг/г), чем монтмориллонит (51,0 мг/г), что связано с большей развитостью микропористой структуры и присутствием активных поверхностных центров.
2. Изотермы адсорбции обоих сорбентов удовлетворительно описываются моделью Редлиха–Петерсона, а для глины дополнительно применима модель Фрейндлиха, что свидетельствует о гетерогенной природе её поверхности.
3. Кинетика адсорбции фенола на глине и угле соответствует модели псевдо-второго порядка, что указывает на ограниченность процесса скоростью химического взаимодействия с активными центрами.
4. Процесс адсорбции носит физический характер, что подтверждается низкими значениями энталпии по модели Темкина (5–14 кДж/моль) и высоким значением степени извлечения при невысоких концентрациях.
5. Монтмориллонитовая глина, несмотря на меньшую эффективность по сравнению с углём, может быть использована в качестве дешёвого и доступного сорбента при предварительной модификации или в составе комбинированных фильтрующих материалов.

Полученные данные могут быть полезны при выборе сорбента для очистки сточных вод от фенола, а также для последующей разработки композитных материалов с улучшенными характеристиками.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах / Я. М. Грушко. – Л.: Химия, 1982. – С. 151.
2. Пудовкина А.Ю. Очистка сточных вод, содержащих фенол // Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития. – Тамбов: Издательство ГОУ ВПО «ТГТУ», 2011. – с. 138-141.
3. Диоманде Тиамба, Бодня М. С. Совершенствование технологии очистки сточных вод от фенолов // Инновационное развитие регионов: потенциал науки и современного образования Материалы IV Национальной научно-практической конференции. Под общей редакцией Т.В. Золиной. – Астрахань: Астраханский государственный архитектурно-строительный университет, 2021. - С. 295-298.
4. А. В. Коростелева Способ очистки сточных вод от фенолов // Известия Пензенского государственного педагогического университета имени В. Г. Белинского естественные науки. – 2011. – №25. – С. 585-589.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
6. Lishai, Anastassia & Savitskaya, Tatyana & Tsyhankova, Nadzeia & Hrynkpan, Dzmitry & Chen, Jun. (2021). Research of the adsorption of a methylene blue enterosorbents of various nature. Журнал Белорусского государственного университета: Химия. 10.33581/2520-257X-2021-1-58-74.
7. Дудина, С. Н. Модифицирование сорбентов на основе природных глинистых материалов / С. Н. Дудина // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 25. – № 24 (167). – С. 131-134.
8. Никифоров И. А. Адсорбционные методы в экологии. Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского. 2011. 48 с.

Об авторах

Усольцев Яков Андреевич, магистрант, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, yahaus04@gmail.com

Щербань Марина Григорьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, ma-sher74@mail.ru

Габов Андрей Львович, старший преподаватель, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, gabov@psu.ru; andrus-prm@mail.ru

About the authors

Usoltsev Yakov A., MSc student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, yahaus04@gmail.com

Shcherban Marina G., Cand. (Chemistry), Associate Professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, ma-sher74@mail.ru

Gabov Andrey L., Senior Lecturer, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, gabov@psu.ru; andrus-prm@mail.ru

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-НОНАИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

Шелгунова Ю.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследованы равновесия при комплексообразовании N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (НСГ) с ионами Cu(II) в аммиачной среде в варианте «экстракция-реэкстракция». Определены оптимальные условия комплексообразования – время экстракционного равновесия, оптимальный интервал pH комплексообразования, количество реагента, необходимое для количественного извлечения ионов Cu(II). Установлены молярные соотношения в комплексе [Cu(II)]:[НСГ]. Препаративно выделен комплекс НСГ с ионами Cu(II) из аммиачных растворов в условиях осаждения (рН 11,0 – 11,5).

Ключевые слова: ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; цветные металлы.

COMPLEX FORMATION OF N-NONYL-N'-(2-NAPHTHYLSULFONYL)HYDRAZINE WITH Cu(II) IONS IN AMMONIA MEDIUM

Shelgunova Y.S., Elchishcheva Y.B., Pavlov P.T.

Perm State University, Perm, Russia

The equilibria in the complexation of N-nonyl-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine (NSH) with Cu(II) ions in an ammonia medium in the "extraction-reextraction" variant were studied. The optimal conditions for complex formation were determined: the extraction equilibrium time, the optimal pH range for complex formation, and the amount of reagent required for the quantitative extraction of Cu(II) ions. The molar ratios in the [Cu(II)]:[NSH] complex were established by the methods of saturation. The NSH complex with Cu(II) ions was preparatively isolated from ammonia solutions under precipitation conditions (pH 11,0 – 11,5).

Keywords: acylsulfonylhydrazines; complexation; non-ferrous metals.

В настоящее время изучены процессы комплексообразования Cu(II), Co(II), Ni(II) в аммиачных растворах с ацилсульфонилгидразинами (АСГ) нафтильного ряда, общей формулой $RC(O)NHNHSO_2C_{10}H_7$, где R = C_5H_{11} ; $C_4H_9CH(C_2H_5)$; $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$ и $C_6H_5(OH)$. Изученные реагенты зарекомендовали себя как перспективные собиратели в процессах ионной флотации цветных металлов [1, 2] и эффективные осадители при очистке сточных вод [3]. Для изучения корреляционных зависимостей в нафтильном ряду N-(ацил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразинов, а также для определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов были изучены комплексообразующие свойства N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (НСГ) с ионами Cu(II). В результате реакции комплексообразования НСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде образуется осадок темно-зеленого цвета. Природу образующегося комплексного соединения ионов Cu(II) с НСГ доказывали экстракцией комплекса в органическую фазу (хлороформ). Оптимальное время экстракционного равновесия составило 5 минут.

В результате экстракции органическая фаза была окрашена в насыщенный зеленый цвет, что подтверждает органическую природу образующегося комплекса.

Для определения содержания ионов Cu(II) в комплексе проводили реэкстракцию органической фазы 1 моль/л раствором H₂SO₄. Концентрацию ионов Cu(II) в водной и органической фазах определяли комплексонометрическим титрованием [4]. Степень извлечения ионов Cu(II) НСГ (99,9 %) подтверждает образование комплексного соединения.

Зависимость комплексообразования НСГ с ионами Cu(II) от pH_{равн} раствора представлена на рисунке 1. Оптимальный интервал pH комплексообразования составляет – 11,0 – 11,5. Зависимость степени извлечения ионов Cu(II) от концентрации НСГ изучена методом насыщения (рисунок 2).

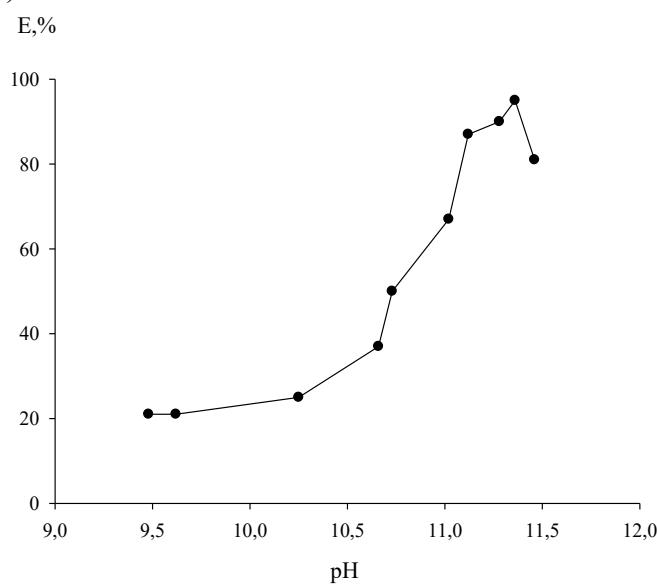


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (E,%) ионов Cu(II) НСГ от pH_{равн} раствора;
 $C^{\text{исх}}_{\text{НСГ}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C^{\text{исх}}_{\text{Cu(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда

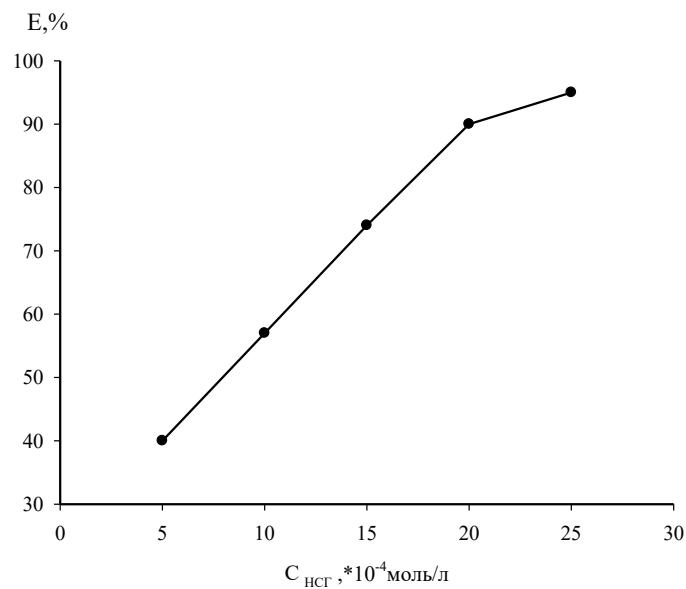


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Cu(II) (E, %) от концентрации НСГ;
 $C^{\text{исх}}_{\text{НСГ}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C^{\text{исх}}_{\text{Cu(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; аммиачная среда; pH=11,2

Из рисунка 2 следует, что в процессе осаждения в аммиачных растворах образуется комплекс состава $[\text{Cu(II)}]:[\text{HCG}] = 1:2$. В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения ионов Cu(II) с HCG. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 0,40 до 1,35 мг Cu(II) в 25 мл раствора. Истинный молярный коэффициент светопоглощения, рассчитанный по кривой насыщения, составил $4560 \text{ см}^2/\text{моль}$. Правильность и сходимость спектрофотометрической реакции определены методом «введено-найдено». Относительная ошибка спектрофотометрического определения составляет 2%. Удовлетворительная ошибка доказывает, что исследуемую спектрофотометрическую реакцию можно использовать для определения ионов Cu(II) в продуктах после флотационного обогащения.

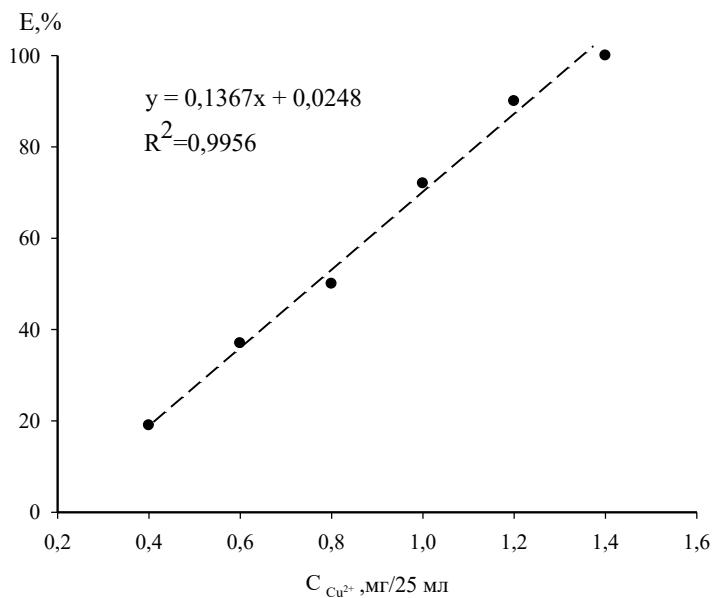


Рис. 3. Градуировочный график для определения Cu(II) с HCG в аммиачной среде;
 $C^{\text{исх}}_{\text{HCG}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $C^{\text{исх}}_{\text{Cu(II)}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$; $\text{pH}=11,2$; время экстракционного равновесия 5 минут; молярное соотношение $[\text{Cu(II)}]:[\text{HCG}] = 1:2$

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Ельчищева Ю.Б., Шалагинова П.А., Павлов П.Т., Максимов А.С. Физико-химические и поверхностно-активные свойства N-тридеканоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Журнал Вода: химия и экология №7-9. 2019 г. С. 116-122.
2. Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Павлов П.Т., Васильев В.С., Шалагинова П.А. N-тридеканоил-N'-сульфонилгидразины - потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия "Химия" г. Пермь, 2018 г. Т. 8, Вып. 2. С. 145-160.
3. Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Андрова А.В., Дробинина В.Р. N-(2-гидроксибензоил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин - как реагент для осаждения ионов цветных металлов из аммиачных растворов // Вестник Пермского университета. Серия "Химия" г. Пермь, 2018 г. Т. 8, Вып. 2. С. 131-144.
4. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

Об авторах

Шелгунова Юлия Сергеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, nice.shelgunova@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

Павлов Петр Тимофеевич, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, pavlovpt@mail.ru

About the authors

Shelgunova Yulia S., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, nice.shelgunova@mail.ru

Elchishcheva Yulia B., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

Pavlov Pyotr T., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, pavlovpt@mail.ru

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИФТОРМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ, С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Ширяева Д.С., Козлова Е.П., Лисовенко Н.Ю.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Взаимодействием 1-замещенных-4,4,4-трифторметил-3*H*-1,3-дионов с *o*-фенилендиамином в смеси этанол:уксусная кислота в соотношении 4:1 при 70°C были выделены 4-арил-2-трифторметил-3*H*-1,5-бензодиазепины; так же при взаимодействии 5-замещенных 4-(2,2,2-трифторметил)фuran-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином в абсолютном хлороформе при комнатной температуре образуются замещенные 3,4-дигидрохиноноксалин-2(1*H*)-оны. Структура полученных соединений была подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: 1,3-дикетоны, 1,5-бензодиазепины, фуран-2,3-дионы, поликарбонильные соединения, 3,4-дигидрохиноноксалин-2(1*H*)-оны.

INTERACTION OF POLYCARBONYL COMPOUNDS CONTAINING A TRIFLUOROMETHYL GROUP WITH *o*-PHENYLENEDIAMINE

Shiryaeva D.S., Kozlova E.P., Lisovenko N.Y.

Perm State University, Perm, Russia

4-aryl-2-trifluoromethyl-3*H*-1,5-benzodiazepines were synthesized by the reaction of 1-substituted-4,4,4-trifluorobutane-1,3-diones with *o*-phenylenediamine in an ethanol:acetic acid 4:1 mixture at 70°C, it was also found that the interaction of 5-substituted 4-(2,2,2-trifluoroacetyl)furan-2,3-diones with *o*-phenylenediamine in chloroform at room temperature produced substituted 3,4-dihydroquinoxalin-2(1*H*)-ones. The structure of the compounds obtained was confirmed by IR and NMR spectroscopy.

Keywords: 1,3-diketones, 1,5-benzodiazepines, furan-2,3-diones, polycarbonyl compounds, 3,4-dihydroquinoxalin-2(1*H*)-ones.

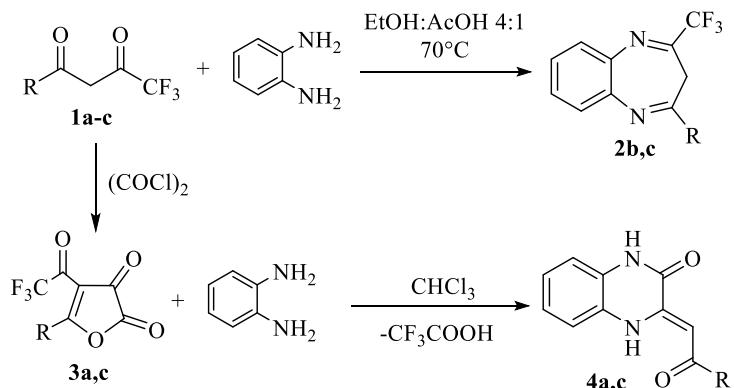
Известно, что 1-замещенные 4,4,4-тригалогенбутан-1,3-дионы, а так же их производные, обладают широким спектром биологической активности [1-11]. Так, например, натриевые, калиевые и серебряные соли 1-замещенных 4,4,4-трифторметил-3*H*-1,3-дионов обладают выраженной противомикробной и анальгетической активностями [3-8], а полученные недавно замещенные 1,5-бензодиазепины, синтезированные на основе β -дикетонов, и их производные обладают выраженными antimикробной, противотуберкулезной и антиоцицептивной активностями [9-11].

Ранее сотрудниками кафедры биохимии и медицинской биотехнологии были получены некоторые 1,5-бензодиазепины, содержащие в своей структуре тригалогенметильную группу [10, 11].

Нам представлял интерес расширить ряд описанных ранее замещенных 1,5-бензодиазепинов, а также изучить взаимодействие 5-замещенных 4-(2,2,2-трифторацетил)фuran-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином.

Как показывает литературный обзор, взаимодействие поликарбонильных соединений с *o*-фенилендиамином может приводить к образованию различных продуктов. Так, например, в результате реакции 1,3-дикетонов с *o*-фенилендиамином в смеси этанола и уксусной кислоты в отношении 4:1 при нагревании до 70°C в течение 3 часов образуются 1,5-бензодиазепины, а при взаимодействии фторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с *o*-фенилендиамином в уксусной кислоте при кипячении в качестве основных продуктов образуются 2-фторалкилсодержащие бензимидазолы [12,13]. Кроме того, 1,5-бензодиазепины получают путем каталитической гетероциклизации *o*-фенилендиамина с кетонами (ацетон, бутан-2-он), в качестве катализатора используют аморфный мезопористый алюмосиликат в количестве 5-30% мас. по отношению к исходной смеси реагентов и реакцию проводят при 25-80°C в течении 5 часов в растворе метанола [14]. Также по данным литературного обзора, при взаимодействии замещенных фуран-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином происходит образование различных гетероциклических систем, в частности замещенных хиноксалонов [15]. Так, к примеру, авторами статьи [16] путем смешивания 5-фенилфuran-2,3-диона с *o*-фенилендиамином в среде сухого бензола был получен 2-фенацилхиноксалон-3. При замене растворителя на ледяную уксусную кислоту и добавлении 4-нитро-1,2-диаминобензола был выделен 3-дibenzoилметилен-7-нитро-2-хиноксалон, проявляющий анальгетическую активность [17].

Так реакцией β -дикетонов (**1a-c**) с *o*-фенилендиамином в среде этанол:уксусная кислота в соотношении 4:1 при нагревании до 70°C в течение 3 часов были выделены 4-замещенные 2-трифторометил-3*H*-1,5-бензодиазепины (**2b,c**), а при взаимодействии 5-замещенных 4-(2,2,2-трифторацетил)фuran-2,3-дионов (**3a,c**) с *o*-фенилендиамином в хлороформе при перемешивании при комнатной температуре были получены замещенные 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны (**4a,c**).



1-4: R = 4- MeO-C₆H₅ (**a**), 4- NO₂-C₆H₅ (**b**), тиен-2-ил (**c**)

Соединения **2** представляют собой бесцветные кристаллические вещества, а соединения **4** – ярко-оранжевые кристаллические вещества. Структура полученных соединений была подтверждена данными ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F - спектроскопии, спектральные характеристики соединений **3,4** хорошо согласуются с аналогичными структурами, ранее описанными в литературе [10,13,18-21] (таблица).

Таблица

Спектральные характеристики полученных соединений

	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	ИК, cm^{-1}	ЯМР, δ , м.д.		
			^1H	^{13}C	^{19}F
2b	142-145	1644, 1601, 1516	3.52 с (2H, CH_2), 7.64 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.0 \text{ Гц}$), 8.27 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.0 \text{ Гц}$), 8.35 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.0 \text{ Гц}$), 7.43-7.53 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$)	32.0, 118.9, 123.9, 126.9, 128.1, 129.1, 129.4, 137.1, 140.5, 141.3, 143.9, 149.3, 150.9	-70.9
2c	85-86	1655, 1605, 1574	3.49 с (2H, CH_2), 7.16 т (1H, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), 7.36 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.44 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.55-7.60 м (3H, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), 7.70 д (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.0 \text{ Гц}$)	33.0, 119.1, 125.8, 127.9, 128.0, 128.9, 129.2, 130.2, 137.9, 140.8, 144.1, 144.6, 148.2	-71.41
4a	223-225	3441, 3164, 1682, 1593, 1532	3.85 с (1H, OCH_3), 6.79 с (1H, $=\text{CH}$), 7.04-7.14 м (7H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.45 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}}$), 7.97 д (2H, $\text{H}_{\text{аром}}$, $J = 8.0 \text{ Гц}$), 11.91 с (1H, NH), 13.60 с (1H, NH)	55.9, 89.5, 114.5, 115.8, 116.7, 124.1, 124.8, 127.0, 129.6, 131.9, 145.5, 156.3, 162.9, 188.2	-
4c	270-272	3453, 3187, 1725, 1678, 1613	6.67 с (1H, $=\text{CH}$), 7.13-7.23 м (4H, $\text{H}_{\text{аром}} + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), 7.45 т (1H, $\text{H}_{\text{аром}} + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), 7.86-7.89 м (2H, $\text{H}_{\text{аром}} + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), 11.96 с (1H, NH), 13.26 с (1H, NH)	89.9, 115.9, 116.7, 124.1, 124.3, 124.6, 127.0, 129.2, 130.2, 133.3, 145.5, 146.4, 156.1, 182.6	-

На основании проведенных исследований установлено, что взаимодействие 1-замещенных 4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов с *o*-фенилендиамином в среде этанол:уксусная кислота (в соотношении 4:1) при нагревании до 70°C приводит к образованию производных 1,5-бензодиазепинов. В то же время взаимодействие 5-замещенных 4-трифторацетилфuran-2,3-дионов с *o*-фенилендиамином в среде абсолютного хлороформа при комнатной температуре приводит к формированию хиноксалоновых структур.

Данные результаты могут иметь практическую ценность при разработке новых синтетических подходов к получению функционализированных бензодиазепинов и хиноксалонов, что открывает перспективы для дальнейших исследований в области медицинской химии и органического синтеза.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Список источников

1. Лисовенко Н. Ю., Махмудов Р. Р., Баландина С. Ю. 4,4,4-Трихлор-1-(4-хлорфенил)бутан-1,3-дион, обладающий анальгетической и противомикробной активностями: пат. 2582236 Рос. Федерации. № 2015108096/04; заявл. 06.03.2015; опубл. 20.04.2016. – Бюл. № 11. – С. 9.
2. Лисовенко Н. Ю., Баландина С. Ю. Способ получения 4,4,4-трихлор-1-(4-хлорфенил)бутан-1,3-диона, обладающего противокандидозной активностью: пат. 2690009 Рос. Федерации. № 018104421; заявл. 06.02.2018; опубл. 30.05.2019. – Бюл. № 16. – С. 8.
3. Козлова Е. П., Баландина С. Ю., Кондрашов И. А., Лисовенко Н. Ю. Оценка противомикробной активности серебряных солей 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов // Эксперим. и клин. фармакол. – 2024. – Т. 87, № 11. – С. 31–34. – DOI: 10.30906/0869-2092-2024-87-11-31-34.
4. Козлова Е. П., Баландина С. Ю., Махмудов Р. Р., Лисовенко Н. Ю. Оценка противомикробной активности моногидратов калиевых солей 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов *in vitro* // Эксперим. и клин. фармакол. – 2023. – Т. 86, № 10. – С. 38–42. – DOI: 10.30906/0869-2092-2023-86-9-38-42.
5. Лисовенко Н. Ю., Козлова Е. П., Баландина С. Ю., Махмудов Р. Р. Серебряные соли 1-(4-галогенфенил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов, проявляющие противомикробную активность: пат. 2798433 Рос. Федерации. № 2023107312; заявл. 28.03.2023; опубл. 22.06.23, Бюл. № 18.
6. Лисовенко Н. Ю., Баландина С. Ю., Козлова Е. П. Серебряные соли 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов, проявляющие туберкулостатическую активность: пат. 2817114 Рос. Федерации. № 2023107392; заявл. 28.03.2023; опубл. 10.04.2024, Бюл. № 10.
7. Kozlova E. P., Balandina S. Yu., Makhmudov R. R., Lisovenko N. Yu. Synthesis and Antimicrobial and Analgesic Activity of Products of the Recyclization of 5-(Het)Aryl-4-(trifluoromethyl)furan-2,3-diones under the Action of Aromatic Amines // Russ. J. Org. Chem. – 2024. – Vol. 60, № 2. – P. 221–230. – DOI: 10.1134/S1070428024020064.
8. Kozlova E. P., Balandina S. Yu., Makhmudov R. R., Lisovenko N. Yu. Evaluation of Antimicrobial and Analgesic Activity of Sodium Salts of 1-Aryl-4,4,4-trifluorobutane-1,3-diones // Russ. J. Gen. Chem. – 2024. – Vol. 94, № 5. – P. 1019–1023. – DOI: 10.1134/S1070363224050013.
9. Худина О. Г. и др. Синтез, строение и противотуберкулезная активность фторалкилсодержащих 3-гидроксимино-1,5-бензодиазепинов // Хим.-фармац. ж. – 2011. – Т. 45, № 2. – С. 13–16.
10. Козлова Е. П., Лисовенко Н. Ю., Айтакова О. С., Баландина С. Ю., Махмудов Р. Р. Синтез, противомикробная и антиоцидантная активность 4-арил-2-трифторметил-3Н-1,5-бензодиазепинов // Химия. Экология. Урбанистика. – 2024. – Т. 2. – С. 182–186.
11. О.А. Мышкина, С.Ю. Баландина, Р.Р. Махмудов, М.В. Дмитриев, Н.Ю. Лисовенко. Синтез, противомикробная и антиоцидантная активность 4-замещенных 2-трихлорметил-3Н-1,5-бензодиазепинов // Изв. АН. Сер. хим. – 2021. – Вып. 7. – С. 1408–1414.
12. Filyakova V. I., Boltacheva N. S., Sevenard D. V., Charushina V. N. Reactions of fluoroalkyl containing lithium 1,3-diketonates with diaminoarenes and 2-aminobenzenethiol // Russ. Chem. Bull. – 2010. – Vol. 59, № 9. – P. 1791–1796. – DOI: 10.1007/s11172-010-0314-x.
13. Bonacorso H. G., Bittencourt S. R. T., Wastowski A. D., Wentz A. P., Zanatta N., Martins M. A. P. Haloacetylated Enol Ethers. 13. Synthesis of N-[1-Aryl(alkyl)-3-buten-1-yl]-o-phenylenediamines and 2-Trichloromethyl-4-aryl-3Н-1,5-benzodiazepines // J. Heterocyclic Chem.. – 1999. – Vol. 36. – P. 45–48.

14. Джемилев У. М., Купетов Б. И., Григорьева Н. Г. Способ получения 2,2,4-триалкил-2,3-дигидро-1Н-1,5-бензодиазепинов: пат. 2702358 С1 Рос. Федерация. № 2019117406; заявл. 04.06.2019; опубл. 08.10.2019, Бюл. № 28. 8 с.
15. Некрасов Д. Д., Масливец А. Н., Лисовенко Н. Ю., Залесов В. В., Пулина Н. А., Рубцов А. Е. Пятичленные гетероциклы с вицинальными диоксогруппами. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2004. – 183 с.
16. Андрейчиков Ю. С., Налимова Ю. А. и др. Способ получения 2-фенацилхиноксолона-3: пат. SU 482453 A1. – Заявл. 04.02.1974; опубл. 30.08.1975, Бюл. №32. 2 с.
17. Трапезников Н. Н., Козьминых Е. Н. 3-Дибензоилметилен-7-нитро-2-хиноксолон, проявляющий анальгетическую активность: пат. 2224752 Рос. Федерация. № 2002102825/04; заявл. 31.01.2002; опубл. 10.09.2003. 7 с.
18. Gauze Bonacorso, H., Magali Leão Marques, L., Zanatta, N., & Antonio Pinto Martins, M. (2002). Reactions of β -Axyvinyl trifluoromethyl ketones. The synthesis of N-[1-aryl-3-oxo-4,4,4-trifluoro-1-buten-1-yl]-o-phenylenediamines and 4-aryl-2-trifluoromethyl-3H-1,5-benzodiazepines. // Synth. Commun., 32(20), p. 3225–3232. <https://doi.org/10.1081/SCC-120013748>.
19. Mamedov V. A., Murtazina A. M., Gubaidullin A. T., Khafizova E. A., Rizvanov I. Kh., Litvinov I. A. Benzimidazoles and related heterocycles // Russ. Chem. Bull. – 2010. – Vol. 59, № 8. – P. 1645–1655.
20. Yao Q.-C., Wu D.-E., Ma R.-Z., Xia M. Study on the structure-property relationship in a series of novel BF₂ chelates with multicolor fluorescence // J. Organomet. Chem. – 2013. – Vol. 743. – P. 1–9.
21. Gein V. L., Mar'yasov M. A., Silina T. A. Formation of 3-[2-oxo-2-(2-hetaryl)ethylidene]-3,4-dihydroquinoxalin-2(1H)-ones in the reaction of 5-aryl-4-heteroyl-3-hydroxy-1-thiazolyl-3-pyrrolin-2-ones with o-phenylenediamine // Chem. Heterocyclic Compd. – 2012. – Vol. 48, № 6. – P. 972–973.

Об авторах

Ширяева Дарья Сергеевна, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, shiryaeva.cuddlies09@mail.ru

Козлова Екатерина Павловна, ассистент кафедры биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, katrink94@yandex.ru

Лисовенко Наталья Юрьевна, к.х.н., заведующий кафедрой биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, lisovn@mail.ru

About the authors

Shiryaeva Darya S., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, shiryaeva.cuddlies09@mail.ru

Kozlova Ekaterina P., Assistant of the department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, katrink94@yandex.ru

Lisovenko Natalya Y., Candidate of Chemical Sciences, Head of department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, lisovn@mail.ru

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ Er(III) С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Шорохов А.М., Ельчищева Ю.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучены закономерности реакции комплексообразования ионов Er(III) с пирокатехиновым фиолетовым (ПКФ). Зарегистрированы спектры поглощения ПКФ и его комплекса с Er(III) при различных значениях pH. Определены оптимальные условия комплексообразования: время развития окраски, оптимальный интервал pH, количество фотометрического реагента. В оптимальных условиях построен градиуровочный график. Молярные соотношения [Er(III)]:[ПКФ] изучены методами насыщения и сдвига равновесий. Методом «введено-найдено» рассчитаны систематическая и случайная ошибки спектрофотометрической реакции.

Ключевые слова: сульфофталеины; комплексообразование; редкоземельные металлы; Er(III); органические лиганды.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Er(III) IONS WITH PYROCATECHOL VIOLET

Shorokhov A.M., Elchishcheva Yu.B.

Perm State University, Perm, Russia

The regularities of the complexation reaction of Er(III) ions with pyrocatechol violet (PCV) have been studied. Absorption spectra of PCV and its complex with Er(III) at different pH values were recorded. The optimal conditions of complexation were determined: time of color development, optimal pH interval, and amount of photometric reagent. Under the optimal conditions, a graduation graph was constructed. The molar ratios of [Er(III)]:[PCV] were studied by saturation and equilibrium shift methods. The systematic and random errors of the spectrophotometric reaction were calculated by the «input-output» method.

Keywords: sulfophthaleins; complexation; rare earth metals; Er(III); organic ligands.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения находят широкое применение в различных областях науки, техники и производства [1]. Особый интерес представляют комплексные соединения РЗЭ с органическими лигандами, которые используются в радиоэлектронике, в создании квантовых генераторов, в качестве люминофоров, в аналитической химии. Кроме того, синтез и исследование таких комплексных соединений представляет определенный теоретический интерес в связи с изучением их строения и координационных свойств.

Наиболее полно изучены и наиболее эффективны для аналитических целей реагенты классов сульфофталеиновых индикаторов, фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда, а также некоторых других классов органических реагентов.

Исследованию спектрофотометрических характеристик двухкомпонентных комплексов металлов с ПКФ посвящён целый цикл работ [2]. Реакции комплексообразования РЗЭ с ПКФ мало изучены.

Наиболее полно изучены и наиболее эффективны для аналитических целей реагенты классов сульфофталеиновых индикаторов, фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда, а также некоторых других классов органических реагентов.

При проведении визуального скрининга ПКФ и его комплексов с Er(III) при разных значениях pH выявлено, что исследуемый комплекс имеет оптимальный интервал pH комплексообразования (8,00–10,0). В результате взаимодействия ПКФ с ионами Er(III) в слабощелочной среде образуется комплекс – раствор синего цвета, поэтому исследование закономерностей реакции комплексообразования проводили спектрофотометрическим методом [3]. В оптимальных условиях зарегистрированы спектры поглощения реагента и его комплексного соединения с ионами Er(III). Наибольшая контрастность и максимальная чувствительность спектрофотометрической реакции наблюдается при оптимальной длине волны 658 нм и pH = 8,66. Образование комплексного соединения сопровождается батохромным сдвигом. Контрастность спектрофотометрической реакции составляет 63,9 нм.

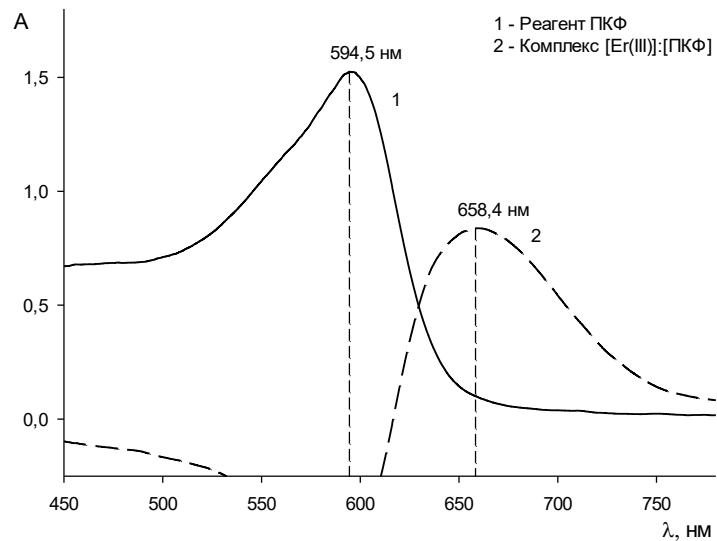


Рис. 1. Спектры поглощения ПКФ и его комплексного соединения с Er(III); pH = 8,66; $C_{\text{икс, ПКФ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{икс, Er(III)}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,5$ см; СФ-2000

Исследовали устойчивость комплексного соединения во времени (табл. 1). Оптимальное время комплексообразования составляет 15 минут.

Таблица 1

Исследование устойчивости комплексного соединения во времени

τ , мин.	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60
A	0,948	0,953	0,955	0,959	0,960	0,961	0,963	0,963	0,958	0,950

Оптимальное количество буферного раствора при $pH = 8,66$ составляет 4,0 мл (табл. 2). Методами насыщения (1-ый и 2-ой способы) изучены молярные соотношения $[Er(III)]:[ПКФ]$ (рис. 2-3). В результате комплексообразования образуется комплекс с молярным соотношением: 1:1. Оптимальное количество реагента, необходимое для полного связывания ионов $Er(III)$, составляет 5,00 мл (по 1-му способу) [4].

Таблица 2

Влияние количества буферного раствора на реакцию комплексообразования $Er(III)$ с ПКФ

$V_{б.р.}$, мл	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
A	-0,017	0,175	0,948	0,984	1,047	0,878

Для подтверждения молярных соотношений $[Er(III)]:[ПКФ]$ кривую насыщения (1-ый способ) обрабатываем методом сдвига равновесий и Бента-Френча (рис. 4 и 5). Угловой коэффициент уравнения прямой составляет 1,15, что подтверждает полученное молярное соотношение $[Er(III)]:[ПКФ] = 1:1$.

В оптимальных условиях построен градуировочный график для определения ионов $Er(III)$ с ПКФ. Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от 8,36 до 669 мкг/25 мл (рис. 6). Средний молярный коэффициент светопоглощения определён по градуировочному графику и составляет $1,24 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{моль}$.

Сходимость и правильность результатов спектрофотометрических измерений определены методом «введено-найдено» (табл. 3). Удовлетворительные относительная и случайная ошибки говорят о возможности практического использования разработанной методики для определения ионов $Er(III)$.

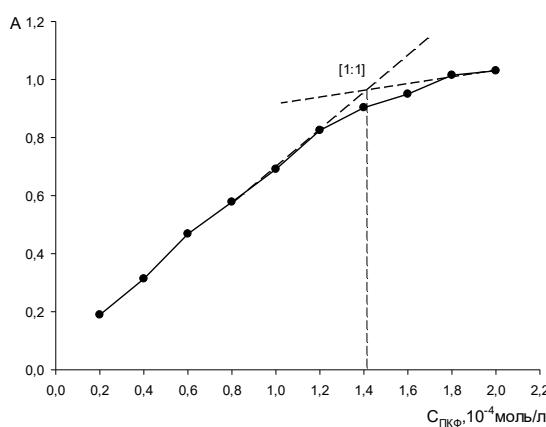


Рис. 2. Влияние количества реагента на комплексообразование ПКФ с ионами $Er(III)$;
 $C^{исх}_{ПКФ} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{исх}_{Er(III)} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,5$ см; ЮНИКО-1201

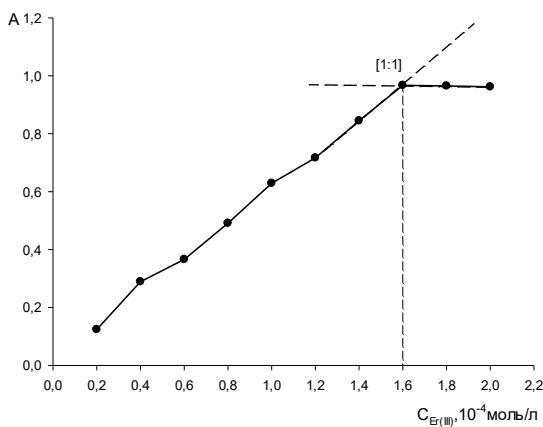


Рис. 3. Влияние количества ионов $Er(III)$ на комплексообразование ПКФ;
 $C^{исх}_{ПКФ} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{исх}_{Er(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,5$ см; ЮНИКО-1201

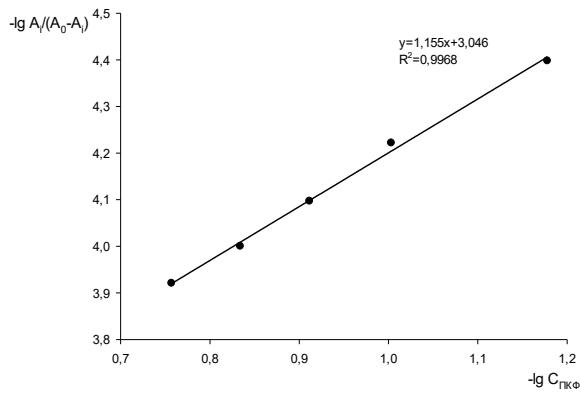


Рис. 4. Метод сдвига равновесия

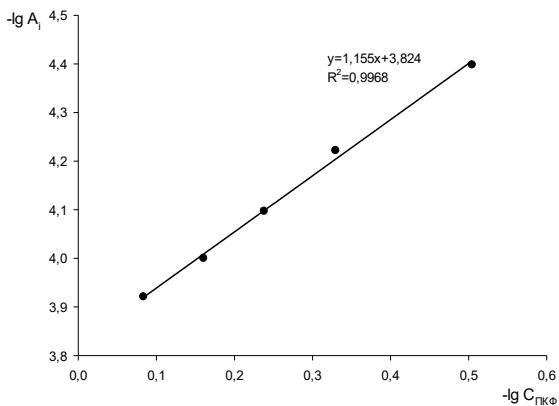


Рис.5. Метод Бента-Френча

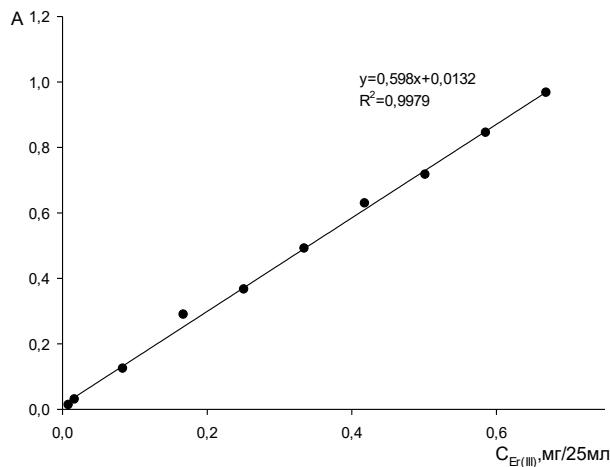


Рис. 6. Градуировочный график для определения ионов Er(III) с ПКФ;
 $C^{iex}_{PKF} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C^{iex}_{Er(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 0,5$ см; ЮНИКО-1201

Таблица 3

Оценка правильности и сходимости результатов измерений (n=3, P=0,95)

Введено, Er(III), мг/25 мл	Найдено Er(III), мг/25 мл	S	Относительная ошибка, %	Случайная ошибка, %
0,3074	0,3241±0,0054	0,002158	5,43	1,67

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список источников

1. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Редкоземельные металлы: прошлое и настоящее. Материалы I международной научно-практической конференции «Высокие интеллектуальные технологии в науке и образовании» Санкт-Петербург. 2017. С. 18-20.
2. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Пирокатехиновый фиолетовый в спектрофотометрических и новых оптических методах // Журнал Успехи химии. 2006. Т. 75, №3. С. 283-296.

3. Ельчищева Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Пермь. 2023. 188 с.
4. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 432 с.

Об авторах

Шорохов Александр Михайлович, студент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, shorokhov2002@gmail.com

Ельчищева Юлия Борисовна, кандидат химических наук, доцент, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15, analitik1973@mail.ru

About the authors

Shorokhov Alexander M., student, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, shorokhov2002@gmail.com

Elchishcheva Yulia B., cand. of Chemistry, Associate professor, Perm State University, 614068, Russia, Perm, Bukireva st., 15, analitik1973@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Рогожников С.И.

Д.В. Алексеев – ученый, стоявший у истоков химического образования в Пермском государственном университете (к 150-летию со Дня рождения)..... 5

Медведева Н.А.

Основные тенденции развития химической промышленности на период 2025–2030 годы..... 10

Мокрушин И.Г.

Технологическое лидерство: контекст и аспекты взаимодействия заинтересованных сторон..... 17

Абанина Е.В., Ельчищева Ю.Б.

Изучение реакции комплексообразования бромтимолового синего с ионами Nd(III).... 23

Архипцев И.С., Мельниченко В.Э.

Исследование влияния растворителя и депротонирующего агента на реакцию алкилирования 6Н-индоло[2,3-В]хиноксалина енацилбромидом 27

Баженова Р.Р., Шарыпова Н.В.

Применение сюжетно-ролевых игр с использованием цифровой лаборатории при изучении школьного курса химии..... 30

Бражкина Д.С., Баландина С.Ю., Лисовенко Н.Ю.

Фунгистатическая активность и оценка фитотоксического действия новых композиций калиевых солей..... 35

Булкин С.А.

Исследование влияния количества сорбента на степень извлечения токсичных веществ..... 41

Бушмакина С.А., Ельчищева Ю.Б.

Влияние КПАВ цетилпиридиния бромида на реакцию арсеназо I с ионами Er(III) 45

Васильева А.В., Иванова А.И., Голубцова О.А.

Определение фосфат-ионов в некоторых озёрах Красноярского края и Республики Хакасии..... 49

Ведель М.М., Фофанов А.В., Медведева Н.А.

Современные методы определения примесей в кварцевом стекле с использованием атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой: проблемы пробоподготовки..... 52

Воробьева К.В., Петухов И.В., Попова А.М., Кичигин В.И.

Влияние диффузионных процессов на кинетику осаждения золота из сульфитных электролитов..... 56

Габов А.Л., Макеенко М.М., Филиппова Д.А.

Изучение состава высокоминерализованных пластовых вод и возможности кондуктометрического определения гидрокарбонатов в них 61

Гилёва А.С., Денисова С.А.

Флотационное извлечение ионов иттрия (III) анионогенным ПАВ алкилбензолсульфокислотой..... 67

Гильманшина К.А., Доломатова М.М.

Определение электронных характеристик асфальтенов Высоковязкой нефти по законам «спектр – свойство»..... 72

Гонеев М.С., Архипцев И.С.

Влияние структуры некоторых гликолей на ряд свойств полималеинатов на их основе.... 76

Гришанин Г.В., Лалушева Д.В.	
Дизайн структуры синтетических лекарственных веществ на основе принципа компьютерной модификации для моделирования их биологической активности: препараты фабомотизола.....	80
Гугало У.М., Денисова С.А.	
Влияние катамина АБ на комплексообразование иттрия с хромазуролом S.....	86
Еремеева Д.М., Григорьева Д.К., Мокрушин И.Г., Красновских М.П.	
Исследование продуктов термической деструкции каучуксодержащих материалов.....	93
Жинко Д.А., Сорокина С.А.	
Дизайн новых лекарственных препаратов на основе амидов гидроксибензойных кислот с серосодержащими аминокислотами.....	98
Зайдулоева С.Н., Низамов И.Д.	
Дистанционное образование по химии в восьмых-девятых классах с использованием VR.....	105
Захаров Д.Э., Шитоева А.Д., Плотникова М.Д.	
Исследование производных тиадиазола в качестве ингибиторов солянокислой коррозии.....	109
Иванова Д.Д., Денисова С.А.	
Изучение комплексообразования ксиленолового оранжевого с ионами церия в присутствии цетилпиридиния бромида.....	115
Игнатьева П.А., Игнатьев А.А., Иванов А.Н., Шутов Д.А., Рыбкин В.В.	
Исследование процессов плазменно-растворного синтеза ферритов меди из растворов солей нитратов.....	120
Игнатьев А.А., Игнатьева П.А., Иванов А.Н., Рыбкин В.В.	
Исследование кинетических закономерностей деструкции 4-хлоранилина в водном растворе под действием низкотемпературной неравновесной плазмы.....	124
Ильюшенко Я.А., Поташко Н.И., Чижевская М.В.	
Влияние карбамида на процесс протекания микродугового оксидирования алюминевых сплавов.....	130
Карасёв К.Н., Васягин А.Н.	
Количественное газохроматографическое определение летучих терпенов с отбором методом ТФМЭ.....	134
Карасёв К.Н., Зиновьева П.Г., Васягин А.Н., Спирина В.Л.	
Количественный анализ эмиссии летучих органических соединений, выделяемых растениями: разработка методики определения при помощи ТФМЭ-ГХ/ПИД на примере ели голубой (<i>Picea Pungens</i>).....	140
Кариев И.Р., Горбунова М.Н., Батуева Т.Д.	
Сополимеры фосфониевых солей: синтез и сорбционная способность.....	147
Кетова С.В., Денисова С.А.	
Изучение флотационного извлечения ионов диспрозия анионогенными ПАВ.....	151
Кононенко К.А., Васягин А.Н.	
Изотермы адсорбции энантиомеров лейцил-лейцина на хиральном сорбенте ZWIX β -ALANINE-QN.....	157
Конышева С.Д., Щербань М.Г.	
Исследование поверхностных свойств технических лигносульфонатов.....	165
Копылов Д.Д., Овчарук А.В., Горбунова М.Н.	
Би-полимерные гидрогели на основе альгината и гуанидиниевых полиамфолитов: механические свойства и самовосстановливающая способность.....	170

Курьято В.А., Курьято Н.А.	
Исследование применения лекарственного препарата с истекшим сроком годности против коррозии углеродистой стали.....	174
Лебедева А.А., Полковников И.С., Шеин А.Б.	
Катодное поведение силицидов марганца в щелочном электролите.....	179
Летов С.М., Русских М.А., Красновских М.П.	
Утилизация цинксодержащих отходов гальванического производства	182
Лоскутова Е.С., Андреева А.Д.	
Дизайн структуры синтетических лекарственных веществ на основе принципа химической модификации для моделирования их биологической активности: производные пироксикама.....	186
Макарова Т. Е., Елохов А.М.	
Флотационное извлечение кальция и магния анионными ПАВ.....	190
Меньшикова Л.А., Торопов Л.И.	
Сравнительная оценка содержания тяжелых металлов в биосубстратах людей и домашних животных.....	194
Михайлова М.С., Медведева Н.А., Возяков А.О.	
Механизм образования системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, полученной золь-гель методом.....	198
Мишкин В.Е., Аликина Е.Н.	
Спектрофотометрическое определение празеодима (III) с помощью 1,2-дигидрокси-3- N,N -изтиламинометилантрахинона.....	203
Набутова К.В., Яхина Г.С.	
Влияние антипирина полифосфата аммония на физико-механические свойства композитов на основе полипропилена.....	208
Новоселов К.П., Щербань М.Г.	
Влияние ПЭГ на коллоидно-химические свойства НПАВ синтапор 7С.....	213
Нужина Е.К., Заболотных С.А., Горохов В.Ю.	
Сорбция ионов Mo(VI) и V(V) на силикагеле с закрепленным на поверхностиmonoэтаноламином.....	217
Ооржак А.Э., Низамов И.Д.	
Использование исторического материала при изучении химии в основной школе.....	221
Пинегина О.А., Мокрушин И.Г.	
Оптимизация условий синтеза фторфосфатов металлов.....	225
Погорельцев Э.В., Сеничев В.Ю.	
Формирование повышенной износостойкости полиуретановых материалов с использованием неорганического наполнителя оксида алюминия и структурного пластификатора полиметилсилоксана ПМС-350.....	229
Ракитина Д.А., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.	
Изучение физико-химических свойств этилового эфира 4,5-тетраметилен-2-(2-нафтилсульфониламино)-3-тиофенкарбоновой кислоты.....	234
Райберг В.Р., Бочева А.В., Будаева Ю.Н., Сидоренко П.В.	
Сравнительный анализ химических структур на основе амидов гидроксибензойных кислот с серином и треонином.....	239
Санникова К.Н., Аликина Е.Н.	
Экстракция ванадил-ионов в расслаивающейся системе с антипирином и сульфосалициловой кислотой.....	243
Семенова А.А., Пешков С.А.	
История открытия красителей: от древности до современности.....	247
Семенова А.А., Пешков С.А.	
Красители как функциональный материал: современные аспекты применения.....	252

Силкина С.С., Ельчищева Ю.Б.	
Спектрофотометрическое определение ионов самария (III) с ксиленоловым оранжевым в присутствии КПАВ РЕВОНОВоКВАТА	257
Смышляева В.М., Панькова А.И., Максимов А.Ю.	
Влияние углеродных наноматериалов, адсорбированных на поверхности полиакриламидного геля, на биопленкообразование биотехнологически-значимых бактериальных культур.....	263
Тимохова У.Е., Ельчищева Ю.Б.	
Изучение реакции комплексообразования хромазурола S с ионами Fe(III) в присутствии цетилпиридиния бромида.....	267
Торхова А.Д., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.	
Экстракционно-спектрофотометрическое определение Co(II) с N-октаноил-N'-(8- хинолилсульфонил)гидразином.....	271
Усольцев Я.А., Щербань М.Г., Габов А.Л.	
Сравнение адсорбционной способности монтмориллонитовой глины и активированного угля по отношению к фенолу.....	277
Шелгунова Ю.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.	
Комплексообразование N-нонаил-N'-(2-нафтилсульфонил) гидразина с ионами Cu(II) в аммиачной среде.....	285
Ширяева Д.С., Козлова Е.П., Лисовенко Н.Ю.	
взаимодействие поликарбонильных соединений, содержащих трифторметильную группу, с <i>o</i> -фенилендиамином.....	289
Шорохов А.М., Ельчищева Ю.Б.	
Спектрофотометрическое определение ионов Ег(III) с пирокатехиновым фиолетовым.....	294

Научное издание

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Всероссийской молодежной научной конференции,
посвященной 150-летию со дня рождения Д. В. Алексеева

(Пермь, ПГНИУ, 20–21 мая 2025 г.)

Издается в авторской редакции
Компьютерная верстка: *H. A. Медведевой*

Объем данных 13 Мб
Подписано к использованию 30.12.2025

Размещено в открытом доступе
на сайте www.psu.ru
в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности
Пермского государственного
национального исследовательского университета
614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15
Тел.: (342) 239-65-47