ХХТ

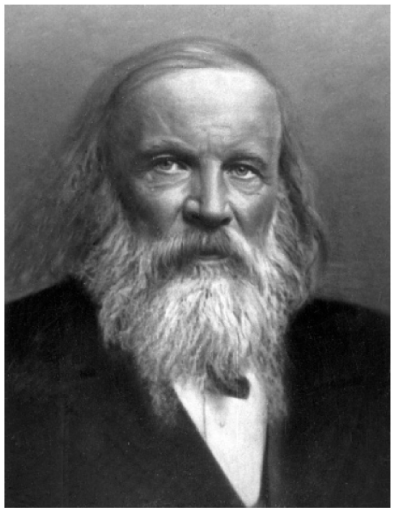
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

1896

МАТЕРИАЛЫ

XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых

«Химия и химическая технология в XXI веке»



Том I

При поддержке:

СИБУР

V Международный конкурс идей

IQ-CHem

26-29 мая 2014 г.

г. Томск

РФФИ

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Министерство образования и науки РФ
Томский политехнический университет
Институт природных ресурсов
Институт физики высоких технологий
Физико-технический институт
Российский фонд фундаментальных исследований РФ
ООО «Сибур»

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва

Том 1

г. Томск, 26–29 мая 2014 г.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х465

Х465 **Химия и химическая технология в XXI веке:** материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 26–29 мая 2014 г.). Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. 246 с.

В сборнике представлены материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке». В докладах обсуждаются проблемы химии и химической технологии органических и неорганических веществ и материалов. Значительное внимание уделено физико-химическим методам анализа и их применению в исследовании объектов окружающей среды, а также ресурсосберегающим и безотходным технологиям, технологиям редких элементов, обезвреживанию и утилизации токсичных веществ и материалов.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет конференции: 634050, Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, ауд 135, каф. ХТТиХК
телефон +7 3822 705016;
e-mail: orgcom2014@mail.ru
www.hht.tpu.ru

© Авторы
© Томский политехнический университет

Пленарные доклады

Assessment of Raw Materials for Hydrocarbon Steam Cracking

Zdeněk Bělohlav
Professor, vice-rector for education

Institute of Chemical Technology,
166 28 Prague 6, Czech Republic, Prague, Technická 5

Naphthas, higher boiling petroleum fractions such as atmospheric gas oils (AGO), residues from the hydrocracking of vacuum oils (HCR) and exceptionally also different residual, recycled fractions are often used as a raw material in the hydrocarbon steam cracking process (ethylene cracking). The accurate characterization of hydrocarbon feedstocks is naturally an important optimizing and economy factor at the large majority of ethylene units.

Standard operating characteristics of raw materials – feedstock density, distillation curve, correlation index BMCI (based on density and middle boiling point), infrared spectroscopy (paraffinic, naphthenic and aromatic carbon distribution in a hypothetic average hydrocarbon molecule) are not very reliable for a direct assessing the quality of raw materials in terms of expected basic pyrolysis products yields, alternatively for the formation of substitute hydrocarbon mixtures in mathematical modelling. Some other methods have been therefore used for better feedstocks characterisation – especially standard gas chromatography and higher boiling feedstocks mass spectrometry (determining 22 hydrocarbon groups). An important and effective tool is also the original raw materials fractionation into distillation cuts.

The real evaluation of raw materials quality with respect to important pyrolysis products yields is based on the physical and mathematical models – laboratory pulse pyrolysis reactor, empirical mathematical model of artificial neural networks and rigorous mathematical model of industrial pyrolysis furnaces:

- Laboratory pulse reactor, on-line connected with dual gas chromatography unit. This system can be seen not only as a physical model of an

industrial reactor, but also as a sensitive analytical method (pyrolysis gas chromatography) for the reliable characterisation of different petroleum fractions.

- Empirical mathematical model, based on the concept of substitute mixtures of real components selected according to the true boiling points and densities of pyrolysed feedstocks. An artificial neural network model trained by the full-scale experiments provides the prediction of important cracking products yields.
- Rigorous mathematical model, developed from process mass and energy balances and kinetics, represents an attractive tool for the characterization of pyrolysed feedstocks. However, the complex of enforced simplifications does not provide the developing of fully phenomenological model.

A systematic and complex collection of full-scale and laboratory data are the essential assumptions of reliable commercial ethylene cracking modelling. Instead of one multipurpose, universal model, the efficiency of physical and mathematical modelling is supported by the utilisation of different specific oriented, often interconnected models.

Laboratory pyrolysis enables qualitatively evaluate a wide range of pyrolysed raw materials, but it is necessary to take into account the certain risk of data scale-up. Empirical model of artificial neural networks can be used only for a rapid indicative assessment of higher boiling feedstocks quality. On the contrary, the rigorous mathematical model can be reliably used only by the evaluation of lower-boiling feedstocks.

Mass spectroscopy and especially the study of the behaviour of distillation cuts from higher-boiling original raw materials are highly efficient to the improvement and verification of all used models.

References

1. Belohlav Z., Zamostny P., Herink T.: The Kinetic Model of Thermal Cracking for Olefins Production. Chem. Eng. Proc. 42, 461 (2003).
2. Belohlav Z., Herink T., Lederer J., Marek J., Rakhova N., Svoboda P., Vojtova D., Zamostny P.: Evaluation of Pyrolysis Feedstock by Pyrolysis Gas Chromatography. Petroleum Chemistry 45, 1 (2005), Ispolzovanije gazovogo piroliznogo chromatografa dlja oceňki syrja etilennovogo piroliza. Neftěchimija 45, 1 (2005).
3. Zamostny P., Belohlav Z., Starkbaumova L., Patera J.: Experimental study of hydrocarbon structure effects on the composition of its pyrolysis products. J. Anal. Appl. Pyrol. 87, 207 (2010).
4. Karaba A., Zamostny P, Lederer J., Belohlav Z.: Generalized Model of Hydrocarbons Pyrolysis Using Automated Reactions Network Generation. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 15407 (2013).

Pharmaceutical Cocrystals

B. Kratochvíl
Professor, vicerector for science and research

Institute of Chemical Technogy,
166 28 Prague 6, Czech Republic, Prague, Technická 5

Cocrystals are at present the most dynamically developing group of solid pharmaceutical substances. The definition of the term "pharmaceutical cocrystal" is still under discussion, but essentially it is a multi-component compound that is formed between a molecular or ionic API (Active Pharmaceutical Ingredience) and a cocrystal former that is a solid under ambient conditions. Pharmacodynamically, cocrystal former is a ballast molecule (the same applies to salts), and the GRAS (Generally Recognized as Safe) rules apply. Nevertheless even a cocrystal former can be an active molecule.

The stoichiometric ratio of API and cocrystal former in a pharmaceutical cocrystal is mostly simple (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 or *vice versa*). Cocrystals are not necessarily binary compounds, ternary and quarternary cocrystals are known. Cocrystals can be divided into: cocrystal anhydrates, cocrystal hydrates (solvates), anhydrates of cocrystals of salts and hydrates (solvates) of cocrystals of salts. The borderline between salts and cocrystals is blurred and can be distinguished by the location of the proton between an acid and a base. In salts, carboxyl proton is moved to the hydrogen of the base while in cocrystals the proton remains on the carboxyl of the acid. In cases when $\Delta pKa = pKa(base) - pKa(acid) = 0–3$, the transfer of proton is ambiguous and we talk about the salt-cocrystal continuum.

The cocrystallization potential of some active molecules is studied in detail, e.g. carbamazepine, itraconazole, piroxicam, norfloxacin, fluoxetin, caffein and others. The reason is to achieve a wide variation in solid-state properties of APIs. These efforts stem from principles of supramolecular chemistry and crystal engineering to affect the properties of API through the „bottom up" approach. This is illustrated in the following examples. By the cocrystallization of antifungal drug itraconazole with 1,4-dicarboxylic acids (succinic acid, L-tartaric acid or L-malic acid) a modification of the dissolution profile is achieved compared to the amorphous form of itraconazole (Sporanox, Janssen-Cilag) [1]. A 1 : 1 carbamazepine/saccharin cocrystal compared to polymorph III of carbamazepine (anticonvulsant Tegretol, Novartis) shows no polymorphous behaviour and is not prone to hydration [2]. The cocrystallization of pregabalin with S-mandelic acid separates from the mixture of R and S isomers only the (1 : 1) cocrystal (S)-pregabalin/(S)-mandelic acid. This technology is used by Pfizer in manufacturing dosage form Lyrica [3]. The cocrystals of paracetamol show an improved tablet formation

ability than free paracetamol, polymorf I (Panadol, GlaxoSmithKline) [4]. Caffein tends to form hydrates at high RH (relative humidity) while its co-crystals with oxalic acid or malonic acid do not have this unwanted property (never form hydrates) [4]. However, general trends of variation of properties during the transition from APIs to their cocrystals are not so far evident because fundamental causes of cocrystallization are not known so far.

The preparation of cocrystals involves a number of techniques, in gas, liquid or solid phase. The most important is the joint cocrystal growth from solution or joint solidstate grinding, often with the addition of a small amount of a "molecular lubricant" (methanol, cyclohexan, chlorophorm etc.). Furthermore, co-crystals can be synthesized by evaporation, sublimation, melting, sonication etc. It often holds that identical starting components may not yield the same product under different cocrystallization techniques [5].

Although cocrystals are intensively studied and patented by both academic institutions and R&D departments of pharmaceutical companies, there is no medicament on the market formulated from a cocrystal. Nevertheless it turns out that some pharmaceutical salts should be re-classified as cocrystals. This is also important for patent litigation.

References

1. Morissete S.L., Almarsson Ő, Peterson M.L., Remenar J., Read M., Lemmo A., Ellis S., Cima M.J., Gardner C.R.: High-throughput Crystallization: Polymorphs, Salts, Co-crystals and Solvates of Pharmaceutical Solids. Adv. Drug Deliv. Rev. 56, 275–300 (2004).
2. Hickey, M. B., Peterson, M. L., Scoppettuolo L. A., Morisette S. L., Vetter A., Guzman H., Remenar J.F., Zhang Z., Tawa M.D., Haley S., Zaworotko M.J., Almarsson O.: Performance comparison of a co-crystal of carbamazepine with marketed product. Eur. J. Pharm. Biopharm. 67, 112–119 (2007).
3. Zaworotko M.J.: Crystal engineering of cocrystals and their relevance to pharmaceuticals and solid-state chemistry. XXI Congress of the International Union of Crystallography. Book of Abstracts C11. Osaka 2008.
4. Jones W.: Multicomponent Crystals in the Development of New Solid Forms of Pharmaceuticals. 25. European Crystallographic Meeting (ECM 25). Abstracts p.102 Istanbul 2009.
5. Sládková V., Kratochvíl B.: Advantages and disadvantages of cocrystallization techniques. Chem. Listy. In press (2014).

Лекции ведущих ученых

Современные технологии снижения атмосферных выбросов соединений серы на предприятиях нефтегазовой отрасли

А.Н. Загоруйко

Институт катализа имени Г.К. Борескова, г. Новосибирск

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zagor@catalysis.ru

Получение элементарной серы из отходящих газов промышленных предприятий является весьма важной задачей, как с экологической, так и с экономической точки зрения. С одной стороны, это связано с постоянным ужесточением экологических нормативов на выбросы серосодержащих соединений в атмосферу, с другой – с наблюдающейся тенденцией к вовлечению в переработку сырья со все большим содержанием серы на единицу производимой продукции. Сопутствующей тенденцией является неуклонное снижение объемов производства природной серы, связанное как с исчерпанием ее запасов, так и, возможно, даже в большей степени, с ее более высокой себестоимостью и низким качеством.

Обычно исходным сырьем для получения элементарной серы является сероводород. Его основные источники в промышленности – переработка сернистого природного газа (~60% от всего объема производства газовой серы) и сернистых нефтей (~35%). Природный газ содержит сероводород в виде примеси в концентрациях от долей объемных процентов до 25–40%, а в отдельных случаях даже до 90%. В процессе переработки природного газа сероводород вместе с двуокисью углерода выделяется с помощью абсорбционного аминового процесса, продуктом которого является так называемый «кислый газ», в котором содержится H_2S (от 0,5–1 до 100% об.), CO_2, пары воды, легкие углеводороды, в некоторых случаях – аммиак. Кислый газ аналогичного состава также является конечным продуктом процессов гидрообессеривания

нефти, сероочистки продуктов газификации угля и биогаза.

Практически все способы получения серы из сероводорода сводятся к трем основным реакциям:

- окислению сероводорода кислородом

$$2H_2S + O_2 \Rightarrow 2/nS_n + 2H_2O \quad (1)$$

- реакции Клауса

$$2H_2S + SO_2 \Leftrightarrow 3/n\,S_n + 2H_2O \quad (2)$$

- реакции разложения (диссоциации) сероводорода

$$H_2S \Leftrightarrow 1/nS_n + H_2 \quad (3)$$

где n – число атомов в молекуле серы (n=2…8).

На сегодняшний день процесс Клауса является основной технологией производства элементарной серы. Основы этого процесса были разработаны английским химиком Карлом Клаусом во второй половине XIX-го века [1, 2]. Однако в своей нынешней конфигурации (так называемый «модифицированный» процесс Клауса) он был впервые предложен и использован германской фирмой IG Farbenidustrie в 30-х годах XX-го века [3, 4]. Эта модификация оказалась настолько удачной, что она практически в неизменном виде уже более 70 лет используется в промышленности на тысячах промышленных установок во всем мире.

Типичная технологическая схема процесса Клауса представлена на рис. 1. В своей основной и наиболее типичной конфигурации современные установки Клауса содержат [5] термическую ступень (печь Клауса), основную каталитическую ступень, ступень доочистки хвостовых газов и ступень дожига отходящих газов.

Реакция Клауса (2) обратима и экзотермична, поэтому для дости-

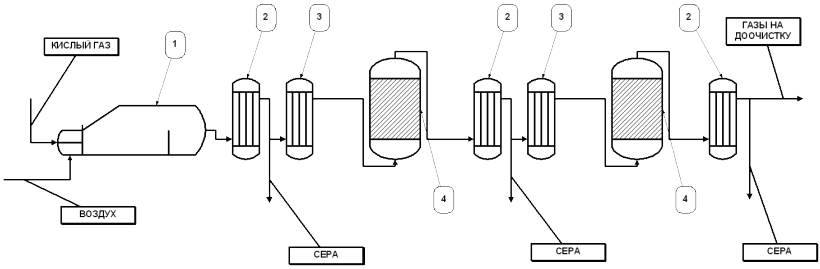


Рис. 1. Технологическая схема двухступенчатой установки процесса Клауса

1 – печь Клауса, 2 – конденсаторы серы, 3 – газоподогреватели, 4 – каталитические реакторы

жения высокой степени превращения желательно осуществлять ее в области низких температур. Однако, возможность снижения температуры существенно лимитируется возможностью конденсации образующейся серы, ведущей к блокировке активной поверхности катализатора, а также проблемами ускоренной дезактивации катализатора. В связи с этим процесс обычно осуществляют не менее, чем в две последовательные стадии, перед каждой из которых производят конденсацию серы и последующий нагрев реакционного газа до температуры выше точки росы серы. Тем не менее, даже использование нескольких каталитических реакторов не обеспечивает полной очистки газов от сернистых соединений: максимальная теоретическая степень извлечения серы на 2-х-стадийной установке не превышает 96 %, на 3-х-стадийной – 98 %.

Процесс обычно осуществляют при атмосферном, либо слегка избыточном давлении. В первом реакторе на входе обычно поддерживают температуру исходной смеси на уровне 240–300 °C, во втором – 200–240 °C, в третьем – 180–200 °C. Повышенная температура в первом реакторе требуется для эффективного гидролиза COS и CS_2. Во втором и третьем реакторах входная температура определяется, в основном, точкой росы исходной смеси по сере, а также условиями дезактивации катализатора.

В целом, технология основной каталитической ступени процесса Клауса вполне устоялась за несколько десятилетий и нововведения в этой области, в основном, связаны с разработкой и применением новых катализаторов. Тем не менее, можно отметить некоторые наиболее практически перспективные усовершенствования технологии процесса, которые могут найти промышленное применение, в частности, реверс-процесс Клауса, основанный на применении процедуры периодического реверса реакционного потока [6–9], и процесс Клауса с адсорбцией воды для сдвига равновесия в реакции Клауса [10], позволяющий достигать 100 %-ной конверсии сероводорода и диоксида серы в одной реакционной стадии.

Как было показано выше, процесс Клауса в традиционной конфигурации не обеспечивает необходимого уровня извлечения серы, и для достижения экологических норм и снижения выбросов сернистых соединений в атмосферу требуется применение процессов доочистки отходящих газов.

Процессы доочистки хвостовых газов установок Клауса развиваются наиболее активно по сравнению со всеми остальными стадиями процесса Клауса. Известны десятки различных технологий доочистки, которые можно сгруппировать по основным принципам действия сле-

дующим образом:

Способы, основанные на проведении реакции Клауса при температуре ниже точки росы серы [11], из которых в промышленности наиболее широкое применение нашел процесс Sulfreen [12]. В целом, эти факторы теоретически обуславливают возможность достижения общей степени извлечения серы до 99,9 %. Преимуществом таких процессов является относительно низкая капитальная стоимость (30–40 % от стоимости установки Клауса по оценкам поставщиков технологии и 60–80 % по оценкам потребителей), к недостаткам может быть отнесена проблема снижения эффективности извлечения серы при отклонении соотношения H_2S/SO_2 от оптимального.

Окислительные способы, из которых можно особо выделить процесс фирмы Haldor Topsoe, в котором происходит каталитическое окисление всех сернистых компонентов отходящих газов до SO_3, с последующим получением товарной серной кислоты [13]. Достоинством этой технологии является невысокая чувствительность эффективности процесса к составу отходящих газов, что позволяет достигать высокой суммарной степени извлечения серы (до 99,9 % и выше) даже при существенных отклонениях соотношения H_2S/SO_2 в установке Клауса от оптимального. Возможным препятствием для широкого распространения этой технологии может оказаться высокая капитальная стоимость процесса, связанная, в первую очередь, с необходимостью использования дорогостоящего абсорбера WSA, позволяющего извлекать кондиционную кислоту из потока влажных газов.

Рис. 2. Промышленный реактор селективного окисления сероводорода на Омском НПЗ

Восстановительно-абсорбционные процессы доочистки, основанные на каталитическом восстановлении всех сернистых соединений до H_2S, который затем извлекают с помощью абсорбционных процессов и рециркулируют на вход установки Клауса. Среди технологий такого рода в промышленности наиболее распространен

процесс SCOT, разработанный фирмой Shell [14]. Такие процессы отличаются высокой эффективностью очистки (общая степень извлечения серы не ниже 99,9 %), в том числе в условиях значительных отклонений состава реакционной смеси на установке Клауса от оптимального. Признанным недостатком таких технологий является их высокая капитальная стоимость (100–150 % от стоимости установки Клауса по оценкам поставщиков технологии и до 300 % по оценкам потребителей).

Селективное окисление сероводорода в серу. Эти способы основаны на каталитической реакции окисления сероводорода в серу кислородом. Наиболее известным и широко распространенным в промышленности процессом этого типа является процесс SuperClaus фирмы Comprimo [15]. Существует также аналогичная отечественная технология, разработанная в ИК СО РАН и реализованная в промышленном масштабе на ОАО «Омский НПЗ» (рис. 2) [16].

Реальная степень извлечения серы в таком процессе составляет порядка 98,5–99,0 %. Такая технология является наиболее экономичной по сравнению со всеми вышеперечисленными способами доочистки отходящих газов установок Клауса – стоимость установки доочистки не превышает 20–30 % от стоимости установки Клауса.

Сравнительное сопоставление наиболее эффективных технологий доочистки хвостовых газов приведено на рис. 3. Видно, что технологии, обеспечивающие достижение высоких степеней извлечения серы (порядка 99,9 %) вполне логично отличаются высокой капитальной стоимостью. В то же время, можно достигать разумных уровней извлечения серы (порядка 99 %) с помощью более экономичных технологий, причем среди последних в ближайшем будущем можно

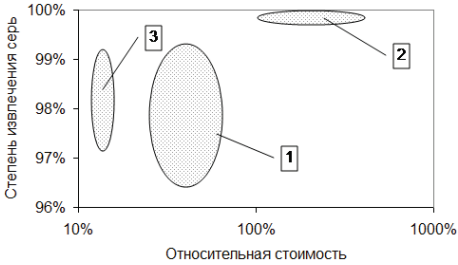


Рис. 3. Средняя суммарная степень извлечения серы (вместе с установкой Клауса) для различных процессов доочистки хвостовых газов в зависимости от их капитальной стоимости (капитальная стоимость установки Клауса = 100 %) при колебаниях соотношения H_2S/SO_2 на установке Клауса в диапазоне 1÷3

1 – низкотемпературные процессы типа Sulfreen, 2 – процесс SCOT, окислительный процесс Haldor Topsoe, 3 – процесс селективного окисления сероводорода без предварительного гидрирования.

ожидать вытеснения низкотемпературных технологий типа Sulfreen более экономичными и не уступающими им по эффективности процессами селективного окисления сероводорода.

Список литературы

1. UK Patent №3608 (1882).
2. US Patent №349981 (1886).
3. German Patent Application №686520 (1932).
4. German Patent Application №666572 (1936).
5. В.Р. Грунвальд, Технология газовой серы.– Химия, Москва, 1992.
6. Авторское свид. СССР №911852, 1981.
7. Матрос Ю.Ш., Загоруйко А.Н. Доклады АН СССР, 1987.– Т.294(6).– С.1424.
8. А.Н. Загоруйко, А.С. Носков, В.И. Дробышевич, Л.В. Яушева, И.В. Малахова, Ю.Ш. Матрос. Теор.осн.хим.техн., 1989.– Т.23(2).– С.209.
9. A.N. Zagoruiko, Yu.Sh. Matros. Chem.Eng. Journal, 2002.– №87.– P.73.
10. M.P. Elsner, C. Dittrich, D.W. Agar. Chem. Eng. Sci., 2002.– №57.– P.1607.
11. J. Wieckowska. Catalysis Today, 1995.– №24.– P.405.
12. Hydrocarbon Proc., 1979.– №58.– P.140.
13. А.Н. Караванов. Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2006.– №5.– С.3.
14. G. McIntyre, L. Lyddon, Petroleum Technology Quarterly (1997).– P.57.
15. P.F.M.T. Van Nisselrooy and J.A. Lagas. Catal. Today (1993).– №16.– P.263.
16. А.Н. Загоруйко, В.В. Шинкарев, С.В. Ванаг, Г.А. Бухтиярова. Катализ в промышленности, 2008, спецвыпуск.– №52.

Секция 1 Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

Фторирование фторидом аммония титаномагнетита в статических условиях

П.В. Аксютин
Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.С. Кантаев

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aksutin.zgr@gmail.com

Россия ежегодно потребляет около 75000 тонн титанового пигмента. В настоящее время потребление титана в виде диоксида титана растет и необходимо наращивать темпы производства диоксида титана в нашей стране.

Сегодня в промышленности используется сернокислотный метод разложения ильменита. Данный метод сложен, требует большого количества стадий, энергозатратен и не соответствует нормам экологии. В результате получается диоксид титана, требующий дальнейшей очистки от примесей. Все это говорит о том, что данный метод не выгоден с экономической точки зрения.

Также важным моментом является то, что титановые руды с содержанием титана около 10% сложно перерабатывать металлургическим способом. По причине того, что образуется тугоплавкий шлак, содержащий карбиды и нитриды титана.

Альтернативной технологией переработки титанового сырья является разложение его фторидом, либо гидрофторидом аммония. Данный метод не требует большого количества стадий, менее энергозатратен и не наносит вреда окружающей среде. Также данный метод не требует использования агрессивных реагентов и не приводит к образованию жидких продуктов.

Экспериментальная часть проводилась на титаномагнетитовом концентрате следующего состава, табл. 1.

Проведены кинетические исследования в статических условиях реакций фторирования титаномагнетитового концентрата с фторидом

Таблица 1.

Макрокомп.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MgO	V_2O_5	$FeTiO_3$
%	6,28	2,79	15,2	51	0,94	0,449	30,4

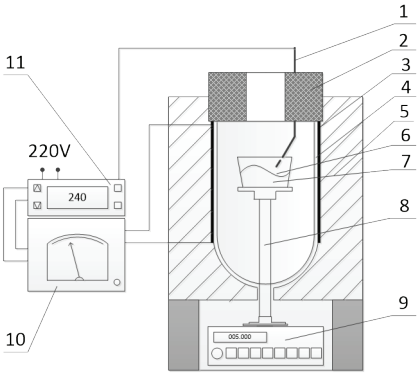


Рис. 1. Схема кинетической установки

1 – термопара; 2 – крышка; 3 – кварцевая трубка; 4 – ТЭН; 5 – теплоизоляция; 6 – платиновый тигель; 7 – навеска исследуемой смеси; 8 – подставка; 9 – электронные весы; 10 – амперметр; 11 – программный терморегулятор «ОВЕН» ТРМ 501.

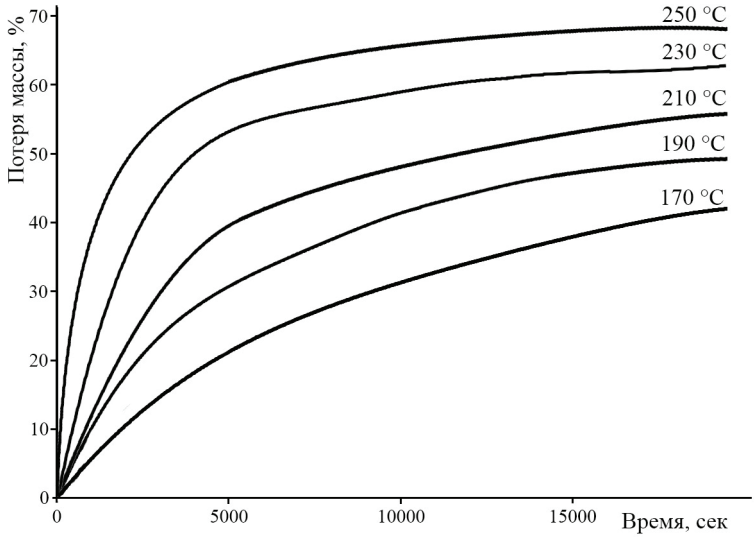


Рис. 2. График зависимости потери массы шихты титаномагнетита с фторидом аммония при различных температурах

аммония в соотношении 1 : 3.

Опыты проводились на кинетической установке (рис. 1), фиксировали, при помощи ЭВМ, показания электронных весов.

В ходе кинетических исследований получили зависимость потери массы от времени (рис. 2), которая пропорциональна образованию газообразных продуктов реакции.

В нашем случае могу протекать два конкурирующих основных процесса это фторирование титаномагнетита и разложение фторида аммония на аммиак и гидродифторид аммония с последующим испарением последнего.

При составлении материального баланса оказалось, что максимальной потерей массы, связанной с образованием аммиака и воды, при фторировании титаномагнетита является 30 % от общей навески, но как видно из графика (рис. 2) потеря массы больше.

Поэтому областью дальнейших исследований является определение степени протекания конкурирующих процессов разложения и фторирования, путем проведения кинетических исследований разложения и сублимации фторида и гидродифторида аммония, а так же определения оптимальной температуры фторирования.

Влияние концентрации хлорида натрия на скорость разрушения титана при электрохимическом окислении на переменном токе

И.А. Алексенко

Научные руководители – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко, ассистент Н.В. Усольцева

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, inna.aleksenko92@mail.ru

Электрохимический синтез на переменном токе является перспективным направлением синтеза наноразмерных порошков оксидов металлов. Основным достоинством данного метода является возможность получения очень чистых веществ, причем варьирование электрических параметров в процессе синтеза позволяет формировать структуры необходимой дисперсности, что увеличивает практическую ценность данного способа [1].

Основными параметрами, влияющими на электрохимическое окисление металлов с использованием тока промышленной частоты, являются плотность тока, концентрация и природа электролита, темпе-

ратура [1]. В представленной работе рассмотрено влияние концентрации электролита на скорость электрохимического разрушения титана под действием тока промышленной частоты при различных плотностях тока.

Проводилась серия экспериментов, в ходе которых были определены зависимости скорости электрохимического разрушения от концентрации электролита и плотности тока. Эксперименты проводились при постоянной температуре (95 °C). В качестве электролита выступал хлорид натрия (NaCl). Концентрация электролита варьировалась от 3 до 25 % мас., плотность тока – от 0,5 до 2,5 А/см^2. При плотности тока 0,5 А/см^2 электрохимическое окисление многих металлов под действием переменного тока протекает с низкой скоростью, вследствие чего проведение процесса при плотности тока менее 0,5 А/см^2 является нецелесообразным [1]. Также при плотности тока равной 2,5 А/см^2 наблюдается быстрый разогрев электролита, что требует в ряде случаев интенсивного охлаждения системы во избежание повышения ее температуры до температуры кипения раствора. Увеличение концентрации электролита приводит к падению скорости разрушения титана, и уже при концентрации хлорида натрия 25 % мас. наблюдается низкая скорость процесса. Скорость разрушения титановых электродов определялась по изменению их массы весовым методом, описанным в [2]. Изучение кинетики электрохимического разрушения титана на переменном токе

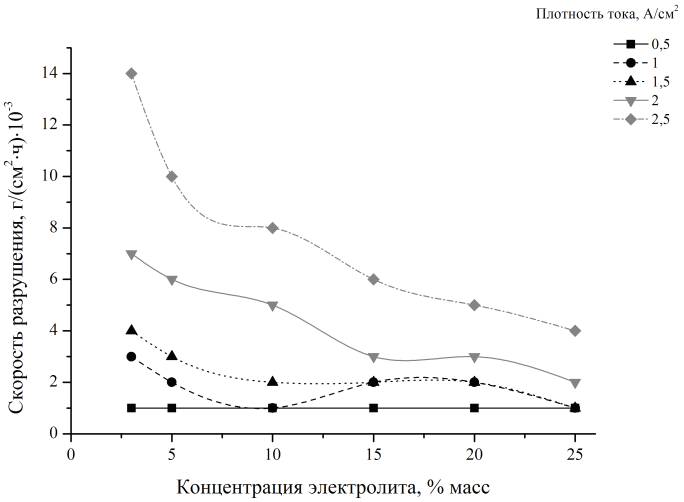


Рис. 1. Зависимость скорости разрушения титана от концентрации электролита

промышленной частоты выполнялось по методике, изложенной в [3].

С целью определения зависимости скорости разрушения титана под действием переменного тока от концентрации раствора электролита проводились эксперименты, в которых использовались растворы, содержащие от 3 до 25 % мас. хлорида натрия.

По результатам исследования был построен график, показывающий изменение скорости разрушения титана от концентрации электролита при различных значениях плотности тока (рис. 1).

Установлено, что при прочих равных условиях увеличение концентрации NaCl приводит к снижению скорости разрушения титана, которая достигает минимального значения при концентрации раствора электролита равной 25 мас. %.

Список литературы

1. Коробочкин В.В. Дис. … докт. техн. наук. Томск: Томский политехнический университет, 2004.– 288 с.
2. Розенфельд И.Л., Жиганова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний.– М.: Металлургия, 1966.– 347 с.
3. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005.– Т.71.– Вып.6.– С.20–23.

Влияние перемешивания и ультразвука на формирование начальной фазы никелевого покрытия, электроосажденного из глицинатных электролитов

И.В. Антихович, Н.М. Аблажей
Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой А.А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, 220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, antihovich.irina@gmail.com

Никелевые покрытия находят широкое применение в современной гальванотехнике. Однако, из-за неэкономичности и трудностей, возникающих в процессе очистки сточных вод, при использовании традиционно используемого состава (электролита Уоттса), разрабатываются электролиты для его замены. Электроосаждению никелевых покрытий в присутствии аминоуксусной кислоты (глицина), посвящен ряд работ [1, 2], в которых доказано, что данная добавка является эффективным буферным агентом. Применение различных гидродинамических режимов способно значительно интенсифицировать процесс осаждения никеля. Цель работы – изучить влияние перемешивания и ультразвукового (УЗ) воздействия на формирование начальной фазы никелевого покрытия.

Объект исследования − электролит следующего состава (моль·дм$^{-3}$): Ni 0,95; аминоуксусная кислота (глицин) 0,13–0,53; глицерин 0–0,025 г/л. Параметры электролиза: pH=2,2–3; t=20–40 ºC; i=0,5–5 А/дм^2. В качестве подложки для формирования покрытия использовали медь.

В изучаемый электролит в качестве поверхностно-активного вещества вводился глицерин, который оказывает влияние на микротвердость и структуру покрытия. В присутствии глицерина наблюдается увеличение выхода по току, что вероятно, связано с тем, что он адсорбируется на поверхности и блокирует ее для реакции выделения водорода.

Для определения основных параметров зародышеобразования [3] снимали гальваностатические кривые при различных воздействиях и варьировании концентрации глицерина. Определили энергию образования трехмерного зародыша, эффективную межфазную поверхностную энергию, которая характеризует степень сродства осаждаемого металла к подложке, количество зародышей. Рассчитали объем зародыша из предположения, что он имеет форму шара. Данные расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние различных режимов электролиза на энергию зарождения и эффективную поверхностную энергию никелевого покрытия, полученного из глицинатно-хлоридных электролитов никелирования

Глицерин, г/л	Без воздействий		Перемешивание		Ультразвук	
0	$E_з$, В	σ, Н/м	$E_з$, В	σ, Н/м	$E_з$, В	σ, Н/м
	0,92	0,55	0,90	0,55	1,12	0,63
0,013	0,81	0,51	0,81	0,51	1,25	0,68
0,025	0,95	0,57	0,88	0,56	0,93	0,56

УЗ оказывает влияние на межфазную поверхностную энергию при низком содержании глицерина и в его отсутствии: ее значение повышается, что указывает на большое сродство к подложке. При повышении концентрации глицерина до 0,025 г/л влияние изучаемых режимов на межфазную поверхностную энергию отсутствует. Установлено, что в присутствии УЗ формируется более мелкокристаллическое покрытие, что подтверждено расчетами по количеству образующихся зародышей. Отмеченное облегчение смачиваемости подложки в условиях ультразвукового воздействия можно связать с рядом причин: снижением перенапряжения выделения никеля в поле ультразвука, значительным

выравниванием концентрации ионов в приэлектродном слое за счет перемешивания электролита.

При содержании глицерина 0,025 г/л, перемешивание увеличивает энергию зарождения никелевого покрытия, что связано с интенсивным отводом пузырьков водорода с поверхности катода.

Таким образом, установлено влияние интенсифицирующих воздействий (УЗ, перемешивания) и состава электролита на начальную фазу формирования никелевого покрытия, электроосажденного из хлоридно-глицинатных электролитов.

Список литературы

1. Зуен Ву Тхи, Долгих О.В., Соцкая Н.В., Котлярова Е.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009.– Т.11.– №1.– С.37–46.
2. Таранина О.А., Евреинова Н.В., Шошина И.А., Нараев В.Н., Тихонов К.И. // Журнал прикладной химии. 2010.– Т.83.– Вып.1.– С.60–63.
3. Рудой В.М. // Электрохимия. 1975.– Т.11.– №4.– С.566–570.

Разработка способа определения фторид-ионов в глубокообессоленных водах ТЭС и АЭС

А.Б. Аринова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, arinovaalusa@mail.ru

В настоящее время водоподготовительные установки (ВПУ), обеспечивающие работу атомных, тепловых и электрических станций, питаются из водозаборов природных источников. ВПУ должны обеспечить качество воды, сводящее к минимуму коррозию в реакторах, котлах, турбинах, парогенераторах и другом оборудовании.

Наиболее опасными по коррозионной способности являются примеси хлорид- (Cl^-) и фторид-ионов (F^-). Однако до настоящего времени из-за отсутствия разработанных методик, ни один регламент не предусматривает ограничение концентрации F^--ионов ни в химически обессоленной (ХОВ), ни в химически очищенной водах (ХОК). Известно, что F^- более агрессивен по коррозионному воздействию, чем Cl^-. Поэтому при отсутствии регламента и контроля воды по концентрации F^--ионов невозможно понять истинную причину коррозии технологического оборудования энергетических установок.

В работе использован фторидселективный электрод (ФСЭ) с жидкостным внутренним контактом ИСЭ-F-01, у которого F^--функция

сохраняется до микроконцентраций фторид-ионов (c_{F^-}) 20 мкг/дм^3, значительно меньшей, чем рассчитанная из литературных данных о растворимости LaF_3.

Таким образом, для определения c_{F^-} в диапазоне 2–20 мкг/дм^3 серийно выпускаемый промышленностью ФСЭ не предназначен. Поэтому для определения меньших c_{F^-} необходимо найти такие условия, при которых электрод имел бы приемлемые значения основных метрологических характеристик – градиента и квадратического отклонения.

Предполагается, что F^--ионы должны улавливаться на анионите. Однако в литературе таких сведений не приводится, поэтому физико-химические основы процесса ионного обмена F^--ионов не исследованы. Наиболее перспективный и современный метод неразрушающего контроля – потенциометрический. При его использовании для определения c_{F^-} показано, что наилучшую метрологию фторидселективный электрод ИСЭ-F-01 имеет с фоновым электролитом – HNO_3. Поэтому для проведения исследований в качестве фонового электролита применяли 0,01 М HNO_3 с добавкой комплексообразователя – Трилона Б. Это необходимо для устранения возможности комплексообразования катионов Fe^{3+} и Al^{3+}, присутствующих в теплоносителе, с F^--ионом.

Трилон Б добавляют в растворы для связывания Al^{3+} и Fe^{3+} в устойчивые комплексы с одновременным переведением F^--ионов в свободное состояние. При увеличении концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N суммарный градиент падает на 6 мВ, а квадратическое отклонение уменьшается на 30–50 %. Повышение концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N уменьшает градиент на 3 мВ и увеличивает погрешность измерения в среднем в 1,5 раза.

Сравнивая градиент и квадратическое отклонение ФСЭ с добавлением в измеряемые растворы 0,01 N Трилона Б и без него необходимо отметить, что погрешность в диапазоне микроконцентраций (10^{-7} до 10^{-6} М) F^--ионов уменьшается с 26 до 14 %, а градиент возрастает с 28 до 32 мВ. Поэтому добавка 0,01 N Трилона Б при измерении микроконцентраций F^--ионов необходима.

Анализируя результаты, полученные при использовании в качестве фонового электролита HNO_3 можно сделать вывод о том, что при увеличении c_{HNO_3} от 0,005 N до 0,01 N погрешность показаний электрода ИСЭ-F-01 уменьшается на 25 %, а воспроизводимость – увеличивается на 30 %.

Показано, что наибольшее значение градиента (45 мВ) электрод имеет при c_{HNO_3} 0,005 N. В тоже время квадратическое отклонение с c_{HNO_3}, 0,005 N ≈ в 1,5 раза больше, чем с 0,01 N. Особенно это проявля-

ется в диапазоне c_{F^-} 2–20 мкг/дм^3. Например, для c_{F^-} 10 мкг/дм^3, квадратическое отклонение равно 30 % с фоновым электролитом (ФЭ) 0,005 N HNO_3. Аналогичное значение с ФЭ – 0,01 N HNO_3 равно 20 %. Поэтому для определения c_{F^-} в диапазоне 2–100 мкг/дм^3 необходимо использовать 0,01 N HNO_3, при этом pH растворов составляет 2–2,3 ед.

При такой кислотности среды комплексообразователь – Трилон Б добавлять в растворы не рекомендуется, т.к. его растворимость весьма ограничена и существует высокая вероятность выпадения этого соединения в осадок. В кислых средах устойчивость фторидных комплексов Fe^{3+} и Al^{3+} мала и F^--ионы находятся в несвязанном состоянии.

В результате выполненной работы можно сделать следующие выводы:

- для определения c_{F^-} в водах ТЭС и АЭС предложено использовать потенциометрический метод анализа. При измерениях c_{F^-} во внепаспортном диапазоне с помощью ФСЭ в качестве ФЭ необходимо использовать как 0,01 M CH_3COOH, так и 0,01 M HNO_3;
- показано, что при измерениях c_{F^-} во внепаспортном диапазоне с помощью ИСЭ-F-01 рекомендовано использовать дифференциальный метод измерения, а в качестве ФЭ – 0,01 N HNO_3. При этом электрод имеет значительно лучшие метрологические характеристики, чем с ФЭ – CH_3COOH;
- исследовано влияние различных концентраций Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения ФСЭ и определена оптимальная его концентрация – 0,01 N.

Список литературы

1. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. // Изв. ТПУ. 2005.– Т.308.– №4.– С.85–89.
2. Карелин В.А., Деркасова В.Г., Микуцкая Е.Н. // Изв. высш. учеб. завед. Физика. 2004.– № 2.– С.176–180.
3. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Потенциометрическое определение фторидионов в обессоленных водах атомных энергетических установок дифференциальным методом // Материалы международной науч.-практич. конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности». г. Томск, 2004.– С.108.

Повышение прочности пористой алюмооксидной керамики пропиткой образцов борной кислотой

Ю.С. Ботальцева, Л.Г. Шубина, О.А. Проскурдина
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Верещагин

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vver@tpu.ru

В настоящее время современная восстановительная стоматология располагает широкими возможностями для изготовления зубных протезов из различных материалов. Цельнокерамическая реставрация, безусловно, имеет преимущество над остальными видами несъемных конструкций протезов. Основными требованиями, которыми должен удовлетворять керамический материал для изготовления каркаса зубного протеза, являются отсутствие усадки при его изготовлении, прочность и биоэнертность. Объектом исследования является алюмооксидная керамика ВК 95-1 [1]. Спек керамики получается обжигом смеси глинозема с стеклообразующей композицией, содержащая MgO, Al_2O_3, SiO_2.

Целью работы является повышение прочности алюмооксидных керамик ВК 95-1 после обжига при температуре 1200 °С обработкой пористой керамики борной кислотой перед обжигом, так как усадка начинается с 1250 °С [2].

Все образцы прессовались на гидравлическом прессе под давлением Р = 20 кг/см. Полученные образцы размером 1×1×1 см и массой m = 2,1 г отправили на утильный обжиг при Т = 1000 °С. После утильного обжига образцы пропитывали в 5 % борной кислоте со временем 30, 60, 90 и 120 мин. Данные после пропитки приведены в таблице 1. Пропитанные образцы обжигались при температуре 1200 °С.

Все образцы исследовали на водопоглощение, прочность и посчитали плотность образцов.

Из табл. 1 видно, что наибольшее количество борной кислоты оста-

Таблица 1.

Образцы	Время пропитки, мин	Масса образца до пропитки, г	Масса образца после пропитки, г	Δm, %
ВК-1	Без пропитки	1,830	–	
ВК-30	30 мин	1,834	1,853	1,035
ВК-60	60 мин	1,821	1,833	0,65
ВК-90	90 мин	1,840	1,853	0,7
ВК-120	120 мин	1,848	1,860	0,65

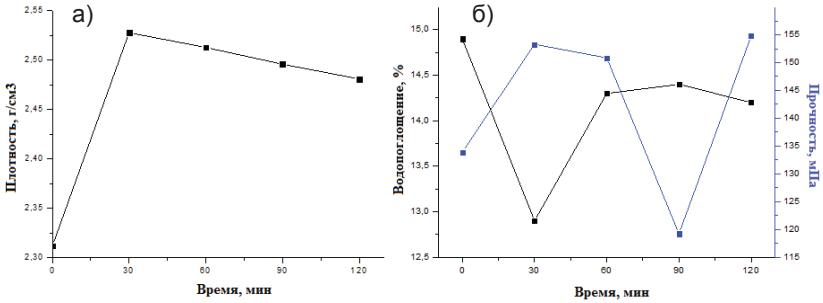


Рис. 1. Изменение свойств керамики после обжига при 1200 °С в зависимости от времени пропитки: а) плотность образцов; б) водопоглощение и прочность

ется после пропитки 30 мин.

В результате исследования установлено, что при пропитке борной кислотой возросла плотность при всех значениях. Минимальное водопоглощение 12,9 % и максимальная прочность 153,2 мПа достигаются при 30 минутах пропитки, что соответствует использовании керамических каркасов на основе лейцитовой стеклокерамики.

Список литературы

1. Возная М.С. Вакуумноплотная алюмооксидная керамика с повышенными диэлектрическими свойствами. Автореф. дис. … канд. техн. наук. Томск, 2003.– 18 с.
2. Повышение прочности пористой алюмооксидной керамики ВК 95-1 для изготовления зубных каркасов / Верещагин В.И., Проскурдина О.А., Старосветский С.И. // Материалы IV междунар. науч.-практ. конф. «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение. (КерамСиб 2012)».– Новосибирск 2012.– С.40–41.

Получение сорбента в виде таблеток

Н.В. Вахрамеева
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vahrameeva.natalja@yandex.ru

Таблетирование – процесс получения компактных изделий или полуфабрикатов в виде таблеток (брикетов) из сыпучих и волокнистых материалов [1]. Оно широко применяется в химической технологии, в порошковой металлургии, в производствах химико-фармацевтических

и витаминных препаратов, пищевых и кормовых продуктов, керамических изделий и т.д.

В качестве объекта исследования был взят порошкообразный осадок, получаемый при аэрации подземных вод на Томском водозаборе и являющийся отходом производства.

Получение сорбентов в таблетированном виде проводилось на ручном гидравлическом прессе ПГПР с различными связующими жидкостями, в качестве которых использовался 0,1 % раствор полиакриламид (ПАА) и 1 % раствор глиоксаля.

К навеске порошка, равной 0,5 г, добавляется 1–4 капли связующей жидкости, тщательно перемешивается и прессуется в металлической пресс-форме с внутренним тефлоновым покрытием при давлении 2 МПа. Сырые таблетки должны иметь определенные геометрические размеры (в нашем случае диаметр – 10 мм, высота – 4 мм) и прочность, достаточную не только для сохранения формы таблетки при выполнении всех операций, завершающих технологический цикл их изготовления, но и обеспечивающую необходимую прочность готовой таблетки сорбента. После прессования полученные таблетки высушивались при комнатной температуре до постоянного веса и исследовались на прочность на коническом пластометре и объем пор (рис. 1–2).

Проанализировав результаты, полученные с 0,1 % ПАА, можно наблюдать, что с повышением содержания связующей жидкости в таблетке возрастает как прочность, так и суммарный объем пор. Очевидно, это можно объяснить полимеризацией ПАА.

Прочность таблеток возрастает более чем в 1,5 раза по сравнению с таблеткой, спрессованной без связующей жидкости, а объем пор увеличивается почти в 2,5 раза.

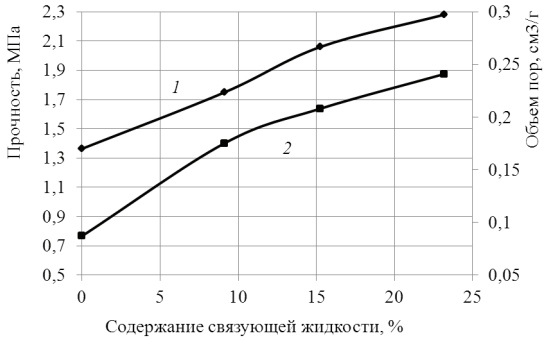


Рис. 1. Зависимость прочности (1) и суммарного объема пор (2) таблеток от содержания связующей жидкости – 0,1 % ПАА

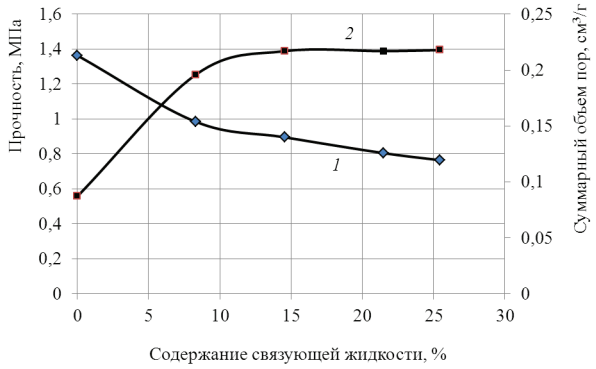


Рис. 2. Зависимость прочности (1) и суммарного объема пор (2) таблеток от содержания связующей жидкости – 1 % глиоксаль

Глиоксаль, используемый в качестве связующего, ведет себя по другому. Как видно из рис. 2, с повышением содержания связующего в таблетке, прочность ее уменьшается с 1,38 до 0,75 МПа, при этом суммарный объем пор возрастает более чем в 2,5 раза. Это объясняется свойствами глиоксаля, который в процессе сушки приобретает кристаллическую структуру.

Выбраны оптимальные условия таблетирования сорбента: подобрано усилие прессования и массовое соотношение порошок : связующее, равное 1:(0,08–0,3). Использование 1 % глиоксаля в качестве связующей жидкости не целесообразно.

Список литературы

1. Кольман-Иванов З.Э. Таблетирование в химической промышленности.– М.: Химия, 1976.– 200 с.

Строительные материалы на основе вспученного перлита и магнезиального вяжущего

А.Ю. Волкова
Научные руководители – д.т.н., профессор В.И. Верещагин, к.т.н., доцент Н.А. Митина, к.т.н., доцент О.Е. Волкова

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nastena_9892@mail.ru

Перлит – природное сырье, вулканического происхождения. Вспученный перлит – пористый материал, инертен, химически и биологиче-

Таблица 1. Химический состав перлита [1]

Содержание оксидов, мас. %						
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	NaO	K_2O	CaO
70–75	12–4	1	1	3–5	3–5	1

ски стоек.

В работе использовали перлит, каустический магнезит и бикарбонат магния (БКМ) в качестве затворителя. При затворении водой каустический магнезит твердеет медленно, достигая небольшой прочности, а при затворении БКМ скорость твердения резко возрастает. Так же необходимо соблюдать точное соотношение между магнезитом и затворителем, иначе прочность изделий будет падать. Использование БКМ позволяет повысить водостойкость образцов, они твердеют с увеличением прочности не только в воздушной среде, но и в воде после предварительного твердения на воздухе в течении 3 суток [2].

Таблица 2. Состав композиции, % мас.

Название образца	Количество магнезита, %	Количество перлита, %	Объем бикарбоната магния, %
П0	66,66	0	33,34
П5	63,33	3,33	33,34
П7,5	56,67	4,84	38,49
П10	56,25	6,25	37,5
П12,5	51,47	7,35	41,18
П15	47,22	8,33	44,45

Магнезиальное вяжущее – воздушное вяжущее вещество. Плотность в рыхлонасыпном состоянии 700–850 кг/м^3.

Насыпная плотность перлита – 60 кг/м^3. Размер частиц 0,2–0,5 мм.

Изготовляли образцы с различным процентным содержанием перлита от общей массы. Условия твердения – воздушные и воздушно-влажные. Образцы твердели в течение 28 суток, далее были испытаны на гидравлическом прессе.

С увеличением содержания вспученного перлита наблюдается уменьшение плотности полученных образцов с 1500 кг/м^3 – до 700 кг/м^3. Так же наблюдается уменьшение прочности с 2,09 МПа – до 0,32 МПа при воздушном способе твердения. При воздушно-влажном способе значения несколько ниже.

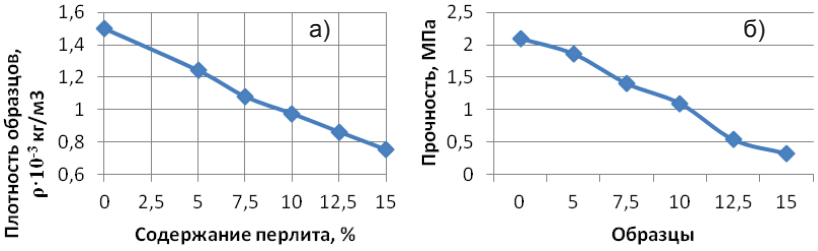


Рис. 1. Изменение свойств образцов от содержания вспученного перлита: а) плотность; б) прочность

Увеличение содержания перлита возможно при введении волокнистых армирующих добавок.

Список литературы

1. ГОСТ 10832-91. Песок и щебень перлитовые вспученные.
2. Лотов В.А., Митина Н.А. Получение водостойкого магнезиального вяжущего. // Техника и технология силикатов. 2010.– Т.17.– №3.– С.19–22.

Технология получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе трепела Потанинского месторождения

А.Ю. Волкова
Научные руководители – д.т.н., профессор В.И. Верещагин, д.т.н. Г.И. Стороженко, к.т.н., доцент О.Е. Волкова

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nastena_9892@mail.ru

Гранулированное пеностекло – пористый неорганический материал, обладающий хорошими теплоизоляционными свойствами. В качестве основного компонента используется аморфное кремнеземистое сырье, природное или техногенное.

Трепел нетоксичен, негорюч, химически инертен и обладает повышенной гигроскопичностью и абразивностью. Химический состав трепела приведен в табл. 1, гранулометрический – в табл. 2.

Таблица 1. Химический состав трепела Потанинского месторождения

Содержание оксидов в % на сухое вещество						
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	P_2O_5	nnn
76,16	7,52	4,10	0,75	1,05	1,23	7,5

Таблица 2. Гранулометрический состав трепела Потанинского месторождения

Фракции	Синий трепел (первичный)	Желтый, серый трепел (вторичный)
песчаные > 50 мкм	26	20–22
пылеватые 5–50 мкм	35	23–26
глинистые < 5 мкм	39	54

Перед работой необходимо произвести сушку и помол трепела в роторной вихревой мельнице-сушилке УСП-С-04.55М. Дисперсный состав трепелов представлен классом частиц – 100+0 мкм.

В работе изготавливались различные составы шихт с использованием трепела, природных карбонатов и соды, для определения температурного интервала газообразования. На первом этапе было решено получать тривиальный пеностеклокристаллический материал на основе только трепела, меняя содержание щелочи и режимы смешения, грануляции и вспенивания. А уже после приступать к улучшению физико-механических показателей за счет введения различных добавок.

Таблица 3. Состав шихты

	Трепел, %	NaOH, %	H_2O, %
Шихта	84,34	15,66	25,3

Количество воды определяется сверх 100 % сухой смеси.

Компоненты шихты перемешиваются в смесителе-грануляторе ТЛ-100, а затем подаются в сушильный барабан. Сухой гранулированный материал загружается в бункер подачи каолина, где происходит опудривание гранул, затем загружается в электропечь барабанную проходную. Вспучивание сырцовых гранул осуществляется при температурах от 750 °С до 850 °С. Время вспучивания 10–15 минут.

Шихта 1 – NaOH, SiO_2:

– фракция 0,35–0,63 мм, t = 840 °С, насыпная плотность – 0,4 г/см^3;
– фракция 1,0–2,5 мм, t = 840 °С, насыпная плотность – 0,37 г/см^3;
– фракция 5–10 мм, t = 840 °С, насыпная плотность – 0,27 г/см^3;
– фракция 10–20 мм, t = 840 °С, насыпная плотность – 0,27 г/см^3;
– фракция 10–20 мм, t = 840 °С, насыпная плотность – 0,23 г/см^3;
– фракция 10–20 мм, t = 830 °С, насыпная плотность – 0,23 г/см^3;
– фракция 10–20 мм, t = 780 °С, насыпная плотность – 0,24 г/см^3.

Шихта 2 – NaOH, SiO_2, $Na_2B_4O_7$:

– фракция 10–20 мм, t = 760 °С, насыпная плотность – 0,23 г/см^3.

Так же, путем прессования были изготовлены блоки.

– фракция 0,35–0,63 мм, плотность – 0,5 г/см^3, прочность при сжатии 3,5 МПа;
– фракция 1,0–2,5 мм, плотность – 0,42 г/см^3, прочность при сжатии 1,1 МПа;
– фракция 5–10 мм, плотность – 0,28 г/см^3, прочность при сжатии 0,25 МПа;
– композиция на основе 70 %мас. фракции 0,63–0,35 мм + 30 %мас. фракции 5–10 мм, плотность – 0,39 г/см^3, прочность при сжатии 1,1 МПа.

Гидротермальный синтез β-волластонита на основе кремнезема, полученного из серпентинов

А.А. Габриелян, А.А. Бегларян, А.М. Терзян
Научные руководители – д.х.н., заведующий. лаборатории Н.О. Зулумян, к.т.н., старший научный сотрудник А.Р. Исаакян

Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Республики Армения,
0051, Республика Армения, г. Ереван, ул. Аргутяна 2-ой переулок, дом 10,
Isahakyananna@yahoo.com

На протяжении последних десятилетий разработаны эффективные средства упрочнения керамических материалов, среди которых особое место занимают композиционные материалы на основе β-волластонита (β-$CaSiO_3$). Благодаря своим физико-химическим свойствам: низкому коэффициенту термического расширения, усадке, теплопроводности, диэлектрическим свойствам, а также высокой белизне, – синтетический β-$CaSiO_3$ весьма перспективен, особенно в производстве фарфора, фаянса, стекла, различных пластмасс и т.д., а также как высокотемпературный заменитель асбеста и талька. Отметим, что до настоящего времени из всех методов получения синтетического β-$CaSiO_3$ практический интерес представляют высокотемпературный синтез из карбоната кальция ($CaCO_3$) или доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) и β-кварца – система $CaO–SiO_2$, а также гидротермальный способ из гидроксида кальция и кремнеземов разного типа – система $Ca(OH)_2–SiO_2–H_2O$. Однако все эти синтезы осуществляются с применением инициаторов или без них при высоких температурах (1100–1350 °C) или в автоклавных условиях, что связано с большими энергетическими затратами [1]. Тем не менее, исследования последних лет показали, что при гидротермальном синтезе использование в качестве SiO_2 осадочного кремнезема, выделенного из серпентинов, позволяет несколько понизить температуру превращения гидроси-

ликата кальция в β-$CaSiO_3$ (800–810 °C), что непосредственно связано с особенностями формирования силикатных слоев серпентинов. Серпентины принадлежат к группе филлосиликатов и их обобщенная формула $(Mg(Fe))_6[Si_4O_{10}](OH)_8$. Они являются вторичными минералами, силикатные слои которых возникли путем взаимодействия гидратированных орто- $[SiO_4]^{4-}$ и метасиликатных $[(SiO_3)^{2-}]_n$ анионов, перешедших в раствор из оливинов $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и пироксенов $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ соответственно, в условиях высокого давления, но при температурах ниже 500 °C. При термокислотной обработке серпентинитов с помощью нового подхода в маточный раствор переходят не только соединения магния и железа, а также заметные количества растворимых кремниевых кислот, а фрагменты силикатных слоев, отделенных из серпентинов, остаются в растворе в виде взвеси, которая легко отделяется от не прореагировавших примесей посредством декантации раствора [2]. Эти фрагменты представляют собой слоистый SiO_2, состоящий в основном из расположенных друг на друге двумерных силикатных слоев «тридимитовой» структуры, в которых содержатся возникшие в магме плутонические метасиликатные анионы с характерными для них прочными силоксановыми мостиками. Из слоистого SiO_2 и $Ca(OH)_2$, взятых в 5-ти различных мольных соотношениях $\upsilon(SiO_2)/\upsilon(CaO)$ вместе с дистиллированной водой путем смешивания мешалкой в течение 2 часов при температуре 80 °C в условиях нормального атмосферного давления синтезировались образцы пульпы, представляющие собой гидросиликаты кальция разного состава. Затем каждый из них после сушки подвергался сначала ДТА до температуры 1 000 °C, а потом рентгенофазовому анализу. На кривых ДТА, приведенных в ряде других работ, связанных с синтезом волластонита в гидротермальных условиях с использованием кремнеземов другого типа и $Ca(OH)_2$, в области температур 600–800 °C отсутствуют вообще какие-либо эффекты, а в одной из работ лишь наблюдается эндотермический эффект с минимумом 830 °C, обусловленный энергией, требуемой для формирования кристаллической решетки волластонита из обезвоженного ксонотлита [1]. В то время как в данном случае нагрев всех образцов синтезируемых гидросиликатов, не зависимо от их состава, в области температур 600–800 °C сопровождается явлениями, приводящими к эндотермическим эффектам, а после полной дегидратации, начиная с температуры 800–810 °C, фиксируется интенсивный экзотермический эффект, вызванный образованием β-$CaSiO_3$. Такое поведение можно объяснить несравнимо малой энергией, необходимой для формирования кристаллической решетки β-$CaSiO_3$ за счет легкого перехода готовых метасиликатных цепочек из пироксеновой формы в

волластонитовую и повсеместное формирование октаэдров CaO_6 благодаря перестановке катионов Ca^{2+}.

Список литературы

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И. Синтетические силикаты кальция.– М.: ИРИСБУК, 2011.– 232 с.
2. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. // Журн. прикл. химии. 2007.– Т.80.– №6.– С.1045–1047.

Получение магнезиальных материалов на основе природного сырья

И.В. Головнина
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Эрдман

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, irina-golovnina92@mail.ru

В связи с ростом числа магнезиальных растворов, обладающих хорошей пластичностью и формовкой смеси, широко распространено их применение в строительстве в качестве теплоизоляционных и огнеупорных материалов, искусственного мрамора, штукатурных смесей и т.д. [1].

Однако из-за малого количества месторождений и дорогостоящей транспортировки, применение магнезиальных веществ ограничено. Вследствие накопления в огромных количествах природных некондиционных магнийсодержащих отходов на горно-обогатительных комбинатах, предприятиях производства огнеупорных материалов и получения солей магния все острее стоит вопрос о загрязнении окружающей среды и осложнению экологической обстановки в целом.

В связи с этим создание водостойких композиционных магнезиальных материалов на основе природных и техногенных отходов, а также природных силикатов магния приобретает огромную актуальность в настоящее время. В настоящее время возможно получение композитных магнезиальных вяжущих с повышенной прочностью, водостойкостью и другими эксплуатационными характеристиками, в результате, целенаправленного управления процессами оксохлоридообразования и гидратации, формирования водостойких кристаллических структур твердения в системе $MgO–MgCl_2$–силикат магния [2]. Улучшению экологической обстановки в регионах РФ и получению качественных вяжущих способствует разработка составов и технологий водостойких композиционных магнезиальных вяжущих на основе силикатов магния.

Введение природных добавок в состав смешанных магнезиальных вяжущих, повышающих водостойкость магнезиальных веществ, представляет практический и научный интерес.

В данной работе рассмотрена возможность использования сырья на основе диопсида в производстве магнезиальных материалов для получения декоративно-отделочной плитки.

При выполнении работы в качестве вяжущего материала были исследованы – каустический магнезит, который был получен обжигом магнезита Онотского месторождения, и порошок магнезиальный каустический ПМК-87. Магнийсодержащий силикат – диопсид был использован в качестве добавки. Химический состав диопсида представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав диопсида

Содержание оксидов, мас. %								
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	FeO	K_2O+Na_2O	$\Delta m_{прк}$
56,47	1,17	0,04	0,29	22,83	17,08	0,35	0,52	1,25

Каустический магнезит (ПМК-87) смешивался в соотношениях от 50 до 70%. Образцы для испытаний изготавливались в виде кубиков размером 20×20×20 мм, которые твердели в условиях воздушно-влажной и воздушной средах в течение 28 суток.

Сроки схватывания образцов уменьшаются при введении диопсида; водопоглощение образцов не превышает 7%; коэффициент водостойкости от 1 до 1,2; предел прочности на сжатие повышается до 27,5 МПа; объемная масса составляет около 2 г/см^3.

Каустический магнезит обжигался при температурах 500, 600 и 700 °С и исследовалась активность ($m(Mg^+) = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ г). Время обжига и активность каустического магнезита представлены в таблице 2.

По анализу экспериментально-полученных данных можно судить, что ПМК-87 и каустический магнезит обожженный при 700 °С в течение 10 минут обладают наибольшей активностью.

Таблица 2. Содержание активного MgO в каустическом магнезите при различных температурах обжига

Без обжига	Температура обжига, °С								
	500			600			700		
	Время обжига, мин								
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
4,02	6,00	5,33	5,08	8,33	9,45	6,34	11,30	7,39	6,59

Анализ экспериментальных данных показал, что полученные материалы могут быть рекомендованы для производства магнезиальных вяжущих материалов на основе диопсида.

Список литературы

1. Смиренская В.Н. Химическая технология вяжущих материалов: учебное пособие.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.– 200 с.
2. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества.– Рига: 1971.– 332 с.

Электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока в растворах ацетата натрия

А.А. Гондарев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, my_world@sibmail.com

В настоящее время остро стоит проблема получения оксидов металлов с улучшенными свойствами: высокой чистотой, развитой удельной поверхностью. Применение этих оксидов охватывает большое количество отраслей производства таких как: производство катализаторов, стекла, керамики, лаков, красок и т.д. [2].

Существуют различные пути получения оксидов металлов. Электрохимический метод обладает наибольшими преимуществами, основными из которых являются: возможность получения очень чистых продуктов, а также формирование развитой поверхности [1, 3].

В данной работе была проведена серия экспериментов по определению скорости разрушения кадмиевых электродов в растворах с различной концентрацией ацетата натрия. С целью определения зависимости скорости разрушения кадмия под действием переменного тока от концентрации раствора электролита проводились эксперименты, в которых использовались растворы, содержащие от 3 до 20 % мас. ацетата натрия. Процесс осуществляли при плотностях тока 1, 1,5 и 2 А/см^2 и температуре 98 °С.

Скорость разрушения электродов рассчитывалась по формуле:

$$q = \frac{\Delta M}{S \times t}$$

где q *– скорость разрушения электродов, г/см^{2}ч;*
ΔM *– суммарная потеря массы электродов, г;*
S *– рабочая поверхность электродов, см^2;*

t – время электролиза, ч.

В таблице 1 отражены результаты, полученные в ходе эксперимента.

Таблица 1. Скорость разрушения кадмия при электролизе на переменном токе при различных концентрациях электролита

Концентрация CH_3COONa, мас. %	Скорость разрушения, г/см²		
	1 А/см²	1,5 А/см²	2 А/см²
3	0,045	0,175	0,2324
5	0,024	0,123	0,1744
10	0,0068	0,076	0,1256
15	0,0061	0,0381	0,0914
20	0,0012	0,0206	0,0263

Наиболее наглядно зависимость скорости разрушения кадмия от концентрации электролита можно наблюдать на графике (рис. 1), построенном исходя из данных таблицы.

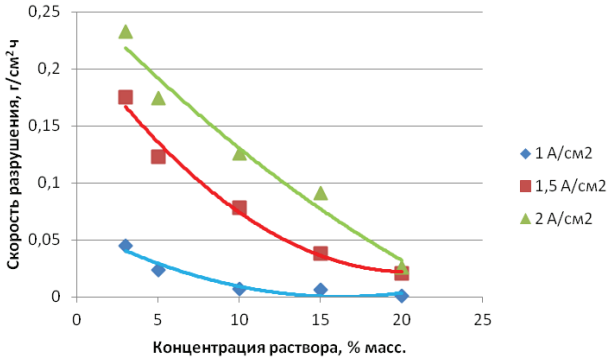


Рис. 1. Влияние концентрации ацетата натрия на скорость разрушения кадмиевых электродов

Из данной графической зависимости можно сделать вывод, что при увеличении концентрации электролита, скорость разрушения кадмия уменьшается. Так же с увеличением плотности тока увеличивается скорость разрушения электродов. Поэтому в ходе работы была установлена оптимальная концентрация соли ацетата натрия (3 %) и плотность тока (2 А/см²), при которой кадмиевые электроды разрушаются наиболее интенсивно.

Список литературы

1. Коновалов Д.В., Коробочкин В.В., Ханова Е.А. Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе // Известия ТПУ, 2003.– Т.306.– №5.– С.67–71.
2. Коробочкин В.В. Дисс. … докт. техн. наук. Томск: Томский политехнический университет, 2004.– 273 с.
3. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы, 2002.– Т.38.– №9.– С.1087–1090.

Активирование спекания керамических материалов системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 цинксодержащей добавкой

Е.В. Гришичева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, grishichevaev@mail.ru

Материалы системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 имеют широкое прикладное значение в современной технике благодаря уникальному сочетанию свойств, а именно: высокой механической прочности, твердости, износостойкости, огнеупорности, теплопроводности и химической стойкости, низкой диэлектрической проницаемости, высокой стойкости к ползучести, высокой температуры плавления [1].

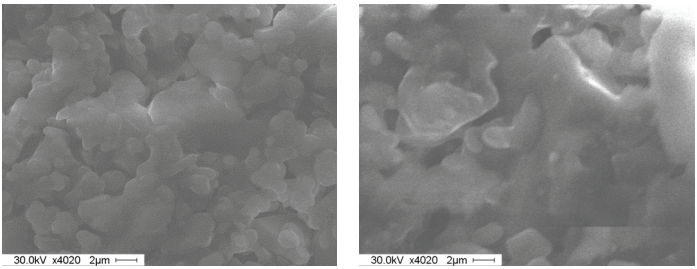
На основе оксида алюминия создано большое количество высококачественных керамических материалов. Прочностные параметры корундовых материалов в зависимости от вида добавок и методов изготовления изделий изменяются от 300 до 750 МПа. Применение обычного спекания алюмооксидной керамики позволяет получать керамические изделия прочностью на изгиб на уровне 300 МПа [2].

С целью повышения прочностных характеристик и снижения температуры спекания в работе исследовалось термическое поведение системы Al_2O_3–SiO_2–ZrO_2 при введении цинксодержащей добавки. Образцы готовились методом полусухого прессования, с использованием связки и пластификатора (*optopix* и *zusoplast*, соответственно). Обжиг образцов производился при температурах 1530 °C – 1580 °C. В качестве основных компонентов использовались молотый кальцинированный глинозем и муллит (состав 1); молотый хромистый электроплавленный корунд и муллит (состав 2). Помимо основных компонентов также использовался молотый диоксид циркония, производства Китай.

По данным энергодисперсионного анализа образцов после обжи-

га при 1530 °С, было установлено, что содержание цинка в составе, содержащем кальцинированный глинозем, превышает содержание цинка в составе на основе хромистого электроплавленного корунда на 0,18 % мас. Кроме того, наличие ионов цинка в керамическом материале может быть зафиксировано при измерении их люминесценции. Значение люминесценции образцов состава 1 в три раза превышает значение люминесценции образцов состава 2, что косвенно свидетельствует о большем содержании цинка на поверхности первого состава. Более развитая поверхность частиц кальцинированного оксида способствует удержанию испаряющегося при высокой температуре с поверхности керамики оксида цинка.

Определение конечных свойств спеченных образцов показало, что пористость образцов первого состава значительно меньше пористости образцов состава 2 (рис. 1). Для увеличения спекаемости образцов составов 1 и 2, температура обжига была увеличена на 50 °С.



а) б)

Рис. 1. Микрофотография образцов после обжига 1530 °С: а) состав 1, пористость 13,53 %; б) состав 2, пористость 21,94 %

Пористость образцов состава 1 была значительно снижена и составила 0,6 %, в то время как пористость образцов состава 2 имела значение порядка 13 %, что на 30 % меньше, чем при спекании аналогичного состава без добавок.

Таким образом, было установлено, что использование цинксодержащей добавки позволяет снизить температуру спекания системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 на 30 °С. По проведенным ранее экспериментам температура спекания системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 без использования модифицирующих добавок составляла 1 610 °С [3].

Список литературы

1. Wahsh M.M.S., Khattab R.M., Awaad M. // Materials and Design, 2012.– Т.40.– С.31–36.
2. Лукин Е.С. и др. // Новые огнеупоры, 2009.– №11.– С.29–34.
3. Гайдайчук Е.В., Петрова О.В. // Сборник материалов XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», 14–17 мая 2012.– г. Томск.– Т.1.– С.28–30.

Синтез катализатора на основе модифицированного нановолокнистого оксигидроксида алюминия

Е.Н. Грязнова
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Л.Н. Шиян

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, t_elena@mail2000.ru

Изучение функциональных свойства оксигидроксида алюминия, как показано в литературе, сводиться к исследованию его сорбционных свойств, хотя потенциал его применения в других областях достаточно высок. Расширить область применения данного материала можно за счет его модифицирования различными добавками, при этом материал приобретает новые контролируемые функциональные свойства. Полученные таким образом системы являются многокомпонентными и на сегодняшний день являются наиболее востребованными в таких областях, как медицина, электроника, триботехника, катализ. Известно, что катализаторы, в которых носителем является оксид алюминия, а активным компонентом оксиды переходных металлов (марганец, медь, цинк и т.д.), полученные либо пропиткой носителя, либо механохимическим способом, успешно используются в процессах конверсии природного газа. Целью настоящей работы является исследование каталитической активности нановолокнистого оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца на примере процесса конверсии метана.

Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [1, 2]. В качестве исходного материала использовали нанопорошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона [1]. Синтез и модифицирование нановолокон AlOOH проводили в водном растворе соли сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидроксида алюминия изложе-

на в работах [1, 2] и заключается в совместном протекании процессов роста нановолокон AlOOH и модифицирования. Для получения нановолокон AlOOH с различным содержанием ионов марганца концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной, равной 375 мг/л, а содержание ионов марганца (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л. По методике, приведенной в работах [1, 2], приготовлены образцы оксигидроксида алюминия с различной концентрацией ионов марганца (II), которые являются прекурсорами катализаторов для реакции полного окисления метана. В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа прекурсоров марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов обработки.

Таблица. Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов в зависимости от режимов обработки

№ образца	Содержание Mn в прекурсоре, %	Режим обработки	Фазовый состав
1	3,2	Свежеприготовленный	γ-AlOOH, Al
2	5,7		$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al
3	10,5		$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, Al
4	3,2	Обработан в токе воздуха при T = 850 °C	Al_2O_3 (ромбоэдр), Al_2O_3 (корунд), $MnAl_2O_4$
5	5,7		$MnAl_2O_4$, σ-Al_2O_3
6	10,5		Al_2O_3 (корунд), Mn_3O_4, Mn_2O_3
7	3,2	После эксплуатации при T = 800 °C	$MnAl_2O_4$, γ-Al_2O_3, σ-Al_2O_3
8	5,7		$MnAl_2O_4$, σ-Al_2O_3, Al
9	10,5		Al_2O_3 (корунд), Mn_3O_4
10	5,7*		Al, γ-Al_2O_3, Θ-Al_2O_3

** – прокален при 850 °C в токе реакционной смеси.*

В работе было установлено, что для повышения активности катализатора необходима предварительная термоактивация модифицированного оксогидроксида алюминия при температуре 850 °C в атмосфере воздуха во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов марганца (II). Предварительная термоактивация приводит к формированию шпинели (таблица) и снижению температуры полной конверсии метана до 650 °C. Наиболее перспективным прекурсором для создания высокотемпературного катализатора для реакции глубокого окисления метана является модифицированный оксигироксид алюминия с содержанием

ионов марганца (II) 5,7 % мас. по следующим причинам:

- полная конверсия метана происходит при 650 °С в сравнении с промышленным катализатором марки ИКТ-12-40, при использовании которого полная конверсия углеводородов наступает при 1000 °С;
- стабильность фазового состава при эксплуатации;
- возможность запуска и перевода в автотермический режим тепловых конвекторов при температурах прогрева каталитического слоя до 500–530 °С.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

Список литературы

1. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А. // Изв. Томского политех. ун-та, 2012.– Т.321.– Вып.3.– С.46–49.
2. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Яворовский Н.А. Коробочкин В.В. // Журнал прикладной химии, 2013.– Т.86.– Вып.3.– С.389–395.

Способ получения высокочистых аморфных диоксида кремния и углерода пиролизом рисовой шелухи

Данг Нян Тхонг
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Балмашнов

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, thongdragon.vn@hotmail.com

Рис – один из наиболее ценных пищевых продуктов в мире, он занимает второе место по площади посевов после пшеницы, а по валовым сборам даже превосходит её. Наиболее привычным продуктом остается шлифованный белый рис. Вместе с тем возрастает потребление риса-полуфабриката, который получают либо путем обработки риса паром под давлением, что способствует сохранению в нем значительного количества витаминов и минеральных веществ, либо рис предварительно слегка отваривают, а затем обезвоживают, чтобы свести к минимуму время его приготовления.

Известно несколько способов получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи, позволяющие получать конечный продукт различной степени чистоты. По этим способам получают высокочистый аморфный диоксид кремния, но также не получают аморфный углерод (сажу), а процесс сопровождается неконтролируемыми, нерегулируемыми выбросами дыма, кроме того нельзя выделить углерод в виде

сажи отдельно. Поэтому указанные выше способы получения диоксида кремния из рисовой шелухи нерациональны и экологически грязные, т.к. выделяется большое количество дыма при технологическом процессе предварительного сжигания (при 200−500 °С) вследствие того, что в шелухе содержится до 32 % углерода, который в процессе сжигания переходит в дым в виде сажи и соединений CO, CO_2, углеводородов.

Целью работы является получение аморфного диоксида кремния с чистотой 99−99,99 % и сажи с чистотой 98 % из рисовой шелухи, повышение экологической чистоты процесса, повышение рентабельности использования рисовой шелухи.

Сущность метода заключается в том, что рисовую шелуху подвергают кислотному травлению, промывке водой, сушке, предварительному сжиганию в закрытом реакторе с отсосом дыма и улавливанием аморфного углерода, размолу и окислительному сжиганию последовательно в токе воздуха и кислорода, причем предварительное сжигание ведут одновременно с размолом и перемешиванием, отсос дыма ведут через охлаждаемый лабиринтный фильтр и воду и/или цеолит, или другой адсорбент, окислительное сжигание ведут сначала в токе воздуха до исчезновения видимого процесса горения, а затем в токе кислорода в течение 20−60 мин при постоянном перемешивании. По изобретению получают аморфный диоксид кремния с чистотой 99−99,99 % и сажу с чистотой 98 %, при этом повышаются экологическая чистота процесса и рентабельность использования рисовой шелухи.

Описание изобретения: рассев рисовой шелухи, однократная промывка в холодной воде, выщелачивание в 0,01−0,1-нормальном растворе серной или соляной кислоты при температуре 80−90 °С в течение 3–4 часов при постоянном перемешивании, слив кислотного раствора, промывка в горячей воде (Т = 80−90 °С) в течение 1–2 часов, 4–6-кратная промывка в холодной воде, сушка в центрифуге и при 105−120 °С, предварительное сжигание при 350−400 °С в закрытом крышкой реакторе с перемешиванием и размолом обгоревшей шелухи, с отсосом дыма через охлаждаемый лабиринтный фильтр и воду, окислительное сжигание при 700−780 °С сначала в токе воздуха до исчезновения свечения пламени, а затем в токе кислорода в течение 40 минут при постоянном перемешивании.

Качество получаемых продуктов (диоксид кремния и сажи), а также состав дыма и газовых выбросов в атмосферу представлены в таблице. В газовых выбросах практически нет сажи, содержание газов CO, NO_2 значительно ниже, чем нормы $ПДК_{с.с.}$; чистота аморфного диоксида кремния 99,979, а сажи – 99,79 %.

Таким образом, техническим результатом описанной работы является получение из РШ аморфного ДК с чистотой до 99,99 % и удельной поверхностью до 400 м^2/г и одновременно получение сажи с чистотой 98 % из рисовой шелухи в непрерывном, безотходном, энергосберегающем и экологически чистом процессе с возможной одновременной утилизацией газообразных продуктов пиролиза и продуктов неполного сгорания шелухи.

Список литературы

1. Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Каган В.С., Федорищева Г.А. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи // Патент RU 2061656. C01B33/12.
2. Производство полуфабрикатов.– СПб., 2003.– 395 с.
3. Сапрыкина Л.В., Киселева Н.В. Состояние и перспективы термической переработки рисовой шелухи // Химия древесины, 1990.– №6.– С.3–7.
4. Смирнов В.С. Химический состав и потребительские свойства риса // Сборник научных трудов.– М., 1989.– Вып.3.

Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия

А.С. Долинина, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов,
С.Е. Пугачева, А.В. Скобелкина, И.В. Ботянова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asa87asa87@mail.com

Уникальной особенностью электрохимического синтеза на переменном токе является возможность получения двойных оксидных систем [1, 2].

Синтез медь-кадмиевой оксидной системы направлен на получение материалов, которые применяются в качестве активных масс химических источников тока и аккумуляторов, как компоненты полупроводниковых композитов и люминофоров, а в гомеопатической медицине в качестве противоопухолевых препаратов [3].

Для получения нанодисперсной смеси оксидов кадмия и меди нами был применен метод электрохимического синтеза на переменном токе промышленной частоты. Наиболее важной характеристикой процесса является скорость совместного окисления металлических кадмия и меди, которая изменяется в зависимости от параметров электролиза.

Установлено, что наибольшее влияние на скорость процесса образования фазовых оксидов металлов оказывают следующие факторы: состав и концентрация электролита, температура электролиза и плотность переменного тока [4].

Целью настоящей работы является исследование зависимостей скорости процесса совместного электрохимического окисления на переменном токе промышленной частоты металлических меди и кадмия от параметров электролиза: состава и концентрации электролитов, плотности тока и температуры электролиза.

Исследование кинетики совместного электрохимического окисления кадмия (марка Кд0) и меди (марка М1) с использованием переменного тока промышленной частоты проводили согласно методике, изложенной в работе [5], при температуре 100 °С и плотности тока от 1,0 до 3,0 А/см^2. В качестве электролитов были использованы соли хлоридов аммония (марка «чда») с концентрацией в растворе от 3 до 25 %мас. Выбранный интервал плотности тока обусловлен тем, что при плотности тока ниже 1,0 А/см^2 скорость процесса низкая и не представляет практического интереса; при плотности тока выше 3,0 А/см^2 происходит

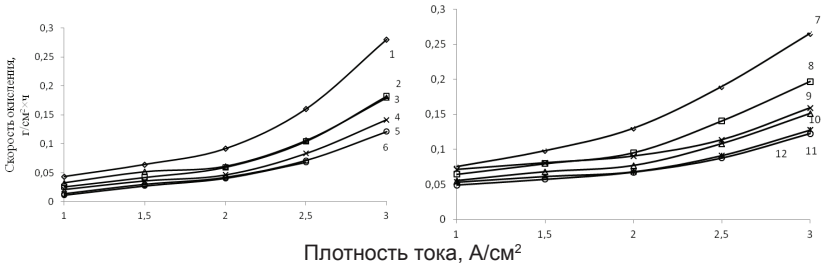


Рис. 1. Микрофотография образцов после обжига 1530 °С: а) состав 1, пористость 13,53 %; б) состав 2, пористость 21,94 %

интенсивный разогрев раствора и его выкипание, что приводит к нарушению стабильного режима работы установки.

Зависимости скорости окисления металлов от плотности тока при различных концентрациях NH_4Cl в растворе представлены на рис. 1.

Видно, что скорость окисления кадмия при электролизе под действием переменного тока возрастает в интервале плотности тока 1–3 А/см^2 в 3–4 раза при всех значениях концентраций NH_4Cl в растворе, а для меди в 6–8 раз при тех же условиях.

Список литературы

1. Lokhande B.J., Patil P.S., Uplane M.D. // Materials Chemistry and Physics, 2004.– T.84.– P.238−242.
2. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов.– Л.: Химия, 1980.– 206 с.
3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Горлушко Д.А., Балмашнов М.А. // Известия Томского политехнического университета, 2010.– Т.317.– №3.– С.13–16.
4. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. // Неорганические материалы, 2002.– Т.38.– №9.– С.1087–1090.
5. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005.– Т.71.– №6.– С.20–23.

Влияние железосодержащих добавок на процесс синтеза стеклогранулята для пеностеклокристаллических материалов

М.А. Душкина
Научный руководитель – д.т.н, профессор О.В. Казьмина

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dushkinama@tpu.ru

Проведенные ранее исследования [1] показали возможность получения пеностеклокристаллического материала (далее ПСКМ) из тонкодисперсных стекольных песков. Однако для интенсификации процессов силикато- и стеклообразования при использовании шихт на основе сырья высокой степени кристалличности целесообразно применять корректирующие добавки, понижающие температуру синтеза стеклофазы.

Цель работы – оценить влияние железосодержащих добавок на процессы синтеза стеклогранулята для пеностеклокристаллического материала на основе стекольных песков.

В настоящей работе выбраны три состава стеклогранулята (табл. 1), отвечающие требованиям, предъявляемым к составам, пригодным для получения низкотемпературного стеклогранулята.

Таблица 1. Оксидный состав стеклогранулята

Название состава	Содержание оксида, % мас.						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	TiO_2
без добавки	74,35	0,70	0,12	6,34	3,55	15,34	0,05
с Fe_2O_3	72,19	0,69	2,45	6,19	3,47	14,98	0,04
с рудой	72,74	0,69	1,26	6,24	3,49	15,60	0,04

Для получения стеклогранулята готовили шихты из песка, соды и доломита, в качестве железосодержащих добавок использовали железную руду Бакчарского месторождения и химический реактив Fe_2O_3 (ГОСТ 4173-77). Шихты подготавливали в планетарной мельнице и компактировали. Полученные брикеты подвергали термообработке при $T_{max} = 870$ °С с выдержкой 45 минут.

Исследование поведения шихт при нагревании (комплексный термический анализ, оценка температур размягчения шихт [2]) и анализ фазового состава позволили оценить их реакционную способность (табл. 2). Из экспериментальных данных видно, что реакционная способность шихт с железосодержащими добавками выше, чем бездобавочной.

Таблица 2. Характеристики реакционной способности шихт

Название состава	без добавки	с Fe_2O_3	с рудой
Общие потери массы при нагреве до 1000 °С, %	22,3	20,9	21,4
Степень завершенности реакций силикатообразования при 700, °С	56	62	59
Т размягчения шихт, °С	850	830	840
Количество стеклофазы, %	73	77	74

Стеклогранулят измельчали и готовили пенообразующие смеси, в качестве газообразователя использовали сажу в количестве 0,5 %. Гранулы пенообразующей смеси вспенивали в трубчатой печи при температуре 850 °С и выдержкой 15 минут. Свойства полученного материала представлены в таблице 3.

Таким образом, проведенные исследования показали, целесообразность введения железосодержащих добавок. Так введение 2 % железной руды и Fe_2O_3 способствует снижению температур образования жидкой фазы, более полному завершению реакций силикато- и стеклообразования при получении стеклогранулята, позволяя повысить долю стекло-

Таблица 3. Свойства ПСКМ

Название состава	Плотность, кг/м^3	Водопоглощение, %	Теплопроводность, Вт/м · К
без добавки	500	1,3	0,13
с Fe_2O_3	470	1,4	0,12
с рудой	430	1,4	0,11

фазы, что в результате улучшает теплофизические свойства готового ПСКМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ «Наука» № 1235.

Список литературы

1. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н. // Стекло и керамика, 2008.– №9.– С.28 – 30.
2. Казьмина О.В, Абияка А.Н, Верещагин В.И. Устройство для определения температуры размягчения и оценки вязкости материалов. Патент на полезную модель РФ. № 77443. 20.10.2008.

Флотационное обогащение модельной смеси кварцевый песок-пирит

А.М. Ежов
Научный руководитель – к.т.н., доцент, Ю.Б. Швалёв

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, erwachen74@mail.ru

Несмотря на перспективы использования самородной серы для получения серной кислоты, применение некоторых сульфидных минералов (пирита, пирротина) всё ещё необходимо в сернокислотном производстве. Флотация до сих пор является единственным методом, с помощью которого можно получить раздельные концентраты из комплексных сульфидных руд [1].

Объектом исследования работы стала модельная смесь из пиритного концентрата и кварцевого песка. Создание такой искусственной руды позволяет варьировать соотношение «полезный минерал – пустая порода» и устанавливать закономерности их рационального разделения.

Для проведения процесса флотации была применена механическая флотационная машина «189 ФЛ» с рабочим объёмом камеры 0,3 л. Модельная смесь приготовлялась из пирита с классом крупности –0,5 +0,315 (от 0,315 до 0,5 мм) и кварцевого песка с классом крупности –0,63 +0,5. Масса навески составляла 30 г, а соотношение «пирит-песок» 1:10 и 1:5 (т.е. 9,1 и 16,7 % пирита в навеске, соответственно). Прочие параметры процесса не менялись и указаны в табл. 1.

Навеска заданного состава загружалась в камеру машины и заливалась водопроводной водой, после чего подвергалась минутной аэрации и интенсивному перемешиванию (для создания взвеси). После этого к пульпе приливались флотореагенты: сначала собиратель (время перемешивания 2 мин), затем пенообразователь (время перемешивания также

Таблица 1. Параметры процесса флотации

Флотореагенты		Количество (значение)
Собиратель:	олеиновая кислота	0,4 мл
Пенообразователь:	керосин осветительный	5 мл
Объём воды		300 мл
Скорость подачи воздуха в пульпу		60 л/мин
pH пульпы		7
Плотность пульпы		1,1 г/см^3

Таблица 2. Результаты флотации

№ опыта	Содержание пирита в навеске, $C_п$, %	Выход концентрата, E, %
1	9,1	32,4
2	16,7	59,2

2 мин). После реагентной обработки производился съём минерализованной пены продолжительностью 4 мин. с последующим выпариванием жидкой фазы и сушкой концентрата до постоянной массы. Далее концентрат взвешивался на лабораторных весах и по его массе определялся выход пирита. Результаты флотационного процесса представлены в табл. 2.

По данным таблицы 2 можно проследить закономерность – чем больше пирита в навеске, тем полнее его извлечение, что объясняется, во-первых, большей вероятностью столкновения частиц минерала с воздушными пузырьками, и, во-вторых, меньшим влиянием частиц песка, мешающих подъёму гидрофобизированных минеральных зёрен.

По результатам второго эксперимента была построена кинетиче-

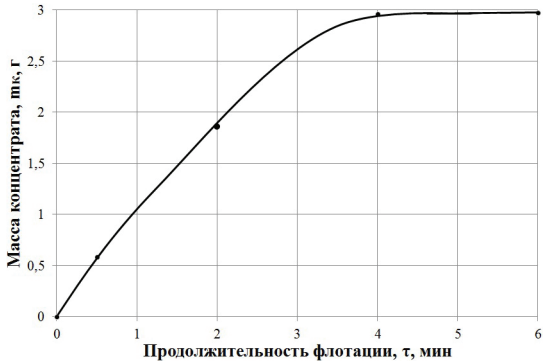


Рис. 1. Кинетическая кривая процесса флотации

ская кривая процесса флотации (рис. 1).

Как видно из рисунка, после четырёх минут от начала флотации изменение массы концентрата стремилося к нулю, что ограничивает целесообразность продолжения процесса. Средняя скорость флотации составила 0,74 г/мин.

В итоге стоит отметить, что эффективность флотации зависит от качества исходного сырья, кинетических особенностей процесса и многих других, не рассмотренных здесь факторов.

Список литературы

1. Барлей Р.В, Уилс Б.А. Технология минерального сырья на перепутье.– М.: Недра, 1992.– 272 с.

Получение пористой упрочненной алюмоциркониевой керамики для использования в медицине

К.С. Камышная
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksene4ka.01@mail.ru

С 1975 года известна биоинертность керамики на основе оксида алюминия [1]. К характеристикам этой керамики можно отнести высокую прочность и высокую устойчивость на истирание. Оксид циркония так же является биоматериалом, имеющим перспективное будущее потому, что имеет высокую механическую прочность и трещиностойкость [1, 2]. Для использования в медицине в настоящее время активно разрабатывается и керамика на основе смеси этих оксидов, такая керамика является перспективным материалом, так как обладает повышенными физическими, химическими и физико-химическими свойствами. Особое внимание уделяется получению материалов различной пористости [1, 2, 3 и др.]. При этом, как правило, игнорируется влияние малых количеств (до 0,5 %мас.) порообразующих добавок, при введении которых свойства материалов могут меняться неоднозначно.

Целью данного исследования было изучение влияния наноразмерных порошковых добавок на спекание и свойства тонкопористой алюмоциркониевой керамики. Для достижения поставленной цели исходная шихта готовилась из порошков оксида алюминия и циркония в массовом соотношении 70:30. В полученную шихту добавлялось порообразующее вещество (волокно или гранулы поливинилового спирта (ПВС))

и нанопорошок одного из оксидов для повышения прочности образцов. Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температуре 1550 °С и 1580 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. После обжига была определена усадка, плотность, пористость и водопоглощение образцов (методом гидростатического взвешивания с вакуумированием). Полученные результаты зависимости свойств материалов приведены на рисунках 1 и 2.

Из приведенных зависимостей следует, что при температуре 1550 °С волокно и ПВС увеличивают пористость образцов и играют роль порообразователя, но при увеличении температуры обжига до 1580 °С данные добавки при содержании не более 0,5 % мас. активизируют процесс

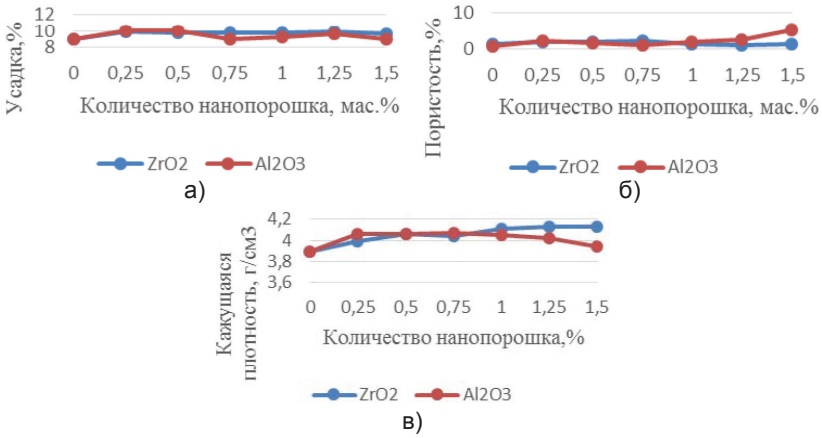


Рис. 1. Зависимость усадки, пористости и плотности образцов от количества нанопорошка с добавлением 0,1 % порообразующей добавки при температуре обжига 1580 °С

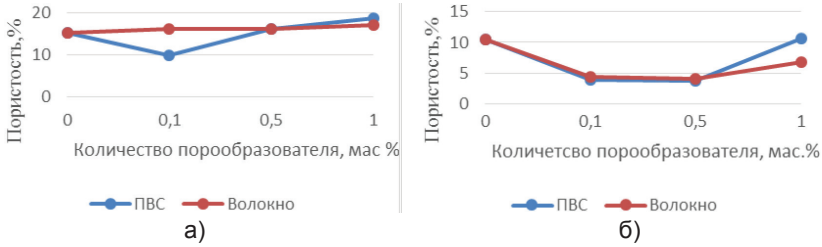


Рис. 2. Зависимость открытой пористости образцов от количества порообразователя а) при температуре обжига 1550 °С б) при температуре обжига 1580 °С

спекания и уменьшают пористость образцов. По полученным данным выявлено, что увеличение количества нанопорошка до 1,5 % ведет к увеличению пористости и снижению плотности образцов, при этом усадка образцов практически не меняется.

Список литературы

1. Dubok V.A. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000.– V.39.– N.7–8.– P.381–394.
2. Kannan S., Balamurugan A., Rajeswari S., Subbaiyan M. // Corrosion Reviews, 2002.– V.20.– P.342.
3. Дунязина Т.М. Клинический опыт применения ряда остеопластических материалов на современном пародонтологическом приеме // Институт стоматологии, 2000.– №2.– С.26–28.

Активация катализаторов $K_2O \cdot nFe_2O_3$ в реакции конверсии CO

А.Е. Киселев, А.А. Ильин, И.В. Поляков
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.С. Кудин

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7, оф. 8. fulleren@inbox.ru

Ведение

Изучение процесса формирования каталитически активной фазы в катализаторах $K_2O \cdot nFe_2O_3$ в настоящее время остро востребовано в связи с разработкой эффективной технологии активации и созданием оксидных катализаторов с высокими структурно-каталитическими характеристиками.

Теоретическая часть

Активация катализаторов $K_2O \cdot nFe_2O_3$ конверсии CO проводится газовой смесью $CO+H_2$. Сложность и многообразие процессов, протекающих до и после образования каталитически активной фазы Fe_3O_4 [1] существенно усложняет математическое описание реакций в целом, не говоря уже о кинетике непосредственно восстановления Fe_2O_3. В частности, процессы зародышеобразования и собственно восстановления зачастую неразличимы, что трудно учесть в соответствующей модели [2]. Альтернативой активации смесью $CO+H_2$ является активация Fe_2O_3 отжигом в вакууме как следствие термической диссоциации его

в области гетерогенного восстановления 1030–1200 К с образованием Fe_3O_4. К настоящему времени кинетика данного процесса не изучена. В связи с этим целью работы является изучение процесса восстановления и кинетики активации катализаторов $K_2O \cdot nFe_2O_3$ при отжиге в вакууме.

Методика эксперимента

Образцы катализаторов $K_2O \cdot nFe_2O_3$ приготовлены по схеме:

Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен после синтеза и активации на дифрактометре ДРОН-3М. Анализ продуктов испарения K_2O и кинетика реакции $Fe_2O_3 = Fe_3O_4 + O_2$ выполнены масс-спектрометрическим методом (МСА). Рассчитаны парциальные давления компонентов пара и скорость восстановления. Активация катализаторов для КА осуществлялась смесью $CO + H_2$ и термической диссоциацией Fe_2O_3 в вакууме при 1100 К. Каталитическая активность (КА) изучена в реакции конверсии CO на установке проточного типа в интервале температур 280–400 °С. Исходя из механизма реакции I-го порядка рассчитана константа скорости окисления CO.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА после синтеза прекурсор состоит из фазы моно- и/или гексаферрита калия и Fe_2O_3, после активации – из магнетита. В отличие от восстановления смесью $CO + H_2$ после термической диссоциации каталитически активная фаза наименее аморфна, т.е. дефектность решетки, искажающая структуру, минимальна.

Изменение сосуществующей с K_2O фазы ведет к изменению типа взаимодействия, а именно: в системе K_2O-Fe_2O_3 образуются ферриты калия, а после восстановления – твердый раствор K_2O-Fe_3O_4 (при соответствующих концентрациях K_2O). Поэтому в ходе МСА показано, что динамика изменения парциального давления калия p_K позволяет изучать кинетику активации. С течением времени при отжиге гексагональная решетка Fe_2O_3 обедняется кислородом, и к началу образования Fe_3O_4 формируется нестехиометрическая система $K_2O \cdot nFe_2O_3$-x, при этом образование зародышей Fe_3O_4, центром которого является структурный дефект решетки, происходит в любой точке кристалла. При некотором

значении x напряжения структуры превышают максимально возможную энергию гексагональной решетки и стимулируют переход к более устойчивому состоянию, а именно, к кубической решетке магнетита. В этом случае функция $p_K=f(t)$ и б$=f(t)$ (α – степень восстановления Fe_2O_3) находятся в корреляционном соотношении и описываются сигмоидными кривыми [2]. Выяснено, что скорость восстановления при отжиге в вакууме значительно превышает скорость активации газовой смесью.

Отмечено, что применение вакуумного отжига отражается и на работе катализатора. Эффективное удаление кислорода из анионной подрешетки магнетита приводит к формированию анион-дефицитной структуры Fe_3O_{4-y}. Огромное число вакансий и наличие атома К способствуют уменьшению энергии перехода свободного валентного электрона активного центра Fe^{2+} в каталитическом акте, снижая энергию активации реакции окисления СО и улучшая каталитические и структурные характеристики контактов (напр., площадь и морфологию поверхности, пористую структуру, и т.д.).

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-31545.

Список литературы

1. Костров В.В., Кириллов И.П. Формирование катализаторов в пусковой период.– Новосибирск: изд-во «Наука», 1982.– 224 с.
2. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций.– Москва: изд-во «МИР», 1972.– 554 с.

Разработка и исследование стеклокристаллических покрытий для стоматологии

В.В. Климова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, viktoriya_v.klimova@mail.ru

В стоматологической практике при зубопротезировании чаще всего применяют стеклокристаллические покрытия, изготовленные на основе полевошпатового стекла.

В данной работе для получения стеклокристаллического материала использовали материалы трехкомпонентной системы K_2O-Al_2O_3-SiO_2, в которой основной кристаллической фазой является лейцит $K[AlSi_2O_6]$. Лейцит придает стоматологической керамике необходимую формоустойчивость, механическую прочность и химическую устойчивость. При изготовлении зубного металлокерамического протеза стеклокри-

сталлические покрытия подвергаются многократному обжигу, что не должно влиять отрицательно на их физико-химические свойства [1], поэтому изменение состава покрытия требует изучения фазовых трансформаций его структуры при термообработке.

Для придания покрытиям цветового оттенка естественных зубов в состав исходных смесей на основе калиевого полевого шпата перед варкой стекла вводились добавки соединений d- и f-элементов в количестве до 4,5 % мас.. Смесь для приготовления фритты плавилась в корундовых тиглях в печи на воздухе до температуры T = 1200 °C и T = 1250 °C с выдержкой 1 час. После чего фритта гранулировалась в холодной воде, измельчалась и наносилась на металлическую подложку для дальнейшего обжига в стоматологической печи с поддержанием вакуума. Получение покрытий таким способом может сопровождаться кристаллизацией фритты «снизу», т.е. при повышении температуры. Такой режим кристаллизации (при нагревании по определенной программе) обеспечивает гибкое управление процессом зарождения и роста кристаллов [1, 2].

Вследствие закаливания в воде расплава образуется гомогенная стеклофаза [3]. Рентгенофазовый анализ стекол, в состав которых были введены в качестве окрашивающих добавок оксиды CeO_2 и Tb_4O_7, показал отсутствие новых кристаллических фаз, однако на ИК-спектрах образцов регистрируются полосы поглощения, ответственные за образование новых связей, возможно – новых соединений. Основной кристаллической фазой покрытий является лейцит, а рефлексы окрашивающих добавок в виду их малого количества практически не прослеживаются.

При последующем обжиге в вакууме ($T_{обж.} = 920$ °C) покрытий на металлической подложке начинается процесс кристаллизации лейцита. При увеличении количества обжигов при той же температуре до трех, абсолютная интенсивность ($I_{абс}$) максимального пика лейцита повышается

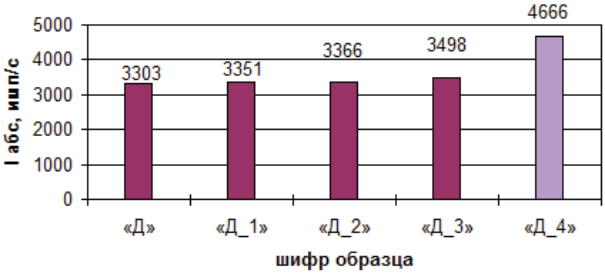


Рис. 1. Зависимость интенсивности рефлекса лейцита от количества циклов термообработки

незначительно, что свидетельствует о плавном увеличении количества кристаллической фазы. Постоянство кристаллических свойств покрытий в условиях многократной термообработки в среде воздух-вакуум благоприятно влияет и на его сцепление с металлом. Заметное укрупнение кристаллической фазы прослеживается только при четырехкратном обжиге, где интенсивность анализируемого рефлекса увеличивается в полтора раза (рис. 1).

Таким образом, введение в состав стеклокристаллического покрытия окрашивающих добавок редкоземельных элементов позволяет провести термообработку при нанесении многослойной композиции без существенного изменения его кристаллической структуры.

Список литературы

1. Шалухо Н.М., Кузьменков М.И., Бобкова Н.М., Сушкевич А.В. // Материалы III Международной научно-практической конференции «Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине». 7−9 октября 2013.– Томск: Изд-во ТПУ, 2013.– С.200–203.
2. Поюровская И.Я. Стоматологическое материаловедение.– М.: Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2007.– 192 с.
3. Силич Л.М. и др. Ситаллы-биоимплантаты // Стекло и керамика, 1992.– №4.– С.26–29.

Пути утилизации золы углей Кузбасса

Ю.И. Клюйкова, А.П. Полторанина
Научные руководители – к.т.н., доцент И.В. Фролова,
к.т.н., доцент В. В. Тихонов

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, klyuikowa.julia@yandex.ru

Добыча и потребление угля в России увеличивается с каждым годом. На тепловых электростанциях России, работающих на каменном угле, образуется до 40 млн.т. в год зольных отходов, а запасы, накопленные в золоотвалах, достигают 1,2–1,5 млрд.т. Используется только около 4%, из всего количества используемых зольных отходов 30% применяется для нейтрализации кислых почв (химический мелиорант), 0,2% – для производства химических удобрений, 0,02% – для извлечения редких и рассеянных элементов, а остальное используется для производства бетонов, кирпича, шлакоблоков, цемента и т.д. [3].

В последнее время в России экологическим аспектам развития техники и технологии стали уделять более пристальное внимание, в связи

с этим вновь актуальным стал комплексный подход в решении задач по утилизации различных отходов, в том числе зол и шлаков, которые обладают специфическими свойствами [3].

Спектр областей применения золы достаточно широк: производство строительных материалов (цемент, железобетон и т.д.); дорожное строительство (стабилизация мягких и заболоченных грунтов); производство вяжущего; экологические проекты (абсорбенты – разлившиеся по поверхности, а также скопившиеся на дне нефтепродуктов).

Объектом исследования в работе явилась зола Томской ГРЭС, работающей на углях Кузбасса. Пробы исследованной нами золы отобраны из отвала, непосредственно прилегающего к выводным трубам, через которые зола выносится водой в виде пульпы из котельных установок станции.

Химический состав исследуемого материала, определённый методом химического анализа, приведён в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав золы

Наименование	Содержание оксидов, %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	SO_3	п.п.п.
Зола ТЭЦ	62,49	20,80	3,96	1,81	3,30	0,17	0,23	7,24

Потери при прокаливании обусловлены наличием кокса и несгоревших частиц угля. Известно, что частицы несгоревшего угля в присутствии влаги легко окисляются, увеличиваясь при этом в объёме до 15 % и более [1]. Поэтому высокое содержание в золе потерь при прокаливании является нежелательным.

Физико-механические характеристики золы, определённые по стандартным методикам, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические характеристики золы

Наименование	Влажность, %	Удельная поверхность, $см^2/г$	Удельный вес, $г/см^3$
Зола углей Кузбасса	30,37	3560	3,44

Важной характеристикой дисперсных материалов является их гранулометрический состав. В данной работе гранулометрический состав определен методом ситового анализа. Результаты приведены на рис. 1.

Таким образом, в работе проведен обзор существующих способов утилизации золы ГРЭС, а также определены ее физико-механические

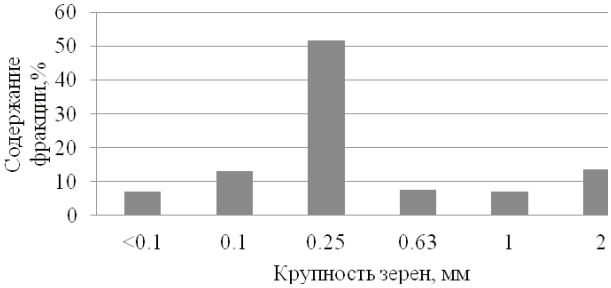


Рис. 1. Гранулометрический состав золы ГРЭС

характеристики. Результаты полученных данных показали, что исследуемая зола имеет высокую влажность и является мелкодисперсным материалом (содержание фракции < 1 мм составляет 81 %), что затрудняет её использование в качестве сырьевого материала для вышеперечисленных производств. Решение данной проблемы возможно путём введения золы в состав смеси в виде гранул, что является целью дальнейших исследований.

Список литературы

1. Волженский А.В., Иванова И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов.– М.: Стройиздат, 1984.– 216 с.
2. Крашенинникова Н.С., Эрдман С.В., Коробочкин В.В., Фролова И.В. Химическая технология неорганических веществ: Лабораторный практикум.– Томск: Изд-во ТПУ, 2004.– 172 с.
3. Интернет ресурс // http://www.sts54.ru/penobeton/zola_unosa.php.

Синтез и исследование возможности использования натрий-иттрий-силикатных/фосфатных стекол в качестве основы для химических источников тока

И.С. Ковязина[1]

Научные руководители – к.х.н., доцент С.Г. Власова[1], к.х.н. Г.В. Нечаев[2]

[1]Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20

Одной из важнейших задач современных технологий энергосбережения является выравнивание графиков нагрузки в электрических сетях. Для успешного решения этой проблемы необходимы эффективные

накопители электрической энергии. В настоящее время ряд стран (Япония, США, Корея) применяет электрохимические накопители энергии – батареи натрий-серных аккумуляторов высокой мощности (50 МВт и более). Что обусловлено высокой энергоемкостью, доступностью и дешевизной электродных материалов, легкостью переработки и регенерации. Ключевой проблемой в дальнейшем совершенствовании натриевых источников тока является подбор материала для сепаратора. И особый интерес вызывают стеклообразные и стеклокерамические твердые электролиты, поскольку стекло и стеклокерамика обладают такими технологическими преимуществами, как более высокая прочность, беспористость, легкость обработки, по сравнению с керамикой.

Нами изучена электропроводность натрий-иттрий-силикатного стекла состава 37,9 Na_2O – 6 Y_2O_3 – 56,1 SiO_2 (1), а также сходных составов с введением в качестве дополнительного стеклообразователя P_2O_5 в количестве 5 мольных %. Введение добавок P_2O_5 (либо Nb_2O_5) проводилось с целью снижения тугоплавкости, поскольку стекло базового состава (1) имеет высокую температуру варки (1550−1600 °С).

Электропроводность образцов измеряли методом электрохимического импеданса.

Известно, что электропроводность натриевых стекол довольно широкого спектра составов возрастает при увеличении содержания оксида натрия [2]. Однако в нашем случае при допировании фосфором содержание оксида натрия в стекле не изменялось, поэтому снижение электропроводности в случае фосфорсодержащего состава вызвано другими причинами. Можно предположить, что фосфатные группировки, встраиваясь в силикатную сетку стекла, увеличивают количество немости-

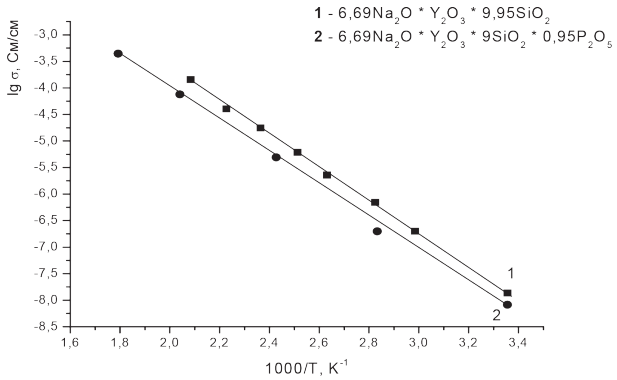


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности стекол исследованных составов

ковых ионов кислорода, которые связывают подвижные ионы Na^+, тем самым снижая концентрацию носителей тока, и, как следствие, электропроводность стекла.

Энергия активации проводимости достаточно велика и составляет как для чистого иттрий-силикатного стекла, так и для стекла с добавкой фосфора ~ 90 кДж/моль.

Подводя итог, можно сказать, что значения электропроводности исследованных нами натрий-иттрий-силикатных стекол (~ 10^{-3} См/см при 300 °C, 10^{-7} См/см при 25 °C) являются одними из наиболее высоких, полученных в настоящее время для стеклообразных натриевых проводников. Высокая электропроводность стекла исследованного состава наряду с достаточно высокой химической стойкостью к действию воздуха и воды позволяет рекомендовать его для изготовления ионообменных мембран и сепараторов электрохимических устройств, работающих при низких и повышенных температурах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-00341.

Список литературы

1. Nakayama S., Asahi T., Kiyono H., Aung Y.L.,Sakamoto M. // J. Europ. Cer. Soc. 2006.– Vol.26.– P.1605.
2. Hunter C.C., Ingram M.D. // Solid State Ionics, 1984.– Vol.14.– №1.– P.31.

Металлизация покрытия на цирконии и его сплавах, сформированного методом микроплазменного оксидирования

Т.А. Константинова
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Мамаев

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, konstantinova.ta9@gmail.com

В ходе работы были получены теплопроводные композиционные покрытия, состоящие из наноструктурного неметаллического неорганического покрытия (ННН-покрытия) различного состава и металлов. Металлокерамические покрытия получены путем электроосаждения в поры ННН-покрытия металлов различной природы.

Как известно, одной из главных тенденций современной космической и авиационной промышленности является повышение удельных показателей, увеличение ресурса и срока службы конструкций, изделий и систем. Необходима разработка новых методов и способов обработки

материалов, позволяющих создавать материалы с требуемыми характеристиками, изменяя состав и структуру поверхности, функциональные свойства сформированных модифицированных слоистых покрытий. В качестве такого метода избран метод микроплазменного оксидирования, позволяющий посредством высоковольтного импульсного воздействия на границу раздела деталь – раствор электролита создавать на обрабатываемой поверхности подобные покрытия [1, 2].

В процессе работы аппаратуры под нагрузкой при повышенных и высоких температурах, отдельные ее части могут выйти из строя, что приведет к прекращению работы всей системы в целом. Для отвода тепла и обеспечения выравнивания возникающего температурного поля нами была использована возможность введения в поры ННН-покрытия функциональных теплопроводных материалов, например меди, никеля, серебра. Квазиравномерные поры и возможность квазиравномерного заполнения пор металлическими материалами позволяют исключить накопление тепла.

В качестве материала основы исследован сплав циркония Э110; в качестве металла – медь.

Метод заключается в высоковольтном импульсном воздействии на образец из сплава циркония. Энергия локализуется на границе раздела образец – раствор электролита, при этом на обрабатываемой поверхности формируются наноструктурные неметаллические неорганические покрытия.

Формирование ННН-покрытия осуществлялось в силикатном электролите. Полученные покрытия преимущественно состоят из оксидов и силикатов циркония, а также из оксидов и силикатов компонентов сплава:

$$Zr + OH^- \rightarrow Zr(OH)_4 + 4\bar{e};$$
$$Zr + H_2O + Na_2SiO_3 \rightarrow ZrSiO_4 + NaOH + H_2\uparrow;$$
$$Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + H_2O.$$

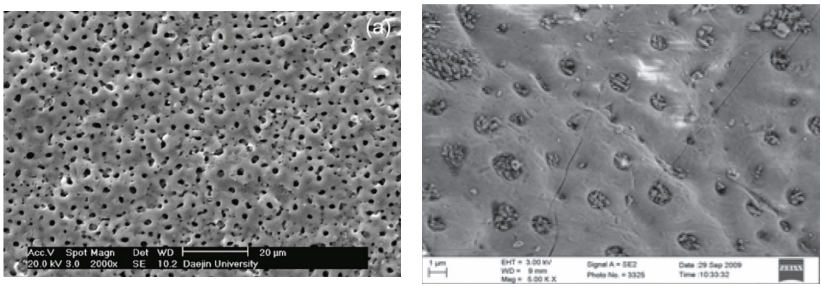
Меднение проводили электрохимическим методом в пирофосфатном электролите.

$$Cu(P_2O_7)_2^{6-} \leftrightarrow CuP_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-};$$
$$CuP_2O_7^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow Cu + P_2O_7^{4-}.$$

В результате на материал основы – сплав циркония Э110, нанесен слой ННН-покрытия с порами, которые заполнены металлом.

Обозначенное выше можно продемонстрировать рисунком 1.

Толщина наноструктурного покрытия регулируется временем на-



а) б)

Рис. 1. Микрофотографии поверхности образца сплава циркония Э110 на разных стадиях обработки

а) ННН-покрытие с квазиравномерно расположенными порами, б) ННН-покрытие с порами, в которые введен функциональный материал.

несения, а структура и пористость регулируется напряжением и длительностью импульса, природа наносимого материала регулируется составом электролита.

Выводы:

1. Сконструировано теплопроводное металлокерамическое покрытие для отведения тепла от конструкционных деталей аппаратов космического и авиационного применения.
2. Показано, что покрытия могут состоять из неорганического материала и металла различной природы – серебро, медь, никель.
3. Наличие металлического поверхностного слоя не исключает возможности нанесения на него дополнительных слоев, например, золота, неметаллических неорганических материалов.

Список литературы

1. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Емельянова Е.Ю., Дорофеева Т.И., Будницкая Ю.Ю. // Изв. вузов. Физика, 2011.– Т.54.– №10/2.– С.132–138.
2. Мамаев А.И., Мамаева В.А., Дорофеева Т.И., Бориков В.Н. Формирования наноструктурных неметаллических неорганических покрытий путем локализации высокоэнергетических потоков на границе раздела фаз: уч. пособие.– Томск: Изд-во ТомГУ, 2010.– 360 с.

Стеклообразные материалы функционального назначения на основе оксифторидных боратных систем

Г.Л. Кочарян, Т.В. Григорян, А.Б. Матевосян, Л.А. Гаспарян
Научный руководитель – д.т.н., заведующий лабораторией Н.Б. Князян

Институт общей и неорганической химии имени М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения,
0051, Республика Армения, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10; ionx@sci.am

В оксидных стеклах частичная замена кислорода на фтор, отличающийся низкой поляризуемостью, позволяет синтезировать легкоплавкие стекла с особым ходом изменения оптических и электрических свойств. К настоящему времени оксифторидные стекла на основе типичных стеклообразующих оксидов и фторидов широко используются в технике.

Для создания оптических систем, отличающихся отсутствием вторичного спектра и других аберрации весьма перспективны стекла с высоким показателем преломления, особым ходом и широким интервалом изменения коэффициента дисперсии, уменьшенной или увеличенной относительной частной дисперсией в коротковолновой части спектра. Стеклообразный B_2O_3 обладает уменьшенной относительной дисперсией в синей части спектра, которую он сохраняет и в стеклах сложного состава. Введение в B_2O_3 оксидов PbO, BaO, La_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2 и др. позволяет получать кроны и флинты, сочетающие в себе большой показатель преломления ($n_D \sim 1{,}65–1{,}88$) и высокий коэффициентом дисперсии ($\nu_D \sim 55–35$). При введении фторидов удается увеличить ν_D, а также получить особый ход относительных частных дисперсий. Для разработки стекол с высокими значениями относительных частных дисперсий в синей части спектра были исследованы диаграммы плавкости, области стеклообразования и свойства стекол систем PbB_2O_4-La_2O_3(Y_2O_3)-LiF. Оптические постоянные исследованных стекол отличаются широким интервалом изменения благодаря весьма выгодному соотношению приращений n_D и средней дисперсии при введении оксидов и LiF. На основе исследованных систем синтезированы сверхтяжелые кроны ($\nu_D \sim 38 \div 40$; $\nu_{g–F} \sim 0{,}58 \div 0{,}6$).

Для синтеза фотохромных стекол и установление зависимости между микроликвационной структурой и фотохромными свойствами исследована система LiF-Al_2O_3-B_2O_3. Выявлено, что стабильная ликвация, имеющая место в бинарной системе LiF-B_2O_3, проявляется также в высокофторидной части тройной системы. При содержании фторида менее ~50 мол.% стабильная ликвация переходит в метастабильную

форму, и область прозрачных стекол ограничивается образованием опалесцирующих стекол. Устранение метастабильной ликвации при высоком содержании в стекле Al_2O_3 связывается со способностью $Al(O,F)_4$ групп образовать с борокислородными группами $B(O,F)_4$ и $B(O,F)_3$ единый пространственный каркас. Установлено, что интенсивность фотохромного эффекта при постоянной концентрации AgCl (0,15 % мас.) и Cu_2O (0,02 % мас.) зависит от содержания Al_2O_3 в стекле, т.е. от микроструктуры стекла. Исследования влияния концентрации светочувствительных соединений и времени термообработки на величину фотохромного эффекта и размеры кристаллов позволил разработать прозрачный ситаллы с ТКЛР $30{,}0 \cdot 10^{-7}\,К^{-1}$, как термостойкие подложки и оболочки электронных приборов.

По сравнению с другими стеклами, содержащие элементы переменной валентности ванадатные стекла отличаются тем, что в состав сложного стекла можно ввести большое количество V_2O_5 ввиду относительно большой прочности одинарной связи V-O (380÷470 кДж). В ванадатных стеклах наряду с эффективным перекрыванием d-орбиталей атомов, может выполняться и условие переменной степени окисления ванадия. Выявлены возможности изоморфного замещения боратных $[BO_4]$, фосфатных $[PO_4]$ и ванадатных $[VO_4]$ структурных единиц, что позволило спрогнозировать получение новых стеклообразных полупроводников на основе систем BPO_4-V_2O_5-MeF_2 и B_2O_4-V_2O_5-MeF_2 (Me-Sr, Ba). Присутствие крупного катиона модификатора способствует образованию оксифторидных групп $B(O,F)_4$, $P(O,F)_4$, $V(O,F)_4$, предотвращающих кристаллизацию расплава. Определены поля первичной кристаллизации фторванадатов и закономерности направленной монофазной кристаллизации стекол. Получены ситаллы со сменой (превалирования) типа проводимости в интервале температур 550–600 К, полученных направленной монофазной кристаллизацией фторпированадатов $Me_2V_2O_3F_4$ щелочноземельных металлов. Определены температурно-временные условия формирования плотной стеклокристаллической структуры на основе фторпированадатной фазы с максимально низким содержанием стеклофазы. Разработаны стеклообразные полупроводники ($\sigma = 10^{-2}$–10^{-3} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$) и на их основе стеклокристаллические полупроводники с низкой температурой (500–600 К) смены (превалирования) типа проводимости с ионной на электронную, перспективных для создания материалов с нелинейными электрическими свойствами.

Пути утилизации керамзитовой пыли

И.В. Крупко
Научный руководитель – к.т.н, доцент И.В. Фролова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, just.ithil@gmail.com

Керамзитовая пыль – это побочный продукт, образующийся при обжиге керамзитового гравия во вращающихся печах [1]. Утилизация керамзитовой пыли представляет серьезную проблему. На крупных керамзитовых заводах ежесуточно может образовываться до 7–8 тонн пыли, что составляет 10 % от массы использованного сырья [3].

Керамзитовая пыль представляет большую ценность при производстве некоторых строительных материалов. Однако весьма целесообразным представляется использование керамзитовой пыли для производства материала, аналогичного керамзитовому гравию. Этого можно достичь её предварительным гранулированием.

Целью данной работы является выбор оптимального метода и условий гранулирования керамзитовой пыли.

Одной из важнейших характеристик дисперсных материалов является их гранулометрический состав. В данной работе гранулометрический состав определён методом ситового анализа, результаты которого представлены в таблице 2.

Кроме того, в работе определены некоторые физико-механические свойства пыли. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

В работе предложено гранулирование методом окатывания на тарельчатом грануляторе, позволяющем получать гранулы с более узким фракционным составом [2]. Гранулирование осуществляли на тарельчатом грануляторе лабораторного типа с диаметром тарели 40 см, угол наклона тарели составил около 47°, скорость вращения 36 об/мин.

В качестве связующего материала был выбран торфогель. Торфогель представляет собой концентрат в виде гомогенной суспензии темно-коричневого цвета. Торфогель позволяет формировать порошковые материалы в достаточно прочные гранулы.

Эксперименты по гранулированию проводились с различным содержанием связующего в исходной шихте.

Как видно из таблицы, наиболее стабильно проходит процесс гранулирования шихты с 45 % содержанием торфогеля. Прочность сухих гранул с 35 % содержанием торфогеля в шихте является недостаточной для использования материала в качестве аналога керамзитового гравия.

По гранулометрическому анализу выявлено, что наиболее объёмной является фракция размером гранул 10–15 мм. Прочность получен-

Таблица 1. Распределение частиц исследуемого материала по размерам

Размер фракции, мм	< 0,1	0,25–0,1	0,5–0,25	1–0,5	2–1	3–2	5–3	> 5
Содержание, %	9,9	7,5	13,9	24,6	13,4	8,8	7,6	14,3

Таблица 2. Физико-механические характеристики керамзитовой пыли

Наименование материала	Влажность W, %	Удельная поверхность S, см²/г	Насыпная плотность $Y_н$, г/см³	Истинная плотность α, г/см³
Керамзитовая пыль	1,6	4 372,4	1,2	5,3

Таблица 3. Характеристики шихты гранулирования

Содержание торфогеля в шихте, %	Время гранулирования, мин	Влажность гранул, %	Прочность влажных гранул, МПа	Прочность сухих гранул, МПа	Выход, %
35	15	34,56	0,67	1,0	74,3
45	15	31,8	1,3	3,51	94,2

ных гранул является достаточной для проведения дальнейших технологических операций.

Список литературы

1. Болдырев А.С., Золотов П.П., Люсов А.Н. и др. Технологии и способы производства керамзита // Строительные материалы: справочник.– М.: Стройиздат, 1989.– С.408–416.
2. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Основы техники гранулирования.– М.: Химия, 1991.– 240 с.
3. Сборник удельных показателей образования отходов производства и потребления.– М.: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1999.– 52 с.

Кислотно-основные свойства гидратированного ZrO_2, полученного золь-гель методом в присутствии крахмала

М.В. Лапшина, Май Тхюи До (Вьетнам)
Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов,
117198, Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6, imikhalenko@mail.ru

Золь-гель процесс – наиболее удобный способ получения высокодисперсных оксидов с заданными характеристиками. Введение функциональных добавок на начальной стадии золь-гель синтеза изменяет состояние прекурсоров нанокристаллитов (зародышей новой фазы), что позволяет регулировать их размер, форму и фазовую однородность, влияющих на свойства адсорбентов, катализаторов и керамики как технического, так и медицинского назначения.

Ранее исследовалась роль добавки поливинилпирролидона (ПВП) для характеристик дисперсности, пористости, морфологии наночастиц аморфного и кристаллического ZrO_2 [1, 2]. Настоящая работа является продолжением этих исследований в сотрудничестве с Институтом металлургии и материаловедения РАН. Для последующей стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 в состав реакционной смеси золь-гель процесса вводятся небольшие добавки иттрия и иттербия.

Цель работы – получить гидрогели и ксерогели оксида циркония в присутствии крахмала как структурообразующего компонента с контролем дисперсности в ходе золь-гель синтеза.

По реакции гидролиза $ZrOCl_2$ гидроксидом аммония в течение 2

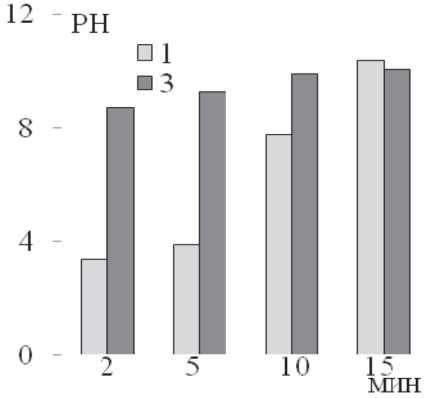


Рис. 1.

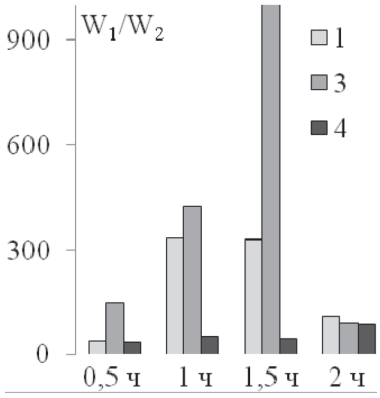


Рис. 2.

часов получали гидрогель $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при непрерывном перемешивании с измерением pH и контролем фракционного состава. Метод светорассеяния в седиментационном анализе был дополнен определением характеристической мутности высокодисперсной фракции суспензий. Полученный гель промывали водой, осушали этанолом и прогревали на воздухе при 180 °C в течение 1 ч.

Изменение pH происходит в первые 15 минут реакции, постоянное значение pH геля с крахмалом (К) устанавливается быстрее (рис. 1). Стационарный pH 10,2÷10,4 сохраняется и в присутствии К. Скорости оседания крупных (1) и мелких (2) частиц, из которых определяется отношение радиусов $W_1/W_2 = [R_1/R_2]^2$, приведены ниже.

Видно, что значение W_1 максимально для разного времени синтеза у системы с 0,075 % К, значит оптимальная добавка увеличивает степень агрегированности частиц геля. Отношение W_1/W_2 также наибольшее у образца 3 (рис. 2) с максимумом при 1,5 ч от начала синтеза. Отношение R_1/R_2 равно 33,3, что в 10 раз больше, чем у геля с ПВП, оптимальное содержание которого также 0,075 %. Введение добавок изменяет в пределах ±(10–30°) температуры превращений ксерогелей, которые для контрольного образца составляют $T_1^{эндо} = 127{,}5°$; $T_2^{экзо} = 285{,}7°$; $T_3^{экзо} = 497{,}1$ °C и связаны соответственно с удалением структурной воды, разложением остаточного хлорида аммония и переходом аморфного гидроксида циркония в кристаллический ZrO_2 (ДТА/ДСК/ДТГ). В присутствии ПВП размер частиц геля снижается с 15 до 5 нм и появляются микропоры диаметром 5 нм (БЭТ) [2].

Таблица 1. Изменение дисперсности $ZrO_2 \cdot nH_2O$ в ходе синтеза: скорости оседания частиц $W \times 10^{-3}$, мин.$^{-1}$ в начале (1) и в конце седиментационного опыта (2)

Время синтеза, часы \ № образца / Вес. % К		1	2	3	4
		0	0,05 %	0,075 %	0,1 %
0,5	1	26,5	51,5	78,5	15,8
	2	0,71	0,11	0,53	0,43
1	1	56,7	53,4	105,8	37,1
	2	0,17	0,11	0,25	0,70
1,5	1	75,6	76,0	111,0	47,0
	2	0,23	0,29	0,10	1,05
2	1	27,9	67,7	135,7	94,1
	2	0,25	0,97	1,49	1,06

Список литературы

1. Култыгина Т.В., Май До Тхюи. XIV Всероссийская научно-практическая конф. им. проф. Л.П. Кулёва. Томск, 13–16 мая 2013.
2. Михайлина Н.А., Май До, Михаленко И.И, Куцев С.В., Подзорова Л.И. V Всероссийская конф. по наноматериалам. Звенигород, 23–27 сентября 2013 г., сборник материалов www.nano.imetran.ru.

Интеркаляция лития в тонкие углеродные пленки

М.С. Лепихин, Н.С. Курмангалиев, И.А. Трусов, Р.М. Турганалы
Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией А.П. Курбатов

Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета им. аль-Фараби, 050012, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Толе Би 96а, makxvell@mail.ru

Используемые способы получения наноструктурных частиц в процессе изготовления электродов, в том числе и для ЛИТ, весьма обширны. Сформировались несколько подходов, основанных на коллоидной химии и механохимии. Наибольшее распространение получили золь-гель методы формирования нанокомпозитов, заключающиеся в «сборке» наноразмерных частиц из отдельных молекулярных и кластерных пучков (слоев) [1–4].

Для изучения использовали наноразмерные пленки графита на поверхности различных подложек, нанесенные механическим методом и электродуговым напылением. Таким образом, изучались свойства углеродных покрытий и влияние самой подложки на интеркаляцию лития.

В качестве подложек использовалась медная и никелевая фольга. Инертный никель и малоинертная медь, при внедрении в них ионов лития, еще и заметно различались по шероховатости поверхности.

Контроль качества нанесенных углеродных слоев производили методом электронной микроскопии, по результатам которой можно сделать вывод, что при механическом нанесении углеродный слой садится тем больше, чем больше развита поверхность металла, при этом поверхность их сглаживается, а углеродный слой сохранил исходную структуру.

При методе электродугового напыления углеродный слой наблюдается только на поверхности медной подложки, и полученный углеродный слой имеет предположительно аморфную структуру.

Контроль толщины углеродных слоев производился гравиметрическим методом. Расчетные толщины полученных углеродных слоев на меди и никеле составил, при механическом методе 800 и 4500 нм соот-

ветственно, при электродуговом 350 и 170 нм.

Далее проводилось электрохимическое исследование полученных образцов на предмет интеркаляции лития в гальваностатическом режиме при поляризации малыми токами (от 10 до 1000 мкА/см^2).

Поляризация малыми токами приближает процесс насыщения углеродного слоя литием к равновесным условиям, когда можно считать, что осаждаемый литий равномерно распределяется по всей глубине электрода. Тогда становится возможным концентрацию лития выразить через количество электричества, полученного электродом при катодном процессе.

В результате применения математических выводов нами была выведена следующая формула:

$$E = E_o^l + \frac{RT}{nF} \ln \tau. \qquad (1)$$

Данное уравнение показывает, что потенциал электрода прямо пропорционален логарифму времени поляризации.

На основании анализа данных гальваностатической поляризации можно сделать следующие выводы:

1. Существенный разнобой наклонов кривых, наблюдаемых при нанесении механическим методом объясняется тем, что слой графита очень неравномерен по толщине, что смазывает зависимость, нарушая принцип распределения лития по всей толщине равномерно.
2. В отличие от нанесенного механически углерода, напыленный слой представляется более равномерным и более тонким, что обеспечивает условия быстрого выравнивания концентрации лития по всей толщине и применимости уравнения (1).
3. Также видно, что наклоны аппроксимирующих прямых гипернернстеновские, что связано с протеканием наряду с основным электрохимическим процессом других побочных реакций, в том числе образование соединений лития с графитом. Формирование поверхностной пленки является в данном случае фактором, определяющим обратимость самой реакции интеркаляции.

Список литературы

1. Нгуен Мань Тыонг. Получение углеродных нанотрубок и композиционных пленок на их основе. Дис. … канд. техн. наук.– М., 2009.– 154 с.
2. Нгуен Чан Хунг. Модифицирование углеродных нанотрубок и нановолокон для получения керамических нанокомпозитов. Дис. … канд. техн. наук.– М.: 2009.– 168 с.

3. Топоров Г.Н., Семенов М.В., Елисеева Р.А., Хачатурьян Т.К., Татаренко В.А. Получение коллоидно-графитовых препаратов без стабилизирующих добавок // Коллоидный журнал, 1978.– №3.– С.575–577.
4. Смолин А.А. Разработка основ технологии и оборудования для электрохимического синтеза коллоидного графита. Автореф. дис. … канд. техн. наук.– Саратов, 2009.– 15 с.

Умягчение воды с применением микропузырьковой обработки и аммиачного раствора

Н.В. Маланова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, malanova.nat@yandex.ru

Несмотря на обилие открытых водоемов на территории Западной Сибири, для водоснабжения используют подземные воды, которые характеризуются повышенным содержанием солей жесткости. Соли жесткости образуют прочные карбонатные отложения на поверхностях энергетического, теплообменного и нефтяного оборудования, что создает серьезные препятствия при их эксплуатации, поэтому для использования таких подземных вод в технических целях необходимо применение водоподготовки с обязательной стадией умягчения воды. Современные методы снижения жесткости [1] имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью предварительной подготовки воды, большим расходом реагентов, утилизацией продуктов очистки. Перспективным способом повышения эффективности технологических процессов является увеличение степени дисперсности систем и удельной поверхности контакта фаз, что можно достичь получением микропузырьковых газожидкостных сред [2]. Исходя из этого, было предложено применение микропузырьковых сред в реагентных способах умягчения воды.

Целью данной работы является исследование влияния микропузырьковой газожидкостной среды на реагентное умягчение подземных вод.

В качестве объекта исследований была выбрана водопроводная вода г. Томска с общей жёсткостью, значение которой колеблется в пределах 5,60−5,80 °Ж. Для обработки воды применяли гидродинамический генератор, представляющий собой вертикальный аппарат с мембраной, имеющей соотношение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм. В воду, обработанную в гидродинамическом генераторе, вводили раствор гидроксида аммония с массовой долей 25 % мас. в

количестве 0,125−0,1 см^3 на 1 дм^3 воды, после чего происходило образование карбоната кальция из содержащегося в растворе гидрокарбоната кальция, полученную суспензию отфильтровывали.

Проведенные исследования показали, что применение микропузырьковой обработки повышает эффективность умягчения воды. В необработанной воде с температурой 40 °С и концентрацией аммиака 0,025 % мас. общая жесткость составляет 3,05 °Ж, в то время как в обработанной воде значение общей жесткости снижается до 1,60 °Ж уже при температуре 15 °С и концентрации аммиака 0,012 % мас.

Увеличение эффективности умягчения воды при использовании микропузырьковой обработки связано с удалением углекислого газа из воды [3], которое сопровождается образованием карбоната кальция по реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

Одновременно, со смещением углекислотного равновесия в процессе микропузырьковой обработки на поверхности образовавшихся пузырьков возникают центры кристаллизации карбоната кальция (первичное зародышеобразование), которые служат центрами дальнейшей кристаллизации в этой зоне. При введении гидроксида аммония в обработанный раствор происходит интенсивное формирование частиц карбоната кальция (вторичное зародышеобразование). Кроме того, вследствие создания гетерогенной системы вода-газ происходит увеличение дисперсности системы и повышение эффективности процесса умягчения воды с применением раствора гидроксида аммония. Существенным является тот факт, что в данном случае кристаллизация карбоната кальция происходит в объеме, а не на стенках сосуда. Равномерное распределение микропузырьков по объему камеры обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизациии на границе раздела фаз, что исключает инскрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования. Исходя из вышеописанного, микропузырьковую обработку воды рекомендуется использовать как предварительную стадию при реализации ряда химических методов умягчения технических вод для уменьшения экономических и энергетических затрат.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

Список литературы

1. Водоподготовка: Справочник / под ред. С.Е. Беликова.– М.: Аква-Терм, 2007.– 240 с.
2. Бошенятов Б.В. // Изв. вузов. Физика, 2005.– Т.48.– №11.– С.49–54.

3. Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В. // Известия ТПУ. Химия, 2014.– Т.324.– №3.– С.124–129.

Сорбционные и мембранные методы разделения коллоидных систем для очистки подземных вод

К.И. Мачехина
Научный руководитель – к.ф-м.н., доцент Л.Н. Шиян

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mauthksu@yandex.ru

В настоящее время проблема чистой питьевой воды с быстрым ростом водопотребления самая актуальная в мире и с каждым годом она становиться все более сложной в связи с загрязнением поверхностных водоемов.

Существуют различные технологии получения питьевой воды из подземных источников, выбор которых определяется химическим составом воды. Однако, на практике встречаются случаи, когда эффективность работы этих установок, снижается. Например, при обработке вод северных районов Томской области, ХМАО образуются устойчивые коллоидные растворы железа (III). Такие растворы содержат частицы, которые благодаря броуновскому движению находятся в воде во взвешенном состоянии, придавая ей повышенную цветность, что представляет сложность в процессе водоподготовки и значительно снижает производительность используемых установок [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование сорбционных и мембранных методов разделения коллоидных систем, содержащих соединения железа (III), органические вещества гумусового происхождения и соединения кремния.

В работе были использованы физико-химические методы анализа. Содержание органических веществ анализировали с помощью хроматографических методов по измерению общего органического углерода – ТОС (*Total Organic Carbon*). Содержание железа и кремния в растворе определяли с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP-OES фирмы Varian. Водородный показатель и удельную электропроводимость анализировали с использованием многофункционального аппарата WTW Miltiline P4.

Вследствие нестабильности подземных вод и сложности их химического состава все исследования проводили с помощью модельных растворов [3].

Изучен процесс адсорбции органических веществ на активированном угле. Получено значение сорбционной емкости активированного угля по отношению к органическим веществам, величина составляет 0,25 мг орг. вещ./мг акт. угля. Таким образом, можно сделать вывод, что органические вещества адсорбируются на активированном угле и могут быть удалены из модельного раствора с помощью процесса адсорбции.

Изучены процессы ультра и нано фильтрации на модельном растворе, который является схожим с подземной водой северных районов Томской области. При использовании мембраны NF90 практически полностью происходило удаление кремния, железа и органических веществ. Но поток пермеата данной мембраны немного меньше чем, например, у мембраны NF270.

Исследованы процессы ультра и нано фильтрации модельного раствора в присутствии фармацевтических препаратов (клофибриновая кислота, диклофенак, карбазепин). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что присутствие фармацевтических препаратов не влияет на изменение селективности мембран по отношению к железу, кремнию и органическим веществам, а также не приводит к снижению потока пермеата.

В заключении можно сделать вывод, что применение процессов адсорбции на активированном угле, ультра и нано фильтрации для очистки модельного раствора, эмитирующего подземную воду северных регионов Томской области, является целесообразным. Для выбора метода очистки, необходимо также учесть энергетические затраты, так как для процессов ультра и нано фильтрации они отличаются.

Работа выполнена по ГЗ «Наука» 7.1326.2014.

Список литературы

1. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А., Савельев Г.Г., Метревели Г., Делай М. // Известия ТПУ, 2010.– Т.316.– №3.– С.28–33.
2. Serikov L.V., Tropina E.A., Shiyan L.N., Frimmel F.H., Meterveli G., Delay M. // Journal for Soils and Sediments, 2009.– Vol.9.– №2.– P.103–110.
3. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. // Журнал прикладной химии, 2012.– Т.85.– №7.– С.1182−1185.

Получение сорбентов методом экструзии

С.Ю. Олчонова
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, synaruo@mail.ru

Снижение уровня загрязнения окружающей среды промышленными отходами и продуктам жизнедеятельности одна из важнейших проблем охраны окружающей среды.

Введение в производство вторичного сырья, а именно отходов производства, образующихся при очистке воды, является очень актуальным. В качестве отходов использовали тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета из осадка, образующейся при аэрации артезианской воды. Исследованиями было установлено, что осадок представляет собой аморфную форму оксигидрата железа $FeOOH \cdot nH_2O$, который можно использовать в качестве сорбента для восстановления сточных вод и отработанных минеральных масел. Использование осадка в порошкообразном виде достаточно проблематично, не смотря на то, что осадок обладает высокой сорбционной емкостью и удельной поверхностью. Поэтому желательно использовать сорбент в гранулированном виде размером порядка 2–5 мм.

Целью исследования является исследование возможности получения сорбента в виде гранул экуструзионным способом из осадков, образующихся на фильтрах станции обезжелезивания Томского водозабора и определение физико-механических свойств полученных гранул.

В лабораторных условиях формовка производилась путем продавливания пасты через фильеру с диаметром отверстий 3 мм. Образующиеся длинные цилиндрические черенки разрезаются вручную на гранулы размером 5–7 мм и высушиваются при комнатной температуре в течение определенного времени.

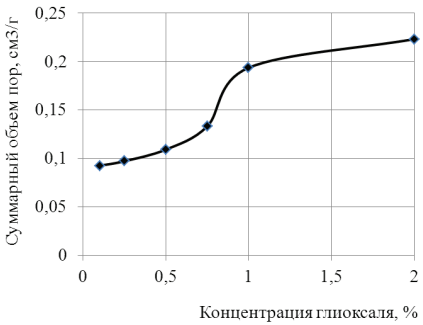


Рис. 1. Зависимость суммарного объема пор гранул от концентрации глиоксаля

В качестве связующей жидкости использовался глиоксаль и карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) концентрацией от 0,1 до 2 % мас. Верхний предел концентрации 2 % мас. обусловлен повышенной вязкостью раствора, который сложно дозировать

к осадку. Полученные гранулы сорбента исследовались на механическую прочность и суммарный объем пор по адсорбции паров бензола.

Как показали результаты суммарный объем пор гранул, сформованных с глиоксалем, повышается с увеличением концентрации связующей жидкости (рис. 1).

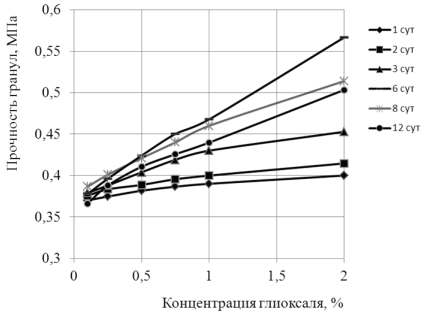


Рис. 2. Зависимость прочности гранул от концентрации глиоксаля и времени выдержки

Прочностные характеристики, представленные на рис. 2, показали, что при высушивании сорбента в течение 6 суток наблюдается увеличение прочности гранул с повышением концентрации глиоксали. Однако дальнейший процесс сушки приводит к понижению прочности сорбента. Это очевидно объясняется свойствами глиоксаля, который со временем кристаллизуется, что вызывает хрупкость гранул.

Подобран оптимальный режим формования с различными связующими жидкостями: карбоксиметилцеллюлозой и глиоксалем. Выбрано оптимальное соотношение твердой фазы и связующей жидкости Т:СЖ = 1:0,5–0,7.

Разработка состава и технологии получения высокотеплопроводной керамики на основе нитрида алюминия методом прессования из гранулята

К.Р. Омурбекова, А.В. Волкова
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.А. Дитц

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ditts@tpu.ru

Введение

Нитридная керамика является высокоперспективным материалом для применения в различных областях от производства машин и инструмента до микроэлектроники. Поэтому проблема получения высокотеплопроводной керамики на основе нитрида алюминия является актуальной и своевременной [1].

Керамика на основе нитрида алюминия (AlN) с высокой теплопроводностью предназначена для использования в электронике и электротехнике, в первую очередь, в качестве материала подложек мощных силовых и СВЧ полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов, тиристоров), микросхем, микросборок и многокристальных модулей, термомодулей и подложек мощных светодиодов, а также других компонентов и устройств, где требуются высокие диэлектрические характеристики, прочность и теплопроводность материала.

Экспериментальная часть

В работе были использованы порошки нитрида алюминия производства Германии, для снижения температуры спекания нитрида алюминия вводили порошок оксида иттрия, производства фирмы Германии. Для равномерного перемешивания спекающей добавки порошки смешивали по «мокрому» способу в среде органического растворителя (изопропиловый спирт), перемешивание вели в керамическом барабане в течение 12–24 часов.

Из смеси порошков (полидисперсной смеси) затем получали гранулят методом «разлома брикета». В таблице 1 показано содержание пластификатора в составе связки.

Таблица 1. Состав связки

Шифр гранулята	ДБФ, %	ПВБ, %	ИПС, %
B-97	–	100	100
B-95	–	100	100
A-97	50	50	100

Согласно схеме полидисперсный порошок дозировали, смешивали с раствором пластификатора, из полученной пластифицированной смеси прессовали брикет, который разламывали и фракционировали. Отбирали фракцию 0,08–0,315 мм. Для приготовления пластифицированной смеси добавляли пластификатор в виде раствора, варьируя содержание пластификатора в интервале от 3 до 5 %мас. в готовом грануляте.

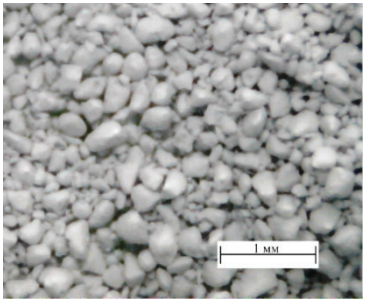


Рис. 1. Фотография гранулята

Готовую массу прессовали в виде дисков с $P_{уд}$ 2 тонн/см^2. Полу-

ченный брикет разламывали в ступке, просеивая через набор сит, отбирали целевую фракцию размером более 0,08 мм и менее 0,315 мм.

Выводы

1. Гранулят обладает лучшими технологическими свойствами, по сравнению с полидисперсным порошком, увеличилась сыпучесть, и насыпная плотность. Близость технологических параметров для всех составов, связано со способом получения гранулятов, который был одинаковым.
2. Гранулы получились прочные, по данным фотографий гранулы имеют обломочную форму, плотные, на поверхности крупных расположена мелкодисперсная фракция.
3. Полученный гранулят может быть использован для изготовления простых по форме изделий методом одноосного прессования.

Список литературы

1. Дитц А.А., Земницкая А.Ю., Ларина К.В., Борискин С.А. // Изв. вузов. Физика, 2012.– Т.55.– №5/2.– С.105–109.
2. Дитц А.А., Митина Н.А., Земницкая А.Ю., Пестрецова Н.Е., Ларина К.В. // Изв. вузов. Физика, 2012.– Т.55.– №5/2.– С.110–113.

Исследование возможности использования местного кварцсодержащего сырья для производства стеклянных изделий

А.М. Парамонова, Е.Р. Герасимова, И.И. Альбаева, А.В. Кучугуров, Е.Р. Черноскутова
Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Г. Власова

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, paramonova.aleks@mail.ru

Одной из важных проблем в современном стекольном производстве остается вопрос ресурсосбережения. Любая отрасль промышленности заинтересована в том, чтобы получить высококачественный продукт при минимальных затратах.

Использование в стекольном производстве местных сырьевых материалов позволит значительно снизить затраты на транспортировку материалов и, следовательно, снизить себестоимость сырья, если при этом сохранится качество конечного продукта. Перед студентами кафе-

дры «Технология стекла» была поставлена задача – в лабораторных условиях синтезировать образцы стекол и ответить на вопрос: возможно ли использование кварцевого песка месторождения Ленинградской области (п.г.т. Торковичи) для изготовления стеклянных изоляторов.

Таблица 1. Химический состав кварцевого песка (карьер Зачеренье-1), % мас.

	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба	5 проба
SiO_2	97,85	97,97	97,43	97,59	97,82
Al_2O_3	1,22	1,10	1,43	1,43	1,24
CaO	0,06	0,06	0,06	0,04	0,055
MgO	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
Na_2O	0,017	0,021	0,038	0,015	0,018
K_2O	0,034	0,023	0,06	0,041	0,044
Fe_2O_3	0,058	0,07	0,1	0,057	0,053

В производстве стеклоизделий в первую очередь внимание уделяется чистоте применяемого сырья, состав которого должен соответствовать ГОСТ. Учитывая, что допустимые отклонения по содержанию SiO_2 между партиями составляют 0,48 %, Al_2O_3 – 0,33 %, Fe_2O_3 – 0,047 %, данный песок можно отнести к маркам С-070-2, Б-100-1 и ниже (т.е. годен для производства стеклопрофилита, изоляторов, тарного стекла).

Для эксперимента были выбраны составы стекол: щелочное и малощелочное изоляторное.

Таблица 2.

№ п/п	Состав стекла	Содержание оксидов, % мас.									
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	SO_3	F
1	Щелочной	68	3	7,6	3,6	3,8	9,4	4	0,2	0,3	–
2	Малощелочной	63,5	15,5	12,5	4,5	–	2	–	–	–	2

Нами были синтезированы образцы химических составов №1 (с необогащенным кварцевым песком в шихте) и №2 (с обогащенным кварцевым песком).

Варка производилась в силитовой печи в корундовых тиглях при температурах 1450–1550 °С в течении 6 часов, отлив в металлические подогретые формы, затем отжиг в муфельной печи при температуре 550–560 °С. Полученные стекла обладали неплохими варочными свойствами (бесщелочной состав – более тугоплавкий), не имели включений. Образец №1 получился светопрозрачным с зеленым оттенком, что

связано с наличием оксидов железа в песке, образец №2 – светопрозрачный со слабо зеленоватым оттенком.

Для производства обогащенных кварцевых концентратов, используемых в стекольной промышленности, отбирают пески с исходным содержанием Fe_2O_3 в пределах 0,050–0,075 %. На первой стадии используют мокрые методы обогащения: промывку глинистых составляющих, оттирку, обесшламливание. В зависимости от исходного содержания Fe_2O_3, после мокрого обогащения получают концентраты, соответствующие маркам ВС-050 или ВС-030 по ГОСТ 22551-77 с содержанием оксидов железа менее 0,050 % и менее 0,030 %, соответственно.

Дообогащение песков, прошедших предварительно обогащение мокрыми способами и сушку, проводится методом сухой магнитной сепарации, что в зависимости от содержания Fe_2O_3 в песке, позволяет получать кварцевые концентраты марок ОВС-030, ОВС-025 и ОВС-020 с содержанием оксидов железа 0,030 %, 0,025 % и 0,020 %, соответственно.

Мы предлагаем использовать указанный кварцевый песок для изготовления тарного стекла, не требующего высокой степени чистоты исходных материалов. При условии дальнейшего обогащения песка методом магнитной сепарации и флотации (песок глинистый), можно рекомендовать получение из него сортового, светотехнического, листового, медицинского стекла, стеклофурнитуры и т.д.

Особенности спекания стеклокерамических материалов для электронной техники

Д.А. Пашков
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pashk@tpu.ru

В мировом производстве высокочастотных электронных приборов и электронных микросхем нашла широкое применение технология низкотемпературной совместно спекаемой керамики (LTCC – *low temperature co-fired ceramic*), которая обладает превосходными значениями диэлектрических, механических и тепловых свойств [1]. Температура спекания таких изделий лежит в диапазоне ниже 1000 °C, что делает доступным использование токопроводящих паст из легкоплавких металлов и внешних элементов металлизации [2].

В современной отечественной промышленности отсутствуют про-

изводства низкотемпературной керамики полного цикла. В связи с этим, целью данной работы является синтез стеклокерамического композита и исследование его пригодности для дальнейшего использования в LTCC-технологии.

Для исследования были выбраны два различных вида свинцовоборосиликатных стекол, состав которых указан в таблице 1. Выбор составов стекол был проведен на основании предварительных расчетов их свойств с использованием компьютерной программы «SciGlass».

Таблица 1. Массовое содержание компонентов в составе стекол СТ1 и СТ2

№	Компоненты шихты	Содержание, % мас.	
		СТ1	СТ2
1	SiO_2	2,84	31,21
2	H_3BO_3	27,23	30,14
3	PbO	69,93	38,65
4	**Итого**	**100,00**	**100,00**

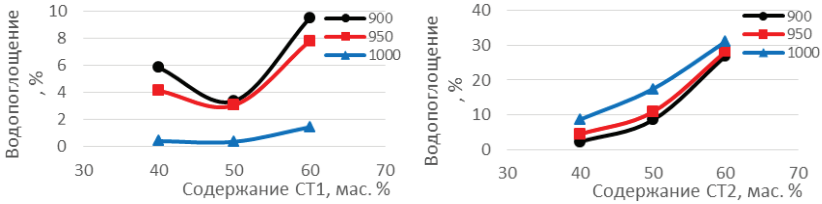
Стекла после сухого измельчения были смешаны с керамической составляющей – глиноземом α-Al_2O_3 с аналогичной дисперсностью. В результате были получены стеклокерамические композиции, состав которых отображен в таблице 2.

Таблица 2. Содержание компонентов в стеклокерамических композициях

Обозначение	К1.1.	К1.2.	К1.3.	К2.1.	К2.2.	К2.3.
СТ1 % мас.	40	50	60	–	–	–
СТ2 % мас.	–	–	–	40	50	60
Al_2O_3 % мас.	60	50	40	60	50	40

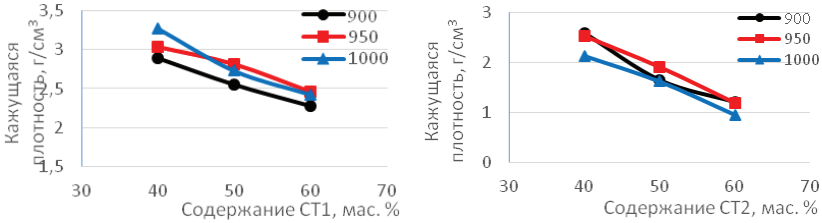
Образцы в виде цилиндров готовились методом одноосного прессования и обжигались при температурах 900, 950, 1000 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа. Полученные результаты зависимости водопоглощения и кажущейся плотности составов отражены на рисунках 1 и 2, соответственно.

В результате анализа полученных экспериментальных и расчетных данных выявлено, что при подобранных условиях наиболее пригодными для LTCC-керамики являются стеклокерамические композиты с содержанием 50 % компонента СТ1, обожженные при температуре 900 °С (повышение температуры до 950 °С незначительно улучшает характеристики изделий). Образцы, содержащие компонент СТ1 в количестве от



а) б)

Рис. 1. Зависимость водопоглощения образцов от количества стеклофазы при температурах обжига 900, 950, 1000 °С для стекла СТ1 (а) и стекла СТ2 (б)



а) б)

Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов от количества стеклофазы при температурах обжига 900, 950, 1000 °С стекла СТ1 (а) и стекла СТ2 (б)

50 до 60 %, и композиции с компонентом СТ2 следует обжигать при более низких температурах, так как результаты эксперимента свидетельствуют о пережоге и кристаллизации стекол в исследованных составах.

Список литературы

1. Кондратюк Р. // Передовые технологии, 2011.– №5.– С.14.
2. Чигиринский С. // Степень интеграции, 2010.– №3.– С.10.

Влияние введения дополнительного стеклообразователя SiO_2 на транспортные свойства стекла $LiPO_3$

С.В. Першина[1], Н.С. Саетова[2], А.А. Расковалов[1], С.Г. Власова[2], Н.Н. Баталов[1]

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией Н.Н. Баталов[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20,

[2]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620219, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, Svpershina_86@mail.ru

На сегодняшний день большой интерес представляют перезаряжаемые источники тока. Одним из слабых звеньев таких электрохимических систем остаётся электролитическая составляющая, т.к. применяемые на практике жидкие электролиты склонны к дендритообразованию, газовыделению, что приводит к выходу батареи из строя. Частично избежать данных процессов позволило бы создание твёрдого электролита.

Литий-проводящие стекла привлекательны как твердые электролиты, т.к. технологичны и имеют проводимость выше кристаллических своих аналогов, что объясняется наличием больших внутренних энергий в аморфном состоянии. Повышения проводимости стеклообразных материалов можно добиться за счёт варьирования концентраций модификаторов [1], а также за счёт введения нескольких стеклообразователей (стеклообразующий или анионный эффект) [2]. Обычно вводимый стеклообразователь по своим структурным единицам отличается от составных частей сетки основного стекла. Так, в работе [3] сообщается об увеличении проводимости при замещении фосфатных групп на боратные группы в системе Li_2O-B_2O_3-P_2O_5. Интересным остаётся исследование проводимости литий кремнийфосфатных стекол [4].

В данной работе исследованы две серии стекол:

1. (100-x)$LiPO_3$-xSiO_2 при x = 0,20, т.е. когда концентрация Li_2O и P_2O_5 неизменна;
2. 50Li_2O-50((1-x)P_2O_5-xSiO_2), при этом концентрация щелочных ионов остаётся постоянной, т.е. $Li_2O/(P_2O_5+SiO_2)=const$.

Для получения стекол использован метод отливки из расплава. Исходные компоненты Li_2CO_3 (ч.д.а.), $(NH_4)2HPO_4$ (ч.д.а.) и SiO_2 (ч.) с учетом стехиометрических коэффициентов 2-х вышеуказанных систем тщательно гомогенизировали и выдерживали при постепенном повышении температуры от 220 °C до 500 °C для удаления летучих компонентов. После чего реакционную смесь плавили в алундовых тиглях

при 1200 °C в течение 1,5–2,5 ч в зависимости от содержания SiO_2 и закаливали на предварительно подогретых металлических пластинах. Отжиг образцов проводили при 300 °C в течение 1 ч.

Структура стекол исследована с помощью РФА. На порошковых рентгенограммах видно гало аморфной фазы и отсутствие пиков кристаллических включений, т.е. можно сделать вывод о полном растворении SiO_2 в фосфатном расплаве.

Измерение проводимости для всех образцов на переменном токе осуществляли с помощью электрохимического импеданса в диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц в температурном диапазоне 25–300 °C. В качестве обратимых электродов на торцевую поверхность таблеток напыляли

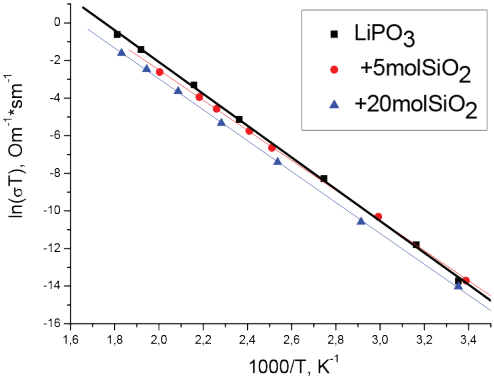


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости для стекол состава $LiPO_3$-$xSiO_2$

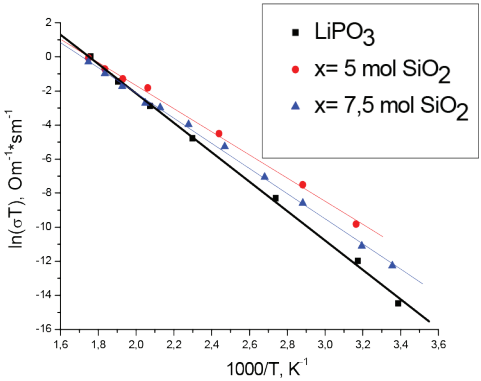


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости для стекол состава $50Li_2O$-$50((1-x)P_2O_5$-$xSiO_2)$

металлический Ni. В системе 1 (рис. 1) наблюдается снижение проводимости базового стекла. Однако, замещение фосфатных групп на силикатные в структуре стекла (рис. 2) благоприятно сказывается на электропроводности особенно при температурах ниже 200 °С, что вероятнее всего связано с нахождением кремния как в четверной, так и шестерной координациях. Таким образом, сетка стекла расширяется, что способствует быстрому переносу ионов лития.

Список литературы

1. Tho Thieu Duc. // Solid State Electrochem. 2010.– Vol.14.– P.1781−1786.
2. A. Mogus-Milankovic. // J. Power Sources. 2013.– Vol.242.– P.91−98.
3. Kang Ill Cho. // Electrochimica Acta. 2006.– Vol.52.– P.1576−1581.
4. K. Handa // Physica Scripta. 2005.– Vol.115.– P.314−315.

Шликеры для изготовления высокопористой ячеистой биокерамики

Е.С. Полутина, Н.С. Петрейкина
Научный руководитель – д.х.н., профессор, директор, заведующий кафедрой А.В. Беляков

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл., д. 9, katrinpolly@gmail.com

Строительная и тонкая керамика, огнеупоры, техническая керамика – вот далеко не полный перечень востребованности керамики. Но есть и еще одна сфера ее применения – медицина. Каждый из нас наверняка слышал об использовании этого удивительного материала в стоматологии, челюстно-лицевой хирургии, ортопедии, тем не менее, лишь немногие знают, что чужеродный предмет в человеческом организме может стать для него «родным».

В настоящее время ведется интенсивная разработка новых композиционных материалов на основе гидроксиапатита (ГАП) с улучшенными механическими характеристиками. Для повышения биоактивности ГАП разбавляют более растворимыми фосфатами кальция, например трехзамещенным фосфатом кальция, или же изготавливают пористую керамику на основе ГАП [1].

Принцип получения пористых керамических материалов основан на формировании требуемой структуры с морфологией, соответствующей реализуемому процессу.

Сейчас наиболее распространены следующие способы получения пористой керамики [2]:

- использование монофракционных составов исходных сырьевых материалов;
- метод вспенивания;
- метод выгорающих добавок;
- метод химического порообразования.

Цель настоящей работы – разработать состав шликера на основе ГАП и кальций-фосфатного связующего для изготовления высокопористой ячеистой биокерамики.

Для достижения поставленной в работе цели решали следующие задачи:

- приготовить образцы шликера методом последовательного затворения;
- изучить зависимость реологических свойств от содержания твердой фазы;
- оценить пропитываемость ячеистой матрицы из пенополиуретана (ППУ) шликером.

Методы и материалы. Биоактивную композицию готовили путем смешения порошка ГАП и предварительно подготовленного связующего на основе фосфорной кислоты и карбоната кальция. Шликер готовили путем затворения полученной шихты 5 %-ным водным раствором поливинилового спирта. Вязкость шликеров при различной относительной влажности определяли на вибровискозиметре непосредственно после приготовления шликера и через сутки после приготовления. Образцы матрицы из ППУ предварительно промывали, полностью погружая в легколетучий растворитель (этанол) и выдерживали в течение 1 ч, в воде образцы кипятили в течение того же времени. Затем образцы высушивали в воздушной среде в течение 24 ч. Пропитываемость матрицы из ППУ оценивали по величине привеса массы образцов после пропитки в воздушно-сухом состоянии, а также визуально при помощи оптического микроскопа. Пропитку матрицы осуществляли при атмосферном давления методом окунания.

Результаты и обсуждение. Шликеры с высоким содержанием твердой фазы демонстрируют выраженное дилатантое поведение, их вязкость с течением времени увеличивается примерно на 30 %. Системы с малым содержанием твердой фазы не склонны к загустеванию, но оказались седиментационно неустойчивы. Таким образом, в качестве рабочего выбрали шликер с относительной влажностью порядка 60 %.

После высушивания пропитанные образцы взвешивали на лабораторных весах с точностью до 0,01 г с целью оценить пропитываемость матриц, подготовленных в различных средах. Масса образцов из ППУ

после кипячения в воде в среднем увеличилась в 12,5, после промывки этанолом – в 15 раз.

В обоих случаях (вода и этанол) полиуретановая губка пропитана неравномерно. Основная часть шликера находится в объеме матрицы, практически «залечивая» ячейки. В результате обжига таких образцов ячеистая структура формироваться не будет, поэтому в качестве направления дальнейшей работы следует рассмотреть не только оптимизацию реологических свойств, но и подбор пластифкатора.

Список литературы

1. Путляев В.В. Современные керамические материалы // Соросовский обозреватель, 2004.– Т.8.– №1.– С.44–53.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция.– М.: Наука, 2005.– 204 с.

Термодинамические свойства катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$

И.В. Поляков, А.Е. Киселев, А.А. Ильин
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7, каб. 142, fulleren@inbox.ru

Введение

В настоящее время не существует универсальной теории катализа, которая позволяет с требуемой точностью спрогнозировать активность катализаторов в соответствующей группе реакций. Накопление и анализ информации о различных свойствах твердых тел позволит успешно решить задачу подбора катализатора a priory.

Теоретическая часть

Проблема предвидения каталитического действия встречает огромные трудности, которые принципиально не разрешены до сих пор. Большое количество работ посвящено поиску корреляций между каталитической активностью и свойствами твердого тела (работой выхода электрона [1], структура поверхности, и т.д.). Однако вовсе не рассмотрены термохимические свойства катализатора, как прекурсора, так и активированного контакта. Поскольку активный центр катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ представляет собой комплекс атомов Fe^{2+} и К на поверхности [2, 3], то, очевидно, степень вовлеченности атома К в каталити-

ческий акт будет определяться энергией взаимодействия молекул промотора и решетки каталитически активной фазы Fe_3O_4. Поэтому цель данной работы: изучение термодинамических свойств катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ и установление корреляционных соотношений с его каталитическими свойствами.

Методика эксперимента

Образцы катализаторов синтезированы по керамической технологии и с применением механохимической активации (МХА) из смеси K_2CO_3 и Fe_2O_3 с соотношением $K_2O : Fe_2O_3 = 1$, 3, 6, 9 мольных долей с последующим отжигом в атмосфере при 500, 700 и 900 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен после синтеза и активации на дифрактометре ДРОН–3М. Анализ продуктов испарения промотора с прекурсора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ и активированного катализатора $K_2O \cdot mFe_3O_4$ выполнены масс-спектрометрическим методом (МСА). Рассчитаны энтальпии испарения $\Delta H°(T)$ промотора K_2O в форме К и K_2O. Каталитическая активность (КА) изучена в реакции конверсии СО на установке проточного типа в интервале температур 280–400 °С. Исходя из механизма реакции I-го порядка рассчитаны константа скорости окисления СО k и энергия активации реакции $E_{акт}$.

Результаты и их обсуждение

По данным РФА образцы, приготовленные с применением МХА, состоят из моно- и/или гекса-ферритов калия с соответствующей долей остатка Fe_2O_3, степень ферритизации достигает 100 %. Степень ферритизации K_2O при классическом отжиге меньше.

По данным МСА испарение K_2O со свеже синтезированных образцов описывается уравнением реакции: $K_2O \cdot nFe_2O_3 = nFe_2O_3 + K_2O_{(Г)}$. Здесь очевидно, что энтальпия испарения K_2O характеризует прочность ферритных комплексов [4], структура и состав поверхности радикально отличается от морфологии поверхности активированного контакта $K_2O \cdot mFe_3O_4$. В соответствии с этим каталитические свойства в данном случае несопоставимы с энтальпией испарения K_2O.

По данным РФА активированные катализаторы состоят из активной фазы Fe_3O_4. МСА продуктов испарения показал, что испарение промотора описывается уравнением реакции: $K_2O \cdot mFe_3O_4 = mFe_3O_4 + 2K_{(Г)} + O_{(Г)}$. В данном случае энтальпия испарения K_2O находится в сложном соотношении с константой скорости (см. рис.). При концентрациях K_2O выше 8 % мас. увеличение энтальпии испарения соответствует уменьшению константы скорости, однако при меньшем содержании K_2O дан-

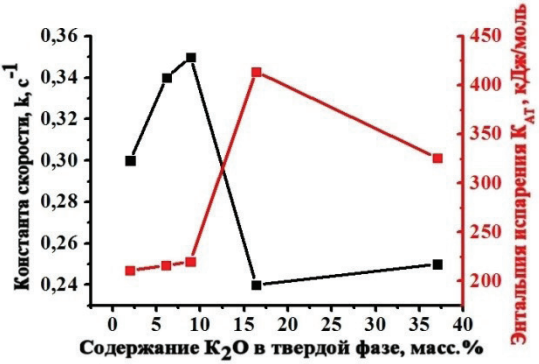


Рис.

ное соотношение нарушается. Поскольку атом К является частью активного центра, то энтальпия испарения косвенно характеризует энергию взаимодействия K^+ и Fe^{2+} внутри каталитически активного центра посредством атомов кислорода. Таким образом, наиболее слабая связь К с атомом О позволяет интенсивнее воздействовать на валентный электрон расположенного рядом каталитического центра Fe^{2+}, что соответствующим образом понижает энергию активации. В качестве проверки адекватности корреляции выбран образец с содержанием K_2O 2 % мас. (см. рис.): дальнейшее уменьшение энтальпии испарения соответствует уменьшению *k*.

Список литературы

1. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках.– Москва: ФИЗМАТЛИТ, 1960.– 188 с.
2. Lee E.H., Holmes L.H. // J. Phys. Chem. 1963.– Vol.67.– №4.– P.947–949.
3. Vijh A.K. // J. Phys.-Chim. 1975.– Vol.72.– №1.– P.5–8.
4. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2014.– Т.57.– №2.– С.71–84.

Исследование технологии получения фосфорсодержащего биоудобрения

Э.Н. Рамазанова, Э.Б. Козыбакова, М.М. Исахова
Научный руководитель – д.т.н., профессор С. Усманов

АО «Институт химических наук имени. А.Б. Бектурова», 050010, Республика Казахстан, г. Алматы, icn_rk@mail.ru

В развитии производства минеральных удобрений приоритетным направлением является улучшение структуры и качества готового продукта, а также организация выпуска новых форм удобрений [1].

Применение ресурсосберегающих, малоотходных технологий в настоящее время становится необходимым, причем большое внимание уделяется исследованиям, связанным с разработкой технологий, ориентированных на получение нескольких конечных продуктов с вовлечением в сферу производства местных сырьевых ресурсов [2].

В связи с этим актуальным является создание энергоресурсосберегающей технологии глубокой переработки низкосортного фосфатного сырья с использованием энергии биопрепаратов и фосформобилизующих бактерий (ФМБ).

В данной работе проведены исследования технологии получения новых форм фосфорсодержащих биоудобрений на основе фосфоритов Каратау, биопрепарата №1 (Б-1) и ФМБ, произведены компоновка оборудования и монтаж узла подготовки и получения фосфорсодержащего биоудобрения (рисунок 1).

По данной схеме готовый продукт получают следующим образом, в шнековый смеситель-гранулятор 2 из бункера 1 поступает рассчитан-

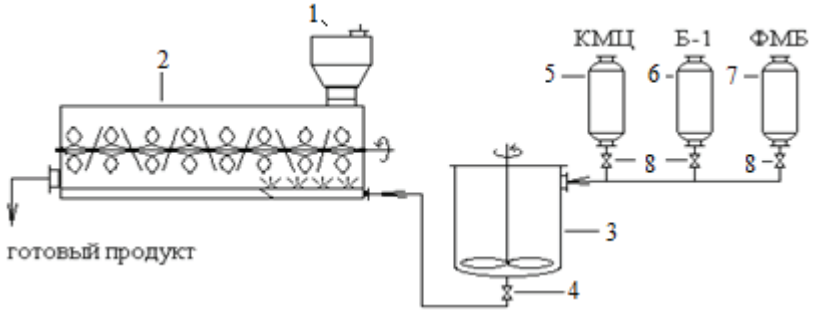


Рис. 1. Схема узла подготовки и получения малотоннажного производства фосфорсодержащего биоудобрения:

1 – бункер; 2 – шнековый смеситель-гранулятор; 3 – емкость; 4 – вентиль; 5, 6, 7 – напорные баки, 8 – вентиль.

ное количество гранулированной смеси фосфоритной муки и аммиачной селитры, где на их поверхность распыляется комплексный раствор, поступающего из емкости 3. Комплексный раствор, получают путем смешивания растворов КМЦ, биопрепарата №1(Б-1) и ФМБ, подаваемых из напорных баков 5, 6, 7.

Исследованы основные технологические параметры получения фосфорсодержащих удобрений на малотоннажной установке. Изучено влияние концентрации связывающего агента – аммиачной селитры 60–85 %, массовое отношение ФМ : АС равной от 95:5 до 80:20 и времени пребывания реагентов 10–30 мин на производительность установки – на выход товарной продукции и на прочность гранул. Исследованы гигроскопические характеристики, товарные свойства и степень выживаемости ФМБ в зависимости от влагосодержания удобрения и количества прилипателя.

Таким образом на основании проведенных исследований оптимальными параметрами технологического процесса получения фосфорсодержащего биоудобрения являются: концентрация аммиачной селитры 80 %, массовое отношение ФМ : АС = 85:15, время пребывания реагентов 20 мин, что обеспечивает производительность 75 кг/ч, влажность продукции 2,77 % мас., выход гранул размером 1−4 мм 92 %, прочность гранул 3 кг/гранула, диаметр сводообразующего отверстия 10 мм, просеваемость по Мерингу более 8 баллов, что позволяет получить биоудобрение с хорошими товарными и агрохимическими свойствами.

Список литературы

1. Усманов С. Стратегия развития производства и применения удобрений.– Алматы: Олжа, 2008.– 72 с.
2. Демин В.С. Производство фосфоритной муки, суперфосфата и кремнефтористого натрия.– М.: Госхимиздат, 1955.– 192 с.

Разрушение меди в растворах ацетата натрия под действием переменного тока промышленной частоты

И.В. Рыбалко
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.А. Горлушко

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rybivan@sibmail.com

Электрохимический метод получения порошков оксидов металлов является перспективным, т.к. позволяет получать чистый продукт с заданными свойствами [1]. Использование переменного тока вместо

постоянного устраняет пассивацию электродов, снижает энергозатраты, позволяет получить смесь оксидов различных металлов.

Известно [2], что основными параметрами, влияющими на скорость электрохимического разрушения металлов под действием переменного тока, являются плотность тока и концентрация электролита. Была проведена серия экспериментов по методике, изложенной в [3]. Ранее автором было показано [4], что при увеличении концентрации ацетата натрия от 3 до 25 % мас. скорость разрушения медных электродов уменьшается (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость скорости разрушения меди от концентрации ацетата натрия

Концентрация CH_3COONa, % мас.	3	5	10	15	20	25
Скорость разрушения, г/(см² · ч)	0,043	0,020	0,006	0,004	0,002	0,001

С целью определения влияния плотности тока на скорость процесса была проведена серия экспериментов при температуре 90 °С, концентрации электролита 3 % мас. и плотностях тока от 0,5 до 2,5 А/см^2. Результаты по установлению зависимости скорости разрушения меди от плотности тока приведены на рисунке 1.

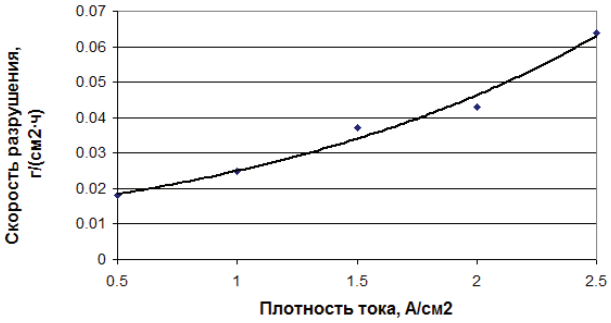


Рис. 1. Зависимость скорости разрушения меди от плотности тока

На данном рисунке наглядно продемонстрировано увеличение скорости разрушения меди с увеличением плотности тока. Подобная зависимость наблюдалась для меди и олова в различных электролитах [5, 6].

Так как максимальная скорость разрушения меди соответствует 3 % мас. концентрации электролита, то была исследована возможность дальнейшего повышения скорости процесса при снижении концентрации. При концентрациях ацетата натрия 1 и 2 % мас. и плотности тока

2 А/см^2 наблюдается трёхкратное повышение напряжения в ячейке до 90 В. Также раствор начинает интенсивно греться и кипеть, что повышает рабочую поверхность электродов. Таким образом, можно сделать вывод, что проводить процесс при данных концентрациях экономически неэффективно, т.к. необходимы большие энергозатраты, а также усложнения установки (интенсивное охлаждение).

Таким образом из вышеизложенного можно сделать вывод, что оптимальными параметрами процесса разрушения меди являются: концентрация ацетата натрия – 3 % мас., плотность тока – 2,5 А/см^2.

Список литературы

1. Коробочкин В.В. Дисс. … докт. техн. наук.– Томск: ТПУ, 2004.– 288 с.
2. Озеров А.М. Нестационарный электролиз.– Волгоград: Нижне-Волж. изд-во, 1972.– 160 с.
3. Коробочкин В.В., Ханова Е.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2005.– №6.– Т.1.– С.20–23.
4. Рыбалко И.В. // Химия и химическая технология в XXI веке. Томск, 13–16 мая 2013 г.– Томск: ТПУ, 2013.– Т.1.– С.92–93.
5. Бочкарева В.В. // Химия и химическая технология в XXI веке. Томск, 11–13 мая 2011 г.– Томск: ТПУ, 2011.– Т.1.– С.92–93.
6. Долинина А.С. // Сборник трудов XIX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». Томск, 15–19 апреля 2013 г.– Т.3.– С.419–420.

Исследование процесса получения мазевых основ из геля гидроксида алюминия с добавлением поверхностно-активных веществ

О.М. Рюмина, Е.М. Рюмина
Научный руководитель – ассистент Е.В. Степанова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rumina201990@mail.ru

Гидроксид алюминия находит применение в различных технологических процессах в качестве адсорбента, носителя, компонента катализаторов [1]. Самостоятельное применение имеет и гель гидроксида алюминия, широко используемый как сорбент иммунобиологических препаратов [2].

Литературный обзор, проведенный с целью поиска направления использования избыточного геля гидроксида алюминия, показал перспективность его использования в производстве мягких лекарственных

форм в качестве основы для мазей [3].

К разнообразным веществам, используемым в производстве мягких лекарственных форм, предъявляется ряд общих требований, важнейшим из них является обеспечение определенной консистенции мази и поддержание ее при хранении мази, так как консистенция влияет на резорбцию (высвобождение) лекарственных веществ, на намазываемость мягких лекарственных форм [3].

Обзор литературы также показал, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) способствуют стабилизации мазей, улучшают структурно-механические свойства основ и мазей.

Как установлено многочисленными исследованиями, ПАВ благоприятно влияют на процессы всасывания лекарственных препаратов из мазей, улучшают физико-механические и реологические свойства основ и мазей, повышают их стабильность.

Существует значительное количество ПАВ, получивших применение в производстве мягких лекарственных форм. Наиболее распространенными из них является поливиниловый спирт (ПВС).

В соответствии с этой целью данной работы является исследование влияния добавок ПВС на реологические свойства мазевых основ из геля гидроксида алюминия.

Введение поливинилового спирта (ПВС) в состав мазевой основы придает ей пластичность и за счет образования пленки при аппликациях на кожу увеличивает пролонгирующее действие мазевой основы [4]. Получение образцов мазевых основ проводили смешиванием геля гидроксида алюминия, предварительно обезвоженного на центрифуге с растворами ПВС. Концентрация ПВС составила 10 %, а содержание его в мазевой основе варьировалось от 5 % до 25 % мас. раствора ПВС.

На основании исследований было выявлено, что образец с концентрацией ПВС 10 % обладает удовлетворительными качествами и преимуществом использования.

Дальнейшие реологические исследования мазевых основ с добавлением ПВС и без добавок проводились на ротационном вискозиметре Реотест – 2, что позволило установить положительное влияние ПВС на реологические свойства мазевой основы из ГГА.

Анализ полученных результатов подтверждает обнаруженный ранее эффект уменьшения вязкости основ для мазей с повышением температуры или увеличении скорости сдвига.

Исходя из реограммы, можно сделать вывод, что мазевая основа с добавлением ПВС становится термостабильной. С повышением температуры от 25 °С до 50 °С не происходит гель-золь перехода, свойствен-

ного, например, водорастворимым и эмульсионным мазевым основам.

В результате проведенной работы были определены значения динамической вязкости в интервале температур (25−50 °С), скоростей сдвига (1−145, 8 $с^{-1}$) и напряжений сдвига. Предварительная обработка результатов позволяет сделать заключение о том, что гель гидроксида алюминия с добавками ПВС и без добавок может использоваться в качестве основы для мазей.

Список литературы

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика. Пер. с англ. Под ред. А.А. Слинкина.– М.: Химия, 1991.– 240 с.
2. Пат. 2212895 С2 МПК7 Россия. А61К39/135. Вакцина против ящура типа О и способ ее изготовления / В.В. Михалишин, Н.А. Улупов, Т.Н. Лезова, Д.В. Михалишин, А.А. Гусев, В.М. Захаров. 27.09,2003. Бюл. №27.
3. Пат. 2159609 С2 МПК7 Россия. А61К9/06. Противовирусное средство в мазевой форме на основе интерферона-альфа-2. Опубл. 27.11.2000. Бюл. №33.
4. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные.– Москва, 1960.– С.272–319.

Биокомпозит на основе карбонатгидроксилапатита и желатина

Н.В. Сергиенко, Р.Р. Измайлов
Научный руководитель – д.г.-м.н, профессор О.А. Голованова

Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55а, n.v.sergienko@chemomsu.ru

Миллионы людей ежегодно страдают заболеваниями опорно-двигательной системы (коксоартроз, остеопороз и др.).

Известно, что минеральной компонентой ткани человека является кальцийдефицитный биологический гидроксилапатит (ГА) $(Ca, Na, Mg)_{10}(HPO_4, CO_3, PO_4)_6(OH)_2$, который способен стимулировать репаративный остеогенез и восстанавливать травмированную кость, не вызывая реакции иммунного отторжения.

В настоящее время значительный интерес представляют биокомпозиты на основе фосфатов кальция (ФК) в сочетании с различными полимерными связующими (желатин, альбумин, хитозан, и др.), упрочняющими добавками, лекарственными средствами. Наиболее удобной формой для применения биоматериалов являются гранулы. Гранулирование проводится с целью улучшения технологических свойств порошка (предотвращения слипания, расслаивания формованных изделий

и т.д.).

Целью данной работы – синтез карбонатгидроксилапатит (КГА) из модельного раствора синовиальной жидкости человека и формования гранул КГА в полимерной матрице желатина.

В результате исследования разработана методика получения композита КГА – желатин. Установлено, что во всем диапазоне варьирования концентрации желатина происходит образования гранул, характеризующихся мезопористых структурой, с увеличением содержания белковой компоненты от 5 % до 10 % в составе гранул КГА происходит резкое снижение суммарного объема пор приблизительно в 6,5 раз, что коррелируют со снижением удельной поверхности ($S_{уд.}$). Показано, что гранулы КГА – желатин представляют собой бидисперсную систему, состоящую из сферических частиц диаметром 1–2 мм. Выяснено, что при термообработки гранул при температуре T = 400 °C происходит карбонизация желатина. Отжиг композита при T = 600 °C, 800 °C приводит к неполному и полному выгоранию желатина. При T = 800 °C происходит спекания неорганического матрикса биоматериала и образованию агломератов, состоящих из кристаллов карбонатгидроксилапатита и гидроксилапатита.

Результаты данной работы могут быть использованы для получения керамических материалов для медицины, а именно для травматологии и реконструктивно-восстановительной хирургии, стоматологии и разработки систем доставки лекарственных препаратов.

Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость

А.Д. Соколова, А.А. Стрельцова
Научные руководители – к.т.н., доцент И.В. Фролова,
к.т.н., доцент В.В. Тихонов

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, njusha-dart@mail.ru

Одной из важнейших проблем в России является истощение минеральных ресурсов, несмотря на значительные запасы полезных ископаемых и сокращение в последние годы ресурсопотребления [1]. Важной составной частью общей стратегии рудной отрасли, в том числе вольфрамовой, является рост использования отходов рудообогащения, как дополнительных источников минерального сырья [2].

При обогащении Бом-Горхонской руды гравитационным методом

накоплены сотни тысяч тон хвостов обогащения с содержанием WO_3 от 0,1 до 0,35%. Таким образом, эти хвосты соответствуют бедным вольфрамсодержащим рудам рассыпного типа.

Учитывая, что это техногенное месторождение находится на поверхности и в рассыпном виде, т.е. не требует добычи и затрат на грубое и среднее дробление, просматривается экономическая целесообразность по доизвлечению вольфрама даже при таком невысоком его содержании.

На месте нахождения техногенного месторождения реализована традиционная для вольфрамовых руд схема обогащения, однако работы по предложенной схеме дают извлечение вольфрама менее 30% от химически определяемого в хвостах.

В данной работе была поставлена задача понять причину такого низкого выхода при доизвлечении вольфрама и предложить пути по его увеличению. Сложный минералогический, химический и гранулометрический состав лежалых хвостов, набор содержащихся полезных и породообразующих минералов требуют дополнительных исследований физико-механических и технологических свойств сырья.

Для выполнения исследований использовалась представительная технологическая проба лежалых хвостов обогащения вольфрамовых руд. Подготовку проб исследуемого материала осуществляли по ГОСТ14180-80.

Физико-механические характеристики хвостов обогащения определяли по ГОСТ 25732-88. Влажность исследуемого материала составила 0,82%, насыпная плотность – 1410 кг/м^3, удельная поверхность – 711 см^2/г. Гранулометрический состав хвостов обогащения, проведённый методом ситового анализа показал, что исследуемый материал является полидисперсным.

Элементный состав хвостов обогащения для каждой фракции, определённый методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП, показал существенное содержание в пробах вольфрама, а также цинка, кадмия, меди и никеля. Максимальное содержание вольфрама имеет фракция <0,25 мм и более 2 мм. Минимальное содержание присутствует во фракциях –0,63+0,25 мм. Неуклонное снижение содержания вольфрама с уменьшением размера фракции показывает постоянное вскрытие вольфрамовых вкраплений по мере извлечения и выход их в самую тонкую фракцию.

Рентгенофазовый анализ каждой фракции хвостов обогащения, проведённый на дифрактометре ДРОН-2, показал, что преимущественный компонент вмещающей породы – кварц. Кроме этого, во всех

фракциях подтверждается присутствие алюмосиликата натрия, кальция $(Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$ и алюмосиликата натрия, калия, содержащего ионы алюминия, магния, железа $(K, Na)(Al, Mg, Fe)_2(Si_{3,1}Al_{0,9}O_{10})(OH)_2$. Однако, если содержание первого соединения велико во фракциях –0,315+0,25; –0,5+0,315; >2,0, то второе соединение в значительных количествах входит в состав фракций –1,0+0,63 и –2,0+1,0.

Таким образом, проведённые исследования показали, что содержание вольфрама по фракциям распределено неравномерно. Наибольшее содержание вольфрама в мелкой и крупной фракции свидетельствует о том, что зёрна вольфрама имеют размер преимущественно менее 0,25 мм. Это значит, что доизмельчение хвостов обогащения до фракции менее 0,25 мм позволит вскрыть породу и доизвлечь вольфрамсодержащие минералы.

Список литературы

1. Дерягин А.А., Котова В.М., Никольский А.Л. Оценка перспектив вовлечения в эксплуатацию техногенных месторождений // Маркшейдерия и недропользование, 2001.– №1.– С.15–19.
2. Смолдырев А.Е. Возможности отработки хвостохранилищ // Горный журнал, 2002.– №7.– С.54–56.

Жидкость затворения для гидравлических магнезиальных вяжущих

А.В. Сухушина
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.А. Митина

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sukhusshinaav@tpu.ru

Магнезиальные вяжущие и материалы на его основе обладают набором уникальных свойств, которые ставят их на один уровень с материалами на основе портландцемента. Однако, магнезиальный цемент относится к группе воздушных вяжущих веществ и его главным недостатком является низкая водостойкость, которая оценивается коэффициентом водостойкости в пределах 0,1–0,3, и, следовательно, поэтому их использование в строительстве ограничено.

Низкая водостойкость изделий из магнезиального вяжущего объясняется присутствием в конечных продуктах веществ, которые способны растворятся в воде. Это такие вещества как тригидроксихлорид $(3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O)$ или тригидроксисульфат $(3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O)$ магния.

Таким образом, чтобы получить водостойкие магнезиальные материалы необходимо синтезировать в продуктах гидратации водонерастворимые соединения, а это в первую очередь зависит от применяемой жидкости затворения.

В ходе проведения предварительных исследований было установлено, что в качестве жидкости затворения наиболее целесообразно использовать водный раствор бикарбоната магния $Mg(HCO_3)_2$ при следующем соотношении: каустический магнезит – 50–65 %, водный раствор $Mg(HCO_3)_2$ – 35–50 %.

В результате затворения магнезиального вяжущего раствором бикарбоната магния в образовавшихся продуктах гидратации вяжущего отсутствуют растворимые в воде соединения. Что позволяет нам говорит о повышенной водостойкости цементного камня.

При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором бикарбоната магния протекает реакция гидратации:

$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2. \qquad (1)$$

Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с бикарбонатом магния с образованием гидрата гидроксикарбоната магния и диоксида углерода:

$$Mg(OH)_2 + Mg(HCO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow MgCO_3 \bullet Mg(OH)_2 \bullet 3H_2O + CO_2, \qquad (2)$$

полученный в результате реакции (2) диоксид углерода вступает во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образуя вторичный бикарбонат магния:

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2. \qquad (3)$$

Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрата гидроксокарбоната магния, который вместе с гидроксидом магния образует первичные продукты гидратации магнезиального цемента, обеспечивающих его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние.

Бикарбонат магния получают при высоких давлениях при взаимодействии каустического магнезиального порошка с водой и углекислым газом. Для этого используется методика искусственной карбонизации MgO, механизм которой осуществляется в автоклаве.

Для приготовления водного раствора бикарбоната магния были использованы в качестве исходных компонентов каустический брусит и каустический магнезит.

Взаимодействие оксида магния с водой и углекислым газом происходит по реакциям:

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 \quad (4)$$

$$MgO + CO_2 = MgCO_3 \quad (5)$$

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 = Mg(HCO_3)_2 \quad (6)$$

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 = Mg(HCO_3)_2 \quad (7)$$

Карбонизация каустических порошков магнезита проводилась при разных давлениях углекислого газа в автоклаве – 5–11 атм. У полученных растворов определялась их концентрация с целью установления влияния ее на прочностные и гидравлические характеристики магнезиальных вяжущих.

Для определения концентрационных параметров раствора бикарбоната магния были проведены следующие исследования:

- определение концентрации по количеству сухого остатка после выпариванию раствора;
- определение pH раствора бикарбоната магния;
- определение ионов Mg^{2+} в растворе с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии.

В ходе работы был получен раствор бикарбоната магния на основе каустического магнезита и брусита. Максимальную концентрацию раствора бикарбоната магния получили при карбонизации каустического порошков при давлении 9 атм. При этом большая растворимость (10,3 г/л) была при использовании каустического брусита. Также было установлено, что раствор бикарбоната магния с большей концентрацией ионов магния был получен из каустического брусита, при этом концентрация ионов Mg^{2+} в растворе бикарбоната магния составила 1,461 г/л.

По проведенным исследованиям можно сделать вывод о том, что оптимальной жидкость затворения для получения гидравлического магнезиального вяжущего с максимальными прочностными характеристиками является раствор бикарбоната магния, полученный при карбонизации каустического брусита при давлении CO_2 9 атм.

Список литературы

1. Лотов В.А., Митина Н.А. // Техника и технология силикатов, 2010.– Т.17.– №3.– С.19–22.

Получение магнезиальных вяжущих веществ на основе природного сырья

Е.В. Тимофеева
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.В. Эрдман

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, beutii@mail.ru

Формирование рыночных отношений в экономике России предопределило создание новой концепции производства строительных материалов. Современные проблемы строительного комплекса – создание новых и совершенствование уже существующих технологических процессов должно быть направлено на разработку и производство эффективных и конкурентоспособных строительных материалов, изделий и конструкций при максимальном использовании местных и нетрадиционных видов сырья [1].

Геолого-минералогической особенностью районов Сибири и Дальнего Востока является повсеместное распространение пород вулканического происхождения, в том числе и высококремнеземистых цеолитов. В России цеолиты были признаны самостоятельным видом полезного ископаемого только в последнее десятилетие Месторождения цеолитов характеризуются высокими прогнозными запасами [2].

Цеолитовые породы могут быть использованы в одной из самых ресурсоемких отраслей промышленности, создающим необходимые предпосылки для освоения месторождений по различным технологическим направлениям строительных материалов. Применение результатов этих исследований позволит сделать обоснованные рекомендации по расширению сырьевой базы и вовлечению в производственный процесс нетрадиционных видов местного сырья, снизить стоимость. В разработке опытных данных изучена возможность использования цеолитового сырья в производстве магнезиальных материалов [3].

В качестве объекта исследования были выбраны цеолитовые породы Сахаптинского месторождения. Химический состав приведен в таблице 1 [1].

Цеолит предварительно измельчался в шаровой мельнице до удельной поверхности 7000 см^2/г, затем смешивался с бруситом и затворялся

Таблица 1. Химический состав и потери массы цеолита

Порода	Содержание оксидов, % мас.						
Цеолит	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Δm
	64,84	12,77	2,46	2,50	1,79	3,20	11,12

раствором хлористого магния. Образцы для исследований изготавливались в форме кубиков размером 2×2×2 см.

Для полученных образцов определялись основные физико-механические свойства предел прочности при сжатии, коэффициент водостойкости.

Состав и свойства полученных смешанных магнезиальных вяжущих материалов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства смешанных магнезиальных вяжущих материалов

Вяжущее	Соотношение компонентов	Образцы-изделия		
		Предел прочности при сжатии, МПа		Коэффициент водостойкости
		Возд-влаж. ср.	Возд. ср.	
Цеолит-брусит-$MgCl_2$	50 : 50	9,55	5,48	1,7
	60 : 40	8,79	3,47	2,5
	70 : 30	4,45	2,05	2,3

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о целесообразности исследования цеолита в производстве смешанных магнезиальных вяжущих материалов.

Список литературы

1. Смиренская В.Н. Дисс. … канд. техн. наук.– Томск: Томский политехнический институт, 1998.
2. Смиренская В.Н., Верещагин В.И., Эрдман С.В., Казанцева Л.К. Оценка свойств природных цеолитов Сахаптинского месторождения для технологии вяжущих.– Барнаул, 1997.– Ч.2.– С.15.
3. Верещагин В.И., Смиренская В.Н., Эрдман С.В. Водостойкие смешанные магнезиальные вяжущие // Стекло и керамика, 1997.– №11.– С.33–37.

Термодинамические свойства нового кобальто-манганита $LaMg_2CoMnO_6$

М.О. Туртубаева[1], А.А. Сейсенова[2], Е.Е. Куанышбеков[2]
Научные руководители – д.х.н., профессор Ш.К. Амерханова[1], д.х.н., профессор Б.К. Касенов[2], д.х.н. Ш.Б. Касенова[2]

[1]Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, 100009, Республика Казахстан, г. Караганда

[2]Химико-металлургический институт имени Ж.Н. Абишева, 100009, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермекова 63, kasenov1946@mail.ru

Синтезирование и изучение свойств новых соединений на основе кобальтитов и манганитов является перспективным как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практической значимости.

В связи с вышеизложенными в данной работе приведены результаты калориметрического исследования теплоемкости и расчета термодинамических свойств впервые полученного нами кобальто-манганита $LaMg_2CoMnO_6$ по керамической технологии из La_2O_3, Mn_2O_3, CoO и $MgCO_3$. Идентификация полученного соединения подтверждена методом рентгенофазового анализа.

Калориметрическое исследование теплоемкости кобальто-манганита проводили на серийном калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15–673 К [1, 2]. Из удельных теплоемкостей рассчитаны мольные теплоемкости. Ниже в таблице 1 приведены результаты исследований.

Для усредненных значений удельных теплоемкостей вычислены среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности ($\mathring{\Delta}$).

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей кобальто-манганита $LaMg_2CoMnO_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/кг; $C_p^0 \pm \mathring{\Delta}$, Дж/(моль • К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \mathring{\Delta}$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \mathring{\Delta}$
298,15	0,5681±0,0147	226±16	498	0,4548±0,0106	181±12
323	0,5433±0,0126	216±14	523	0,5040±0,0156	200±17
348	0,5056±0,0087	201±10	548	0,4232±0,0123	168±14
373	0,4905±0,0135	195±15	573	0,3514±0,0116	140±13
398	0,4601±0,0122	183±13	598	0,2707±0,0094	108±10
423	0,4328±0,0133	172±15	623	0,3359±0,0098	133±11
448	0,3894±0,0084	155±9	648	0,4202±0,0138	167±15
473	0,3553±0,0092	141±10	673	0,4713±0,0109	187±12

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости теплоемкости $LaMg_2CoMnO_6$

Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль · К)			ΔT, К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
369,7±27,9	–(483,2±36,5)	–	298–473
3553,6±268,4	–(4130,3±312,0)	3263,7±246,5	473–523
846,6±63,9	–(1235,7±93,3)	–	523–598
1552,2±117,2	–(1116,9±84,4)	2777,5±209,8	598–673

Результаты показывают, что на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ имеется λ-образный эффект при 523 К, вероятно, относящийся к фазовому переходу II-рода.

Из-за технических возможностей калориметра ИТ-С-400, которые не позволяют вычислить стандартную энтропию исследуемого соединения непосредственно из опытных данных, ее оценили с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [3].

С учетом температуры фазового перехода из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости кобальто-манганита (таблица 2).

Далее на основании опытных данных по теплоемкостям и расчетного значения по стандартной энтропии вычислили температурные зависимости термодинамических функций $S°(T)$, $H°(T)-H°(298,15)$ и $Ф^{xx}(T)$.

Список литературы

1. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы.– Л.: Машиностроение, 1986.– 256 с.
2. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.– Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986.– 48 с.
3. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики.– Новосибирск: Наука, 1987.– С.108–123.

Пути интенсификации процесса неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия

Н.В. Усольцева
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, usoltseva.nv@mail.ru

Известно, что скорость электрохимического процесса определяется количеством электричества, затраченного на процесс. Таким образом, увеличение плотности тока, как меры распределения силы тока по поверхности проводника, позволяет интенсифицировать процесс электрохимического разрушения металла.

Установлено, что при переменнотоковом окислении металлов, характеризующихся низким выходом по току (цинк, титан, медь), варьирование плотности переменного тока позволяет увеличить скорость окисления в несколько раз [1, 2]. Там не менее, выход по току остается неприемлемо низким. Таким образом, необходимо предпринимать меры, направленные на увеличение селективности процесса. Принимая во внимание взаимосвязь процессов, протекающих в катодный и анодный полупериоды переменного тока, особенно заметно проявляющуюся в случае, когда электроды имеют разную химическую природу, проводилось исследование совместного электрохимического окисления металлов, направленное на установление и исследование этой взаимосвязи.

Особый интерес к совместному окислению металлов разной природы обусловлен преимущественным использованием многокомпонентных систем в промышленности и положительным влиянием одновременного синтеза компонентов системы на ее характеристики.

Установленная ранее интенсификация процесса совместного окисления меди с алюминием в растворе хлорида натрия в большей степени проявляется при использовании ацетата натрия в качестве электролита. Процесс электролиза проводился в растворах ацетат натрия (CH_3COONa, «х.ч.») с концентрациями 3 и 15 % мас. при плотности тока 1 А/см^2.

При окислении меди и алюминия в растворе ацетата натрия с концентрацией 3 % мас. скорость окисления меди возрастает более, чем на порядок (в 14 раз) по сравнению со скоростью окисления меди в отсутствие алюминия. Использование 15 %-го раствора электролита позволяет увеличить скорость более, чем на 8 порядков (в 83 раза) (табл. 1).

Если совместное окисление меди и алюминия интенсифицирует процесс окисления меди, то скорость окисления алюминия, наоборот,

Таблица 1. Скорость совместного и раздельного окисления меди и алюминия под действием переменного тока в растворах ацетата натрия

$C_{CH3COONa}$, % мас.	q_{Cu}, г/см² · ч	q_{Al}, г/см² · ч	U, В
3 % мас.	0,035	–	16,7
	–	0,15	73,4
	0,482	0,12	46,2
15 % мас.	0,006	–	5,2
	–	0,21	53,2
	0,482	0,13	21,5

снижается. Скорость окисления алюминия, как индивидуального, так и совместного с медью, в 2–2,5 раза ниже по сравнению со скоростью, достигаемой в растворе хлорида натрия.

Отличительная особенность процесса окисления металлов в растворах ацетата натрия состоит в формировании на поверхности электродов плотных слоев продуктов окисления, создающих диффузионные торможения. Дополнительное напряжение на преодоление сопротивления этих слоев обусловливает высокое напряжение разложения, которое является причиной поляризации медного электрода до потенциала образования водорода, как следствие, высокой скорости окисления меди. Поскольку независимо от природы электролита основным катодным процессом при окислении алюминия является процесс восстановления водорода, поляризация не вносит значительный вклад в скорость окисления алюминия. В таком случае скорость окисления алюминия определяется диффузионным торможением слоя продуктов окисления на его поверхности.

Показано, что проведение электрохимического окисления меди и алюминия в растворе ацетата натрия является эффективным способом интенсификации процесса окисления меди и позволяет получать медь-алюминиевую оксидную систему с содержанием оксида меди 70 % мас.

Список литературы

1. Коновалов Д.В. Разработка процесса получения оксида цинка с помощью переменного тока промышленной частоты: Дис. … канд. техн. наук.– Томск, 2003.– 117 с.
2. Ханова Е.А. Разработка процесса получения диоксида титана с применением переменного тока промышленной частоты: Дис. … канд. техн. наук.– Томск, 2003.– 106 с.

Характеристика пористой структуры продуктов переменнотокового окисления меди и алюминия

Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов, А.С. Долинина
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, usoltseva.nv@mail.ru

Решение ряда теоретических и практических задач не возможно без знаний о пористой структуре материала, обусловленной способом его получения.

Переменнотоковая поляризация металлов приводит к их разрушению с образованием нанодисперсных порошков оксидов. Исследование характеристик пористой структуры продуктов электрохимического окисления ряда металлов показало, что нестационарный электролиз позволяет получать оксиды металлов с удельной поверхностью и суммарным объемом пор, превышающими данные характеристики промышленных образцов в 2–5 раз [1].

Широкое распространение оксидов меди и алюминия обусловило повышенный интерес к данным соединениям.

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока с растворимыми электродами проводилось в растворе хлорида натрия («ч.д.а.») с концентрацией 3 % мас., при плотности тока 1 А/см^2 и t = 90 °С. В качестве электродов использовались пластины из меди (марка М1) и алюминия (марка А0).

При окислении меди формируется оксид меди Cu_2O, который при старении под раствором окисляется до оксида меди CuO [2]. Продуктом неравновесного электрохимического окисления алюминия является слабоокристаллизованный оксигидроксид алюминия AlOOH.

Адсорбция карбонат-ионов на поверхности оксигидроксидов ряда металлов обусловлена их высоким сродством. При взаимодействии оксидов меди с растворенным диоксидом углерода воздуха образуется гидроксокарбонат меди $Cu_2(OH)_2CO_3$. Для оксигидроксида алюминия характерно значительное поглощение катионов и адсорбция карбонат-ионов, приводящие к формированиию натриевого гидроксокарбоната алюминия – $NaAl(CO_3)(OH)_2$. Ряд полос поглощения на ИК-спектре достоверно свидетельствует о формировании указанного соединения [3].

Согласно гистограммам распределения пор по размерам, представленным на рис. 1, пористая структура продуктов окисления меди и алюминия подобна и представлена мезопорами. Однако, если в структуре бемита преобладают поры с размерами 3−4 нм при наличии некоторого

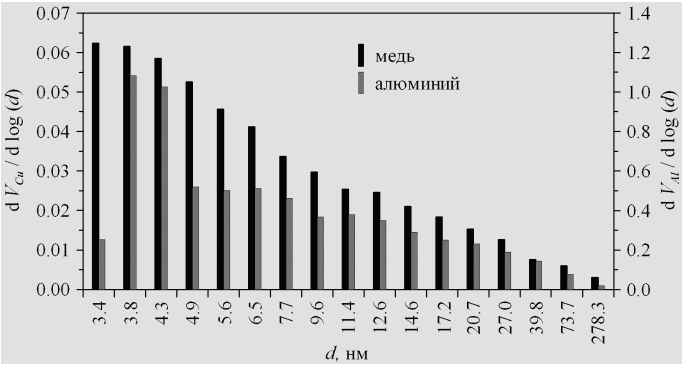


Рис. 1. Распределение пор по размерам продуктов электрохимического окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия

количества пор с размерами в диапазоне до 50 нм, то объем пор продукта окисления меди плавно снижается во всем диапазоне мезопор.

Суммарный объем пор продукта окисления алюминия, как и его удельная поверхность, в 13 раз превышает соответствующие характеристики продукта окисления меди: $S_{удCu}$=20,8 м^2/г, $S_{удAl}$=277,9 м^2/г; $V_{\Sigma Cu}$=0,037 см^3/г, $V_{\Sigma Al}$=0,493см^3/г.

Продукт электрохимического окисления алюминия на переменном токе представляет собой микронные агломераты пластинчатых частиц толщиной до 10 нм. Одиночные пластины оксида меди толщиной до 500 нм и микронные сростки иголок гидроксокарбоната меди входят в состав продукта электрохимического окисления меди.

Результаты электрохимического окисления металлических меди и алюминия под действием переменного тока свидетельствуют о формировании окисленных продуктов с высокоразвитой пористой структурой и удельной поверхностью.

Список литературы

1. Коробочкин В.В., Ханова Е.А., Жданова Н.В. // Успехи современного естествознания, 2004.– №4.– С.55–56.
2. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. // Известия ТПУ. Химия, 2012.– Т.321.– №3.– С.59–63.
3. Usoltseva N.V., Korobochkin V.V., Balmashnov M.A. // International Journal of Engineering Research and Technology, 2013.– Vol.2.– Is.11.– P.2355–2362.

Получение сорбентов гранулированием в жидкой среде

Ш.А. Утепбаева
Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nataliya@tpu.ru

Исследовалась возможность получения сорбента в виде гранул из отходов производства, который можно использовать для очистки отработанных минеральных масел и сточных вод от фенола. В качестве отходов использовался осадок, оставшийся после аэрации артезианской воды, который представляет собой тонкодисперсный порошок красно-коричневого цвета. Исследованиями было установлено, осадок представлен аморфной формой оксигидрата железа с примесью карбонатов [1]. Сорбент получен методом гранулирования в жидкой среде (метод ГЖС). Сущность метода ГЖС заключается в том, что частицы осадка помещаются в дисперсионную среду, и затем добавляется связующая жидкость. Полученная трехфазная система перемешивается в течение 5–10 мин со скоростью вращения мешалки 350 об/мин, после чего полученные гранулы отделяются на сите от дисперсионной среды и сушатся.

Реализация процесса ГЖС возможна только при соблюдении следующих правил: поверхность твердых частиц должна иметь полярность, противоположную полярности дисперсионной среды; связующая жидкость должна быть однополярной с поверхностью гранулируемых частиц [2]. При соблюдении этих условий, соответствующей дозировке отдельных фаз и гидродинамического воздействия на них образуются гранулы.

Исследованиями установлено, что поверхность осадка обладает полярными свойствами, поэтому процесс гранулирования необходимо проводить в аполярной жидкости, в качестве которой был выбран октан. Для придания прочности получаемых гранул добавлялась полярная связующая жидкость (СЖ), в качестве которой использовался 1 % и 5 % водный раствор глиоксаля.

В тефлоновый гранулятор наливается октан в объеме 150 мл, затем туда помещается навеска осадка массой 5 г и добавляется 3–4 мл раствора глиоксаля. После перемешивания трехфазной системы полученные гранулы отделяются от среды, сушатся при комнатной температуре и определяется гранулометрический состав (рис. 1). Полученные гранулы выдерживаются на воздухе, и через определенный промежуток времени определяется их прочность на раздавливание и суммарный объем пор по адсорбции паров бензола.

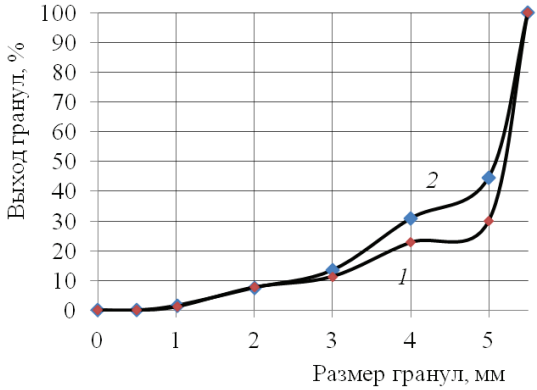


Рис. 1. Выход гранул от концентрации СЖ: 1–1 % глиоксаль; 2–5 % глиоксаль

Как видно из рис. 1 выход гранул диаметром 2–5 мм составляет около 90 % и от концентрации глиоксаля практически не зависит.

Из кривых, представленных на рис. 2, видно, что с увеличением размеров гранул объем пор уменьшается. Это очевидно зависит от упаковки частиц в грануле: в крупной грануле происходит более плотная упаковка исходных частиц, и объем пор снижается. Концентрации связующей жидкости также влияет на объем пор. При гранулировании осадка с 5 % глиоксалем суммарный объем пор возрастает приблизительно в 2,5–3 раза по сравнению с гранулами, полученными с 1 % глиоксалем.

Показана возможность вовлечения в производство вторичного

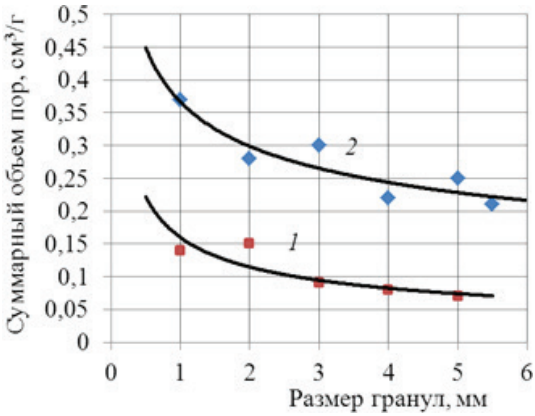


Рис. 2. Зависимость суммарного объема пор от размера гранул и концентрации глиоксаля: 1–1 %; 2–5 %

сырья и установлена принципиальная возможность получения гранул сорбента из отходов производства методом гранулированием в жидкой среде

Подобран оптимальный режим гранулирования: интенсивность перемешивания, время гранулирования, массовое соотношение компонентов дисперсионная среда : осадок : связующая жидкость равняется 100 : 5 : (3–4).

Список литературы

1. Каменчук Я.А. Автореф. дисс. … канд. хим. наук.– Томск: Институте химии нефти СО РАН, 2006.– 24 с.
2. Семакина О.К., Якушева Ю.С., Мисько Е.А. Получение сорбентов для очистки минеральных масел // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Молодежь и наука: реальность и будущее».– Невинномысск, 2011.– С.210–211.

Фильтрация пульпы после солянокислого выщелачивания железоникелевого концентрата

Н.Л. Хохлун, В.Р. Миролюбов
Научный руководитель – д. х. н., профессор, С.Ф. Катышев

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, contact@urfu.ru.

Современная наука часто обращается к вопросам комплексного использования минерального сырья. Как правило, технология комплексной переработки минеральных руд подразумевает гидрометаллургические процессы, которые сопровождаются необходимостью эффективно разделять образующиеся пульпы. Не является исключением и технология солянокислого вскрытия серпентинита с целью получения очищенного хлормагниевого раствора в г. Асбест, сопровождающаяся образованием ряда попутных материалов, в том числе железоникелевого концентрата.

Переработка железоникелевого концентрата подразумевает его выщелачивание раствором соляной кислоты при pH 1,5, температуре 80 °C в течение двух часов. Наиболее сложным процессом в разрабатываемой технологии является разделение полученной суспензии.

Гранулометрический анализ твердой составляющей суспензии демонстрирует наличие монодисперсного осадка с преобладающим размером зерен 24 мкм. Морфологический анализ твердой фазы показывает присутствие в наибольшей концентрации гидратированных соединений железа. Химический состав жидкой фазы говорит о необходимости ра-

ботать с кислым раствором, обогащенным хлоридами магния, железа, никеля, алюминия и марганца.

На основе результатов исследования состава и структуры пульпы было принято решение разделять потоки по средствам камерно-мембранного пресс-фильтра, модель которого была воссоздана из полипропилена в лабораторных условиях [1]. Главным достоинством пресс-фильтров являются высокая эффективность обезвоживания пульпы, небольшая остаточная влажность осадка, низкие энергозатраты, возможность полной автоматизации всего фильтровального передела.

В качестве первичной фильтровальной перегородки была выбрана ткань с артикулом S2193-L2K2, изготовленная из полипропиленового волокна, и обладающая воздухопроницаемостью при 200 Па 6 л/дм^2 в мин. ±30%. В процессе исследования использовали фильтровальные ячейки с глубиной 10, 15, 20 мм. Промывку осадка осуществляли как водопроводной водой, так и кислой водой с pH 1,4 с целью затруднения реакций гидролиза солей железа, имеющих место в процессе промывки. В ходе эксперимента контролировали время фильтрации и промывки, на основании чего рассчитывали требуемую площадь фильтровальной поверхности [2].

Установлено, что требуемая площадь фильтрации составляет 1000 м^2 в условиях расхода по фильтрату 3,4 м^3/ч. Лимитирующей стадией в процессе разделения пульпы является промывка осадка. На модели пресс-фильтра обеспечиваются более чем эффективные условия для промывки отфильтрованного осадка, особенно при его мембранном исполнении, так как в последнем случае появляется возможность совмещать промывку с подпрессовкой осадка мембранами. Это позволяет устранить растрескивание осадка и образование в нем размывов, что существенно повышает экономичность и эффективность данной операции. Промывка подкисленной водой значительно сокращает время технологического цикла. Объем воды на промывку по отношению к массе влажного осадка составляет 1:1, при этом первая часть промывных вод по составу соответствует маточному раствору, две другие части промывных вод направляются в голову процесса, на стадию выщелачивания. Толщина фильтрующей ячейки пресс-фильтра не должна превышать 15 мм. Критериями выбора фильтровальной ткани являются: воздухопроницаемость 6 дм^3/м^2 с, материал устойчивый к кислым средам и легкий съем осадка. Детали пресс-фильтра, контактирующие с разделяемой суспензией, рекомендовано изготовлять из полипропилена.

Таким образом, решен вопрос разделения пульпы, состоящей из выскодисперсного осадка и достаточно агрессивного с коррозионной

точки зрения раствора, характерного для гидрометаллургических процессов. Проведенные исследования стали основанием для разработки технического задания на проектирование участка фильтрации пульпы после выщелачивания железоникелевого концентрата и подтвердили практическую реализуемость проекта комплексной переработки минерального сырья в г. Асбест.

Список литературы

1. Белоглазов И.Н., Голубев В.О., Тихонов О.Н., Куукка Ю., Яскеляйнен Эд. Фильтрование технологических пульп.– М.: ФГУП ИД «Руда и металлы», 2003.– 320 с.
2. Белоглазов И.Н., Голубев В.О. Основы расчета фильтровальных процессов.– М.: ФГУП ИД «Руда и металлы», 2002.– 200 с.

Изучение Sr-содержащего гидроксилапатита, полученного из прототипа синовиальной жидкости человека

Ю.В. Церих, Р.Р. Измайлов
Научный руководитель – д.г.-м.н, профессор О.А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Россия, г. Омск, пр. Мира 55а, y.v.tserih@chemomsu.ru

Способы внедрения стронция в кристаллическую структуру костного апатита человека мало изучены. В настоящее время существует две точки зрения на механизм включения стронция в структуру неорганической матрицы костной ткани человека [1]:

1) быстрый механизм поверхностного обмена между кровью и гидроксилапатитом кости;
2) медленный механизм гетероионной замены, приводящий к включению стронция в кристаллическую решетку апатита кости с заменой ионов кальций в ней.

На основании экспериментальных и клинических исследований были получены доказательства того, что соединения стронция и препараты на его основе стимулируют процесс образования костной ткани, подавляют процесс её разрушения.

Известно, что одним из наиболее распространенных заболеваний, занимающее ведущее место в структуре заболеваемости опорно-двигательной системы является остеопороз. Остеопороз представляет собой заболевание, при котором происходит нарушение процессов ремодели-

рования костной ткани, снижение массы и её разрушение.

Целью данной работы является изучение процессов костной минерализации из прототипа синовиальной жидкости человека в присутствии соединений стронция и исследование механизма внедрения стронция в кристаллическое вещество.

Синтез осуществлялся из модельной среды, приближенной по ионно-электролитному составу, pH, ионной силы к синовиальной жидкости человека. Осаждение из растворов проводилось при значении pH = 7.4, что соответствует физиологическому значению кислотности синовии в норме [2]. Для получения Sr-содержащих материалов на основе карбонатгидроксилапатита в модельные опыты добавляли различное содержание стронция и кальция, при этом их концентрация варьировалась в интервале от 0 до 100 % мас. от максимально возможной концентрации кальция. Ионы стронция вводились в виде неорганической соли $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллизация твердой фазы осуществлялась в течение 7 суток. После вызревания осадка под маточным раствором раствор фильтровали под вакуумом. Осадок высушивали при температуре ~100°C до постоянной массы. В оставшемся маточном растворе было измерено содержание ионов кальция и фосфат-ионов с использованием прямой потенциометрии и спектрофометрии соответственно, далее по разнице «введено-найдено» рассчитали содержание данных элементов

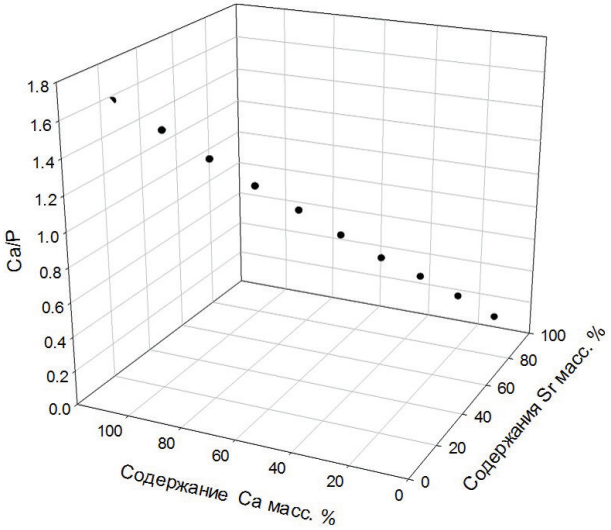


Рис. 1. Зависимость Ca/P в полученных твердых фазах от состава исходного раствора

в твердой фазе.

Для объяснения закономерностей замещения кальция стронцием можно использовать отношение Ca/P, которое является важной характеристикой стехиометрии состава гидроксилапатита. Поэтому на основании полученных данных для каждого из образцов был рассчитан коэффициент Ca/P.

Исходя из рис. 1 при увеличении содержания стронция в исходного растворе наблюдается закономерное снижение коэффициента Ca/P. Непостоянство стехиометрического отношения Ca/P можно объяснить изоморфными замещения в катионной и анионной подрешетках.

Таким образом, в работе разработан биомиметический синтез Sr-содержащего апатита, выяснено влияние ионов стронция на минерализующую способность из модельного раствора синовиальной жидкости человека.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31506 мол_а.

Список литературы

1. Li Z.Y., Lam W.M., Yang C., Xu B., Ni G.X., Abbah S.A., Cheung K.M.C., Luk K.D.K., Lu W.W. // Biomaterials, 2007.– Vol.28.– P.1452–1460.
2. Лунева С.Н. Дис. … докт. биол. наук.– Курган, 2003.– 297 с.

Колебательные спектры фазы переменного состава $Na_{1-x}Mg_{1-x}Sc_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \le x \le 0,5$) со структурой насикона

С.Ю. Цыретарова

Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Н.М. Кожевникова

Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, rector@tsu.ru

Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук,
670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 8, info@binm.bscnet.ru

Соединения со структурой насикона относятся к классу широко востребованных многофункциональных материалов, отличаются высокой химической и термической стойкостью. На основе фаз со структурой насикона готовят специальные керамики, пигменты, мембраны, сорбенты, сенсорные и оптические устройства, люминофоры, элементы солнечных батарей, катализаторы [1–6]. Оксидные фазы со структурой насикона перспективны в качестве твёрдых электролитов, так как обладают высокой энергоемкостью, эффективностью и экологически

безопасны [5, 6]. Развитие альтернативной энергетики определяет возрастающую потребность в новых материалах с ионной проводимостью. Поиск новых фаз со структурой насикона ведется в течение длительного времени в фосфатных, молибдатных, сульфатных, силикатных, и арсенатных системах.

Согласно рентгеновским данным, исследуемые соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии (пространственная группа R3c, Z=6). Атомы молибдена расположены на осях второго порядка (C2), а магния и скандия статистически распределены по двум наборам кристаллографических позиций с октаэдрической координацией по кислороду на осях третьего порядка (C3). Катионы натрия располагаются в полостях каркаса (симметрия положения C3i) [2].

Возможность варьирования катионного состава в рамках одного структурного типа позволяет осуществить направленный синтез фаз переменного состава $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, которые изоструктурны насикону.

Вследствие низкой симметрии MoO_4-групп зафиксировано наличие вырождения с их колебаний, а также проявление активности валентного колебания υ_3 в ИК–спектрах.

В спектре КР должно наблюдаться три линии колебаний катионов Mg^{2+} и Sc^{3+}, а в спектре ИК поглощения – две полосы колебаний катионов Na^+ и три – $Mg^{2+}+Sc^{3+}$. Шесть линий колебаний MoO_4-групп должны наблюдаться в спектре КР, а в спектре ИК поглощения – 9 полос колебаний [2].

К внутренним колебаниям MoO_4-групп отнесены полосы с частотами 990–770 см$^{-1}$ (валентные) и 405–315 см$^{-1}$ (деформационные колебания), испытывающие сдвиг при изотопозамещении по молибдену и лежащие в области спектра, характерных для частот колебаний MoO_4-тетраэдров [3].

Частоты валентных колебаний MoO_4-групп растут на 15–25 см$^{-1}$ с возрастанием индекса x, что, видимо, обусловлено увеличением энергии связей Mg-O и Sc-O при образовании дополнительно значительного количества вакансий в катионной подрешетке. Статистика в распределении катионов, не влияя на характер спектра в целом, приводит к относительному уширению линий, при этом снижается степень искажения MoO_4-тетраэдров и фиксируется уменьшение расщепления на компоненты трижды вырожденного валентного колебания. Линии, зарегистрированные в спектре КР ниже 310 см$^{-1}$ (265–268 см$^{-1}$), отнесены к катионам Mg^{2+} и Sc^{3+}. Полоса при 192 см$^{-1}$ отнесена к колебанию катионов скандия. Низкочастотные группы линий КР при 112–89 см$^{-1}$ соответствуют

колебаниям магния, поскольку колебания катионов натрия не активны в спектре КР. В ИК-спектрах поглощения к колебаниям катионов натрия могут быть отнесены полосы ниже 158 см$^{-1}$.

Список литературы

1. Лазоряк Б.И., Ефремов В.А. // Журн. неорг. химии, 1987.– Т.32.– №3.– С.652.
2. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты.– Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000.– 298 с.
3. Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов.– Ташкент: Изд-во ФАН, 1990.– 135 с.
4. Имехенова А.В., Кожевникова Н.М. // Вестник Восточно-Сибирского государственного технологического университета, 2009.– №3.– С.13–19.
5. Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н., Русаков Д.А. и др. // Синтез и свойства неорганических соединений, 2007.– Т.52.– №5.– С.717–724.
6. Букун Н.Г. Домашнев И.А., Москвина Е.И., Укше Е.А. // Неорганические материалы, 1988.– Т.24.– №3.– С.443–445.

Применение нанопорошков для окрашивания керамических поверхностей

А.И. Черепанова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ai_cherepanova@mail.ru

Одно из главных направлений нанотехнологий – получение нанопорошков. В нанодисперсном состоянии меняются основные свойства материалов: температура начала плавления, теплота испарения, энергия ионизации и другие [1]. В связи с этим открывается широкий диапазон применения нанопорошков в области создания новейших материалов и технологий, принципиально новых приборов и устройств. Интерес к нанопорошкам связан с полифункциональностью данных веществ. Они могут быть использованы в качестве исходного сырья при производстве сверхпроводников, солнечных батарей, керамических и композиционных материалов [2]. Применение нанопорошков для получения красителей и пигментов различного рода является новым в данный момент.

Основной целью данной работы является применение нанопорошков для получения красок для декорирования керамических изделий.

В качестве объектов исследования были взяты нанопорошки: Al_2O_3, Cu, Ni, W, Cr, которые смешивали с бессвинцовой фриттой в различных

соотношениях. Связывающим веществом выступал глицерин. После нанесения красок на глазированную поверхность и сушки изделие подвергали обжигу при температурах 1000–1200 °С.

После обжига были получены различные оттенки серого, коричневого и бирюзового цвета.

Степень шероховатости увеличивается при переходе от 1 до 3 образца. Поверхность образцов 4 и 6 гладкая.

Исследования показали, что композиции на основе бессвинцовой фритты и нанодисперсных металлов могут быть использованы в качестве надглазурных красок для керамических изделий. По данным, приведенными в таблице, можно сделать вывод о том, что применение данных нанопорошков дает возможность получения окраски керамики с доминирующей длинной волны в диапазоне 417–523 нм.

Таблица 1. Результаты обжига образцов керамических красок на воздухе при $T_{обж.} = 1050$ °С

Шифр образца	Компонентный состав	Характер окраски	Образец цвета
1	Фритта, порошок Cu + Fe + Ni	Коричневая с черными пятнами, поверхность неровная	$\lambda = 523$ нм
2	Фритта, порошок Cu + Ni + Fe + Cr	Серая поверхность с черными вкраплениями	$\lambda = 518$ нм
3	Фритта, порошок Ni + Fe + Cr	Коричневая со светлыми пятнами	$\lambda = 498$ нм
4	Фритта, порошок Fe + Cr + Cu (2-2-1)	Коричневая с черными и зелеными вкраплениями	$\lambda = 417$ нм
5	Фритта, порошок Ni + Al_2O_3 (4-1)	Золотистая (желто-серая), поверхность матовая	$\lambda = 573$ нм
6	Фритта, порошок Al_2O_3 + Cu (1-2)	Светло-бежевая с бирюзовыми пятнами	$\lambda = 418$ нм

Список литературы

1. Хабас Т.А. Нанопорошки металлов в технологии керамики: учебное пособие. 2-е изд.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.– 230 с.
2. Кулинич Е.А., Хабас Т.А., Николаева О.О. // Известия Томского политехнического университета, 2009.– Т.314.– №3.– С.15–18.

Исследование процессов фтораммонийной обработки магнийсодержащих силикатов

Ш.М. Шарафеев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sms4@tpu.ru

При получении современных керамических материалов актуальной является задача управления фазовым составом керамики, особенно при использовании природных сырьевых компонентов. Силикатсодержащие минералы являются кристаллической основой для большого класса керамических материалов, при этом обычным технологическим приемом является дошихтовка масс на основе природного сырья чистыми оксидами, например, Al_2O_3 для получения муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) или MgO для получения энстатита ($MgO \cdot SiO_2$) и форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$). Реакции синтеза подобных минералов, особенно в твердой фазе, протекают длительно и при высокой температуре. Альтернативным путем достижения требуемого фазового состава керамики является удаление из структуры природных минералов, входящих в состав шихты, избыточного оксида кремния. Изучение подобного рода процессов, приводящих при удалении оксида кремния к дополнительной активации компонентов шихты, является перспективным и актуальным.

Анализируя ряд научных исследований [1, 2], можно сделать вывод об исключительном удобстве фторидной технологии в получении керамики. В основе ее лежит реакция взаимодействия кремниевой составляющей силикатсодержащего минерала с фторирующим агентом:

$$SiO_2 + 3NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O + NH_3$$

В качестве силикатсодержащего минерала был использован тальк Онотского месторождения (Иркутская область). Тальк ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) – минерал, кристаллическое вещество. В природе встречается в виде жирных на ощупь масс. Имеет слоистую структуру благоприятную для фторирования [3].

В роли фторирующего агента был выбран гидродифторид (ГДФА) аммония (NH_4HF_2) – бесцветное слегка гигроскопичное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Температура плавления – 126,45 °C, температура кипения близка к 240 °C [4]. Выбор данного вещества в качестве реагента был обусловлен его высокой химической активностью и относительно невысокой стоимостью.

Реакция между тальком и фторирующим агентом выглядит следующим образом:

$$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 3NH_4HF_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3(MgO \cdot SiO_2) + (NH_4)_2SiF_6 + 3H_2O + NH_3$$

В результате получается соединение стехиометрического состава $MgO \cdot SiO_2$ – энстатит. Теоретически, изменяя количество ГДФА, мы можем получать соединения с разным соотношением $MgO : SiO_2$ в продукте реакции. В работе были исследованы составы с недостатком и избытком ГДФА относительно реакции получения энстатита, а также проба чистого талька (таблица 1).

Таблица 1. Составы исследуемых компонентных смесей

Соотношение Тальк : ГДФА (моль)	Содержание компонентов в смеси, % мас.		Соотношение $MgO : SiO_2$ в продукте (моль)
	Тальк	ГДФА	
1 : 0	100	–	–
1 : 2	76,83	23,13	1 : 1,11
1 : 3	68,85	31,15	1 : 1
1 : 7,5	46,93	53,07	1 : 0,5

Методика работы заключалась в проведении химической реакции между тальком и ГДФА (с участием жидкой фазы) с последующим удалением побочных продуктов и непрореагировавшего фторирующего агента путем термической обработки образцов (температура сублимации гексафторсиликата аммония составляет около 320 °C). Конечной стадией являлся обжиг смесей при температуре 1050 °C (тальк теряет конституционную воду с образованием энстатита [3]).

Получившиеся образцы были изучены методом рентгенофазового анализа. В ходе расшифровки рентгенограмм было установлено, что в результате взаимодействия талька с ГДФА действительно образуются энстатит и форстерит. Однако, при избыточном количестве фторирующего агента проходит побочная реакция, в результате которой образуется фторид магния.

Список литературы

1. Хабибулин Ш.А. Дисс. … магистр.– Томск: Томский политехнический университет, 2013.– 126 с.
2. Погребенкова В.В. Дисс. … канд. техн. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2010.– 175 с.
3. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов.– М.: Высшая школа, 1966.– 462 с.
4. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов: учебное пособие. Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева.– М., 1990.– 162 с.

Применение процесса ГЖС в технологии дисперсных материалов

А.А. Шевченко

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.К. Семакина

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nataliya@tpu.ru

Наличие в сырье тонких и сверхтонких частиц усложняет технологию их разделения, приводит к потерям ценных компонентов, ухудшает экологическую обстановку. Проблемой остается дальнейшая переработка и использование тонкодисперсных частиц, невозможные без их гранулирования в ряде случаев с частицами другой природы. Эти проблемы успешно решаются с применением процесса гранулирования в жидкой среде (ГЖС).

Процесс гранулирования проводится в среде, имеющей полярность, противоположную полярности поверхности частиц дисперсного материала, а в качестве связующего используются жидкотекучие вещества, однополярные с агрегируемыми частицами, которые их хорошо смачивают и не смешиваются с дисперсионной средой. Образование гранул происходит при интенсивном перемешивании трехфазной системы.

Образование достаточно прочных гранул из дисперсных частиц, взвешенных в жидкой среде, обусловлено сочетанием физико-химических и гидродинамических факторов. Эффективность гранулирования растет с увеличением разности полярностей фаз, участвующих в процессе. Установлено, что увеличение разности полярностей между дисперсной фазой и дисперсионной средой увеличивает тенденцию частиц к агрегированию, проявляющуюся в увеличении их седиментационного объема.

На границе раздела двух жидких фаз природа твердых частиц про-

является с большей силой, чем на границе газ-жидкость, наблюдаемых в обычных методах гранулирования. В связи с этим возникает принципиальная возможность, изменяя физико-химические свойства поверхности частиц, чему благоприятствует жидкая среда, разработать процесс, обеспечивающий получение гранул из тонкодисперсного материала различной природы. Исходя из этих условий, были разработаны технологии гранулирования тонкодисперсных частиц полиолефинов, используемых в качестве носителей; гранулирования минеральных солей с сапропелями для получения неслеживаемых удобрений; получения мелкосферических катализаторов, угольных частиц и волокон.

Отработка элементов этих технологий включала следующие исследования:

– модификацию поверхности тонкодисперсных частиц, включая выбор модификаторов, их оптимальную концентрацию и время обработки;
– выбор и условия приготовления связующих жидкостей;
– оценку совместимости тонкодисперсных частиц различной природы в грануле;
– измерение сил сцепления агрегируемых частиц в грануле;
– определение оптимальных режимов гранулирования (соотношение Т : Ж, расход связующей жидкости, время гранулирования).

Гранулы из полиолефинов показали высокую эффективность в качестве носителей при выделении тонкозернистых ценных минералов. Условия применения носителя: содержание ценных минералов не более 0,18 г/т; соотношение Т : Ж = 1:4; расход носителя 0,8–1,0 % от твердой массы; контакт суспензии с носителем достигается перемешиванием в течение 4–6 мин. Перед введением носителя пульпа обрабатывается реагентами, принятыми в практике обогащения руд.

Технология получения комплексных гранулированных органоминеральных удобрений позволила рационально использовать озерные сапропели Томской области и создавать неслеживаемые удобрения любого заданного состава пролонгированного действия

Для селективного извлечения тонкозернистых ценных минералов из рудных шламов предлагается использовать гранулы размером 5 мм, состоящие из тонких частиц полиолефинов и аполярного вещества. Гранулы вводят в пульпу, предварительно обработанную собирателем. После 5–10 минут перемешивания ценные минералы на 90–99,9 % концентрируются в грануле.

Отработаны оптимальные режимы гранулирования пылевых частиц полиолефинов, как обособлено, так и в смеси со стабилизаторами

и наполнителями различной природы, в том числе требующей предварительной гидрофобизации поверхности частиц.

Результаты исследований механизма грануляции сажи из водных суспензий и определение оптимальных условий ведения процесса позволили разработать высокоэффективный процесс разделения сажеводяных суспензий с одновременным получением сажемазутных гранул размером 2–4 мм, пригодных для дальнейшего использования в качестве топлива.

Синтез нанокомпозитных электродов на основе углеродных материалов и оксидов металлов для суперконденсаторов

С.И. Юсин[1,2], А.Г. Баннов[2], А.А. Тимофеева[2]

[1]Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

[2]Новосибирский государственный технический университет, 630128, Россия, г. Новосибирск, пр. Маркса 20, Yusin.s@ya.ru

Химические источники электрической энергии широко используются в промышленности, бытовой и компьютерной технике. К ним, в частности, относятся суперконденсатор – устройство для накопления заряда и энергии электрического поля, «обкладками» в котором служит двойной эклектический слой на границе электрода и раствора, и работает за счёт ионного переноса между электродами и/или электрохимической реакции на электроде.

Основные свойства суперконденсаторов – удельная ёмкость и плотность энергии. Удельная ёмкость конденсатора напрямую зависит от двойного электрического слоя, его площади и проводимости материала, следовательно, повысить это значение возможно увеличивая поверхность электрода. Поэтому в качестве основы для композиционного материала в данной работе был выбран высокоэлектропроводный активированный углеродный волокнистый материал (АУВМ) марки УВИС-АК-В-240 с поверхностью 2000 см^2/г. В качестве наносимого соединения были выбраны оксиды/гидроксиды переходных металлов: MnO_2, $Ni(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ – прекурсоры их дёшевы, доступны и не требуют особого обращения, а также эти материалы показывают высокую стойкость в электролитах, стабильность при заряде-разряде суперконденсатора и высокую удельную ёмкость.

Несмотря на широкие перспективы практического применения композиционных материалов на основе углерода и соединения металла до сих пор не выработано общепризнанной стратегии их получения: свойства материала в значительной мере определяются не только типом основы и наносимого соединения, но и технологией синтеза.

В данной работе частицы кислородсодержащих соединений металлов осаждались из растворов на АУВМ с помощью электрофореза в контролируемых условиях. Такой метод основан на перемещении коллоидных частиц к поверхности электрода под действием эклектического поля. Непосредственно перед процессом электрофореза готовили коллоидный раствор (C = 0,01 М, V = 0,1 л) с частицами (размер 1–100 нм) кислородсодержащего соединения металла, который прямотоком пропускали через АУВМ, закреплённый в электрохимической ячейке. При этом на электрод подавался постоянный ток. После этого образец промывался и высушивался, затем измеряли его удельную ёмкость.

Для оценки размеров наносимых соединений, прочности сцепления и распределения осадка по волокну, полученные композиционные материалы были просканированы на электронном микроскопе HitachiTM-1000. Из рисунка 1 видно, что данный метод нанесения позволяет получить осадок, который обволакивает волокна материла, соединения прочно сцеплены с основой, кристаллы достигают размера 40 мкм и больше, реакционная поверхность материала возрастает. Таким образом, электрофорезом можно получать устойчивые к механическим воздействиям композитные материалы.

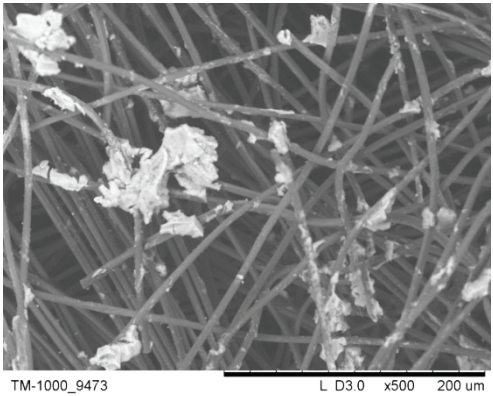


Рис. 1.

В таблице сведены показатели процесса электросорбции и свойств полученных композиционных материалов в зависимости от условий электрофореза: максимальная удельная ёмкость получена на композите АУВ – $Ni(OH)_2$ (~377 Ф/г) – она возрастает в ~7 раз по сравнению с исходным материалом, при нанесении 30% по массе осадка. С уменьшением скорости развёртки потенциала ёмкость для всех композицион-

Таблица 1. Показатели процесса электросорбции и свойств полученных композиционных материалов

Композит	Показатели					
	Удельная ёмкость (Ф/г) в зависимости от скорости развёртки, мВ/с			Средняя скорость протока, мл/с	Масса осадка, г	ω
	2	5	10			
АУВМ$_{(исход)}$	52	39	30	–	–	–
АУВМ – MnO_2	176	100	42	0,010	0,012	50 %
АУВМ – $Co(OH)_2$	322	210	120	0,012	0,010	46 %
АУВМ – $Ni(OH)_2$	377	252	123	0,017	0,007	30 %

ных материалов возрастает, т.к. увеличивается время для формирования двойного электрического слоя в глубине пор, что приводит к увеличению значения ёмкости. Однако, различные частицы соединений металлов в коллоидных растворах, по-видимому, имели разный размер, что сказывалось на скорости протока раствора и на количестве сорбирующегося осадка.

Секция 2 Химия и химическая технология органических веществ и материалов

Синтез бис(имидазол-1-ил)алканов и комплексов N гетероциклических дикарбенов на их основе

Т.В. Гончарова
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова, 656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, lira650810@mail.ru

N-гетероциклические карбены широко изучаются, в особенности их подготовка, стабильность, стерео электронные свойства и использование в катализе. Непрерывный рост интереса к N-гетероциклическим карбенам в химии показывается в публикации всех внедрений, касающихся N-гетероциклических карбенов появившихся в последнее десятилетие.

Химическая стабильность и координационная универсальность являются двумя главными свойствами N-гетероциклических карбенов, что помогли их быстрому развитию [1].

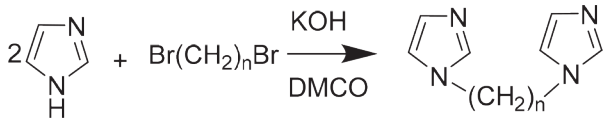
Наиболее известны гетероциклические карбены на основе производных имидазола – имидазолилидены, среди комплексов этих карбенов широко применяется рутений-содержащий катализатор Граббса, применяемый для метатезиса олефинов [2].

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в химии N-гетероциклических карбенов в последние годы большинство полученных на данный момент N-гетероциклических карбенов – это различные пятичленные имидазол- и имидазолин-2-илидены. N-гетероциклические карбены с большим размером цикла практически не изучены, хотя они представляют очень большой интерес [3].

Целью работы является разработка методов синтеза N-гетероциклических дикарбенов на основе полидентатных лигандов – производных имидазола и комплексных соединений этих карбенов с переходными металлами.

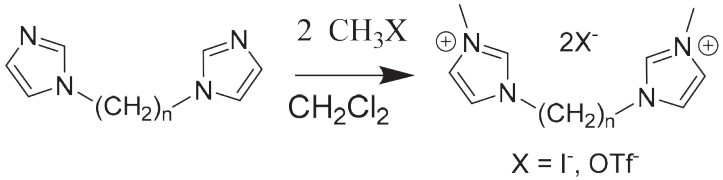
Взаимодействием имидазола с дибромпроизводными в суперо-

сновной среде ДМСО-КОН были получены бис(имидазол-1-ил)алканы с выходом 80–95 %.



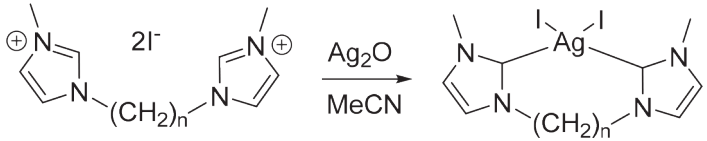
где n = 1–12.

Прекурсорами для получения комплексов карбенов являются соли диимидазолия:



где n = 1–12, OTf = [$CF_3SO_3^-$].

При их взаимодействии с оксидом серебра Ag_2O в ацетонитриле были получены кристаллические продукты.



Структура полученных соединений была подтверждена методом ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии.

Таким образом, в данной работе получены первые примеры комплексов дикарбенов – производных имидазола с длинными полиметиленовыми цепочками между гетероциклами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №14-03-98006 р_сибирь_а и №13-03-98033 р_сибирь_а.

Список литературы

1. Poyatos M., Mata J., Peris E. // Chem. Rev. 2009.– Vol.109.– P.3677–3707.
2. Scholl M., Ding S., Lee C.W., Grubbs R.H. // Org. Lett. 1999.– Vol.1.– P.953–956.
3. Колычев Е.Л., Портнягин И.А., Хрусталев В.Н., Нечаев М.С. // Научно-техническая конференция ИНХС РАН (2009, г. Москва).

Магнитоуправляемый реагент на основе поливалентного иода как медиатор окисления спиртов

М.В. Громов, О.А. Гусельникова
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель П.С. Постников

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mvg8@tpu.ru

Впечатляющее развитие химии поливалентного йода в последние годы отражается ростом числа публикаций и обзоров в этой области [1]. Сейчас соединения поливалентного йода являются коммерчески доступными реагентами и часто используются в «зеленых» методах синтеза [2]. Реакции мономерных соединений поливалентного йода приводят к образованию соответствующих иодаренов как побочных продуктов реакции, которые обычно сложно отделимы от реакционной массы. В то время как их модификации на полимерных подложках сохраняют реакционноспособность с добавлением возможности переработки и вторичного использования [3], однако использование магнитных наночастиц металлов описано не было.

Таким образом, целью работы был синтез магнитоуправляемых рециклизуемых катализаторов на основе поливалентного йода. В качестве такого материала были выбраны наночастицы железа, модифицированные с использованием арендиазоний тозилатов. Модификация осуществлялась при комнатной температуре добавлением водного раствора 4-иодобензолдиазоний тозилата к свежеприготовленной суспензии наночастиц металла в течение 5–10 минут с бурным выделением газа:

Каталитические свойства полученных наночастиц как медиаторов процессов окисления были апробированы в реакции окислительной трансформации 4-нитробензилового спирта. Окисление проводилось в водном ацетонитриле с использованием трет-бутилгидроперекиси, м-хлорпербензойной кислоты и оксона как основных окислителей при

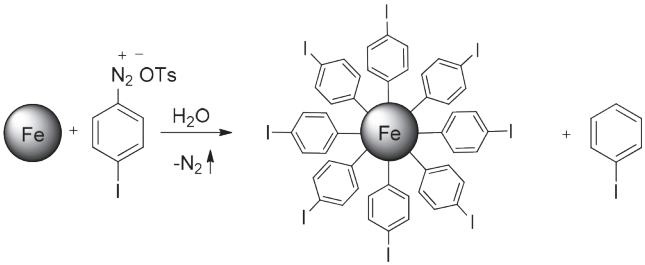


Рис. 1. Схема модификации наночастиц железа с использованием 4-йодобензолдиазоний тозилата

варьировании температурных режимов от комнатной температуры до 60 °C.

При использовании указанных окислительных систем в течение 24 часов продукты окисления обнаружены не были.

В качестве альтернативы была исследована реакция окисления борнеола в классических условиях окисления спиртов. Полная конверсия субстрата наблюдалась через 12 часов. Был получен продукт окисления камфоры с выходом 92 %.

Однако, в ходе данной реакции наблюдалась деградация наночастиц железа и потеря магнитных свойств, а маточные растворы давали качественную пробу на Fe^{2+} и Fe^{3+}. Предполагается, что наночастицы железа при повышенных температурах в присутствии сильных окислителей подвержены деградации и окислению до соответствующих солей.

Таким образом, было показано, что ковалентно иммобилизованные на поверхности магнитных наночастиц соединения иода проявляют высокую активность в качестве медиаторов процессов окисления спиртов. Однако требуется разработка более мягкой и эффективной системы окисления органических субстратов путем варьирования температуры, окислителя и функциональных групп, входящих в состав магнитного катализатора.

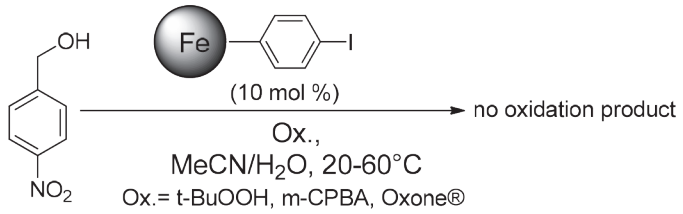


Рис. 2. Схема окисления 4-нитробензилового спирта с использованием наночастиц железа, модифицированных 4-йодбензолдиазоний тозилатом

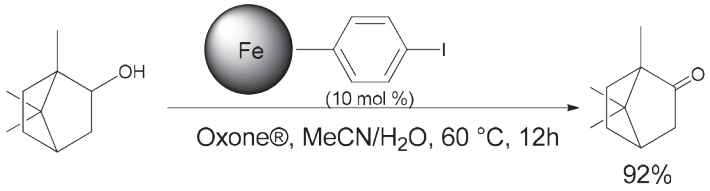


Рис. 3. Схема окисления борнеола с использованием наночастиц железа, модифицированных 4-йодарендиазоний тозилатом

Список литературы

1. Wirth T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005.– №117.– P.3722–3731.
2. Zhdankin V.V., Stang P.J. Chem. Rev. 2008.– №108.– P.5299–5358.
3. Zhdankin V.V., J. Org. Chem. 2011.– №76.– P.1185–1197.

Получение солей моно- и дипиразолия из иодпроизводных пиразола

Л.В. Затонская

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Потапов

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова, 656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 46, linok662@mail.ru

Известно, что соли пиразолия являются исходными веществами для получения N-гетероциклических карбенов, свойства которых в последнее время все больше и больше привлекают внимание ученых [1]. Именно поэтому целью нашей работы является разработка методов синтеза солей моно- и дипиразолия из ранее полученных нами иодпроизводных пиразола [2].

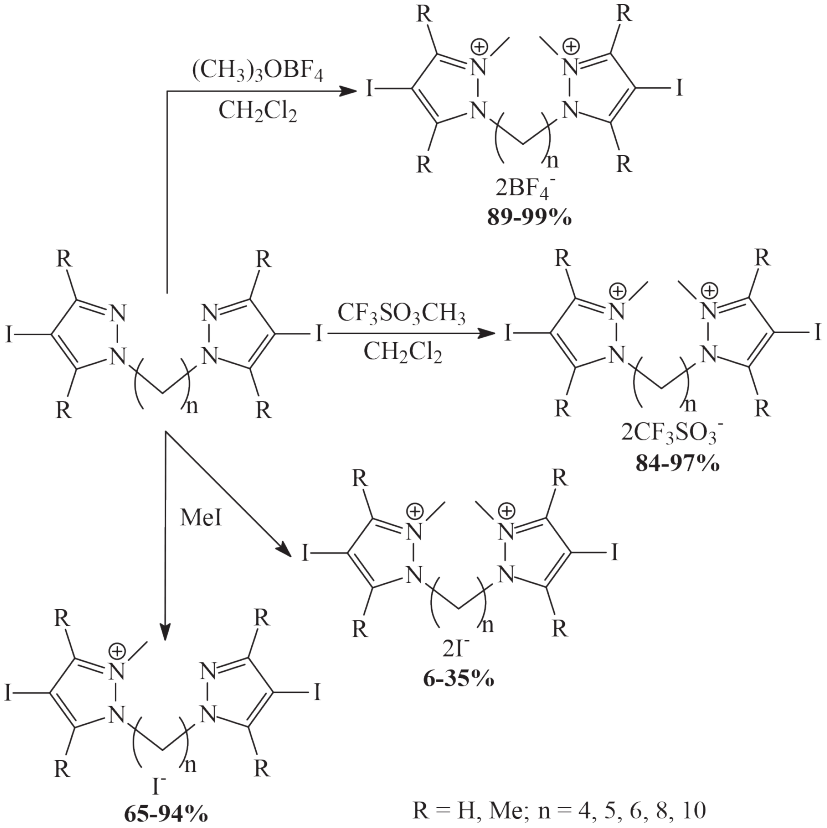
В качестве алкилирующих агентов были использованы: иодистый метил (MeI), триметилоксония тетрафторборат ($(CH_3)_3OBF_4$), метил трифлат ($CF_3SO_3CH_3$). Способ получения солей пиразола основан на переводе иодпроизводных в соли путем алкилирования атома азота во втором положении пиразольных циклов алкилирующим агентом.

В результате были получены новые соединения – соли моно- и дипиразолия, выходы которых представлены на схеме.

Предложенные новые методы синтеза солей пиразолия обеспечивают высокие выходы продуктов, отдельно хочется отметить, что при взаимодействии иодпроизводных пиразола с иодистым метилом во всех случаях основным продуктом являются соли монопиразолия, но при взаимодействии CH_3I с 1,10-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)деканом основным продуктом является соль дипиразолия с высоким выходом 98%.

Также следует отметить, что только при взаимодействии иодпроизводных пиразола с иодистым метилом одновременно образуются соли моно- и дипиразолия, в остальных же случаях, при использовании в качестве алкилирующих агентов триметилоксония тетрафторбората или метил трифлата – соли дипиразолия.

Строение полученных соединений было подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C. Анализ ЯМР-спектров позволил определить химические сдвиги сигналов ($N\text{-}CH_3$), отвечающих за образование



солей моно- и дипиразолия. В результате была выявлена следующая закономерность: значения химических сдвигов сигналов солей моно- и дипиразолия (где R = H) и солей (где R = Me) различаются:

– для солей моно- и дипиразолия, где R = H: спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6): δ, м.д.: 4,09 с (3(6)H, N-CH_3); спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6): δ, м.д.: 37,0 (N-CH_3));
– для солей моно- и дипиразолия, где R = Me: спектр ЯМР ^{1}H (DMSO-d_6): δ, м.д.: 4,01 с (3(6)H, N-CH_3); спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6): δ, м.д.: 35,1 (N-CH_3)).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №13-03-98033 р_сибирь_а и №12-03-31197 мол_а.

Список литературы

1. Han Y., Lee L.J., Huynh H.V. // Chem. Eur. J. 2010.– Vol.– №16.– P.771.
2. Потапов А.С., Затонская Л.В., Хлебников А.И. // Ползуновский вестник, 2013.– №1.– С.7–9.

Возможности направленного синтеза производных пиперидина с заданным биологическим действием

С.С. Ибраева[1], Ж.К. Куатбекова[2], С.Р. Уахитова[2], Л.А. Алпысбай[2]
Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Искакова Т.К.

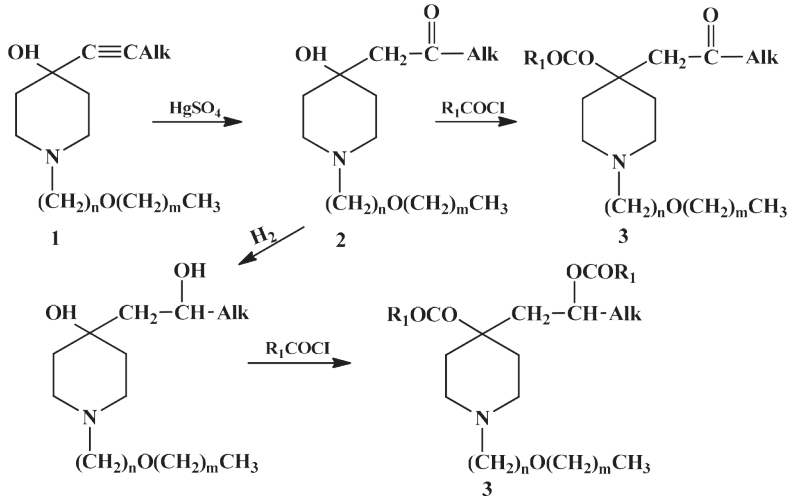
[1]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»,
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова 106

[2]Казахстанско-Британский технический университет
050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би 59, symba_t@mail.ru

Количество научных исследований в области лекарственной химии быстро растет во всем мире. Однако разработка нового лекарственного вещества требует больших временных и материальных затрат. Успешное использование достижений органической химии тесно связано с другими дисциплинами, например, с медициной и фармакологией, и в связи с этим создание новых лекарств становится все более сложным и комплексным. Целенаправленный синтез фармакологически активных соединений в основном базируется на накопленных за многие десятилетия знаниях о взаимосвязи структура-активность, которые постоянно пополняются, расширяются и нивелируются. В этих условиях необычайно актуален научный прогноз, с помощью которого можно определить, какие виды биологического действия присущи соединениям с заданной структурой.

В связи с этим прогноз, сделанный с помощью компьютерной программы PASS, интересен с точки зрения выбора направления структурной модификации соединения-лидера. В основу настоящего исследования заложены результаты прогнозирования биологической активности, свидетельствующие о том, что производные 1-(2-этоксиэтил)-4-(алкан-2-он-1-ил)пиперидина, содержащие в 4-положении ацилоксигруппу группу, могут обладать анальгезирующим, местноанестезирующим, спазмолитическим и иммуномодулирующим действием.

Для направленного создания новых потенциальных лекарственных средств, содержащих в своей структуре фармакофорный N-алкоксиалкилпиперидиновый фрагмент, нами была осуществлена реакция гидратации 4-алкинилпиперидолов 1 по Кучерову. В результате с выходами



85–92 % получены соответствующие кетоспирты 2, об образовании которых свидетельствует исчезновение полосы поглощения C≡C связи и появление полосы колебаний C=O связи в их ИК спектрах.

Положение карбонильной группы в молекулах кетопиперидолов 2 определено на основании данных спектроскопии ЯМР ^{1}H и расчетов значений химических сдвигов алканон-2-онов и алканон-1-онов, произведенных по программе ChemOffice 2010, которые подтвердили приписываемое соединениям 2 строение с кетогруппой, расположенной в β-положении к пиперидиновому кольцу.

В спектрах ЯМР ^{13}C кетоспиртов 2 сигнал C_4 резонирует в области 66–67 м.д., а углерод карбонильной группы прописывается в виде синглета при 214 м.д. Образование 2-алканонпроизводных подтверждается данными спектров ЯМР ^{1}H, где при 2,49 м.д. появляется синглет протонов метиленовой группы с удвоенной интенсивностью.

Для повышения гидрофильности веществ восстановлением кетоспиртов 3 получены соответствующие диолы 4. В спектрах ЯМР ^{13}C диолов имеют место синглет C_4 в области 69,3 и 69,9 м.д. и дублет сигнал углерода при гидроксильной группе боковой цепи при 68,8 и 70,0 м.д. Сигналы C_2 и C_6 пиперидинового цикла наблюдаются в виде отдельных триплетов, что, по-видимому, связано с их магнитной неэквивалентностью.

Для изучения фармакологической активности ацилированием кетоспиртов 3 и диолов 4 с последующей обработкой полученных гидрохлоридов поташом синтезированы их сложные эфиры.

Как и предполагалось, ацилпроизводные ряда кетоспиртов и диолов проявляют анальгезирующие, местноанестезирующие, имуностимули-рующие и антибактериальные свойства, причем практически все изученные соединения обладают низкой токсичностью.

Синтез и исследование свойств арил- и гетероарилдиазоний трифторметансульфонатов

А.Ж. Касанова, М.Т. Естаева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Краснокутская

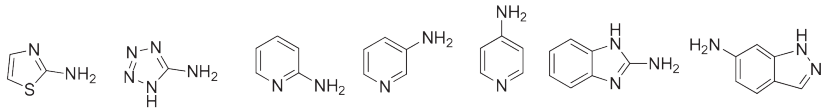
Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asiyakass@mail.ru

Ароматические карбоциклические и гетероциклические соли диазония играют важную роль в современном органическом синтезе, являясь, например, ценными полупродуктами при получении красителей и биологически активных веществ.

Целью работы является разработка экономичного, удобного метода синтеза ароматических карбоциклических и гетероциклических солей диазония трифторметансульфокислоты и изучение их свойств.

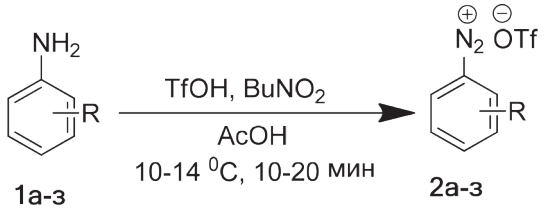
Показано, что под действием Bu-NO_2, трифторметансульфокислоты в уксусной кислоте анилины (1а-з) превращаются в соответствующие арендиазоний трифторметансульфонаты (2а-з) с высокими выходами (схема 1).

Структура синтезированных арилдиазоний трифлатов (2а-з) доказывалась методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Интегрированный ДТА/ТГА/ДСК анализ (температура и энергия разложения) подтвердил устойчивость и безопасность этих солей (2а-з).



(3 а) (3 б) (3в) (3 г) (3 д) (3 е) (3 ж)

Мы впервые исследовали реакционную способность ароматических гетероциклических аминов (3а-ж) в реакции диазотирования под действием Bu-NO_2, TfOH в уксусной кислоте, т.е. в условиях успешного синтеза арендиазоний трифторметансульфонатов, описанного выше. Было показано, что π-избыточные гетероциклические амины 3а, 3б, 3е и 3ж диазотируются быстро в течение 10–20 мин., образуя соответствую-



R= H (2а). 4-NO_2 (2б), 2-NO_2 (2в), 4-OCH_3 (2г), 4-CH_3 (2д), 4-COOH (2е), 4-But (2ж), 2-I (2з)

Схема. 1.

щие соли диазония (4а, 4б, 4е, 4ж) (положительная проба на β-нафтол), структура которых доказывалась опосредованно, через соответствующие иод- и азидо-производные (ГХМС) (схема 2).

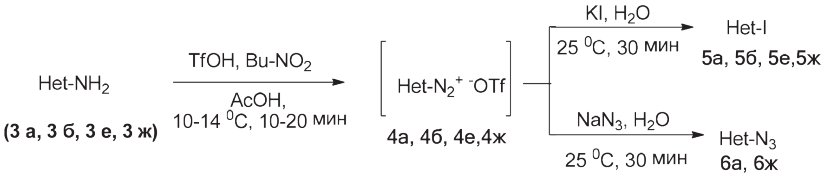


Схема. 2.

Диазотирование аминопиридинов (3в-д) в аналогичных условиях протекало медленнее, при этом основным продуктом превращения были не соли диазония, а соответствующие пиридилтрифлаты (7в-д) (ГХМС) (схема 3).

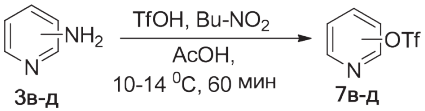


Схема. 3.

Схожее поведение аминопиридинов (3в-д) наблюдалось и ранее при использовании систем $NaNO_2$/p-TsOH/водная паста или ацетонитрил [1, 2].

Таким образом, мы впервые показали, что система Bu-NO_2/TfOH в уксусной кислоте может быть с успехом использована для синтеза устойчивых, пожаро-взрывобезопасных, хорошо растворимых ароматических карбоциклических солей диазония. При этом ароматические гетероциклические амины в указанных условиях в зависимости от стро-

ения превращаются либо в соли диазония, либо в эфиры трифторметансульфокислоты.

Работа выполнена при поддержке гранта Гос.задание «Наука» проект №2387. Краснокутская Е.А. благодарит фонд РФФФИ грант №14-03-00743а за финансовую поддержку при выполнении аналитической части работы.

Список литературы

1. Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov W.D., Filimonov V.D. // Tetr. Lett., 2011.– №52.– С.82–87.
2. Krasnokutskaya E.A., Semenischeva N.I., Filimonov V.D., Knochel P. // Synthesis. 2007.– №1.– С.81–84.

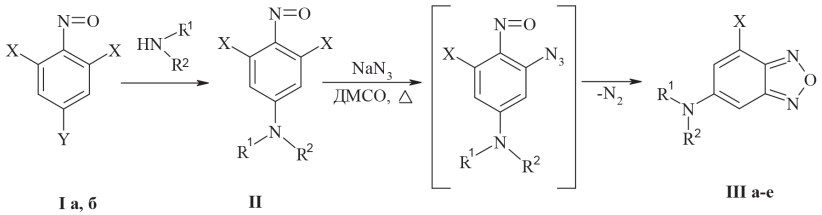
Новый способ получения 6-амино-4-галоген-2,1,3-бензоксадиазолов

А.С. Кузнецова, Ю.А. Шупыро
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев

Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева,
660049, Россия, Красноярск, ул. А. Лебедевой 89, gornostaev@kspu.ru

Производные 2,1,3-бензоксадиазолов (бензофуразанов) обладают широким спектром биологической активности и могут быть использованы в качестве иммунодепрессивных или антилейкемических препаратов [1]. Также некоторые бензофуразаны обладают люминесцентными свойствами и могут применяться в биохимических исследованиях в качестве флуоресцентных меток [2].

Ранее нами были синтезированы производные 2,1,3-бензоксадиа-

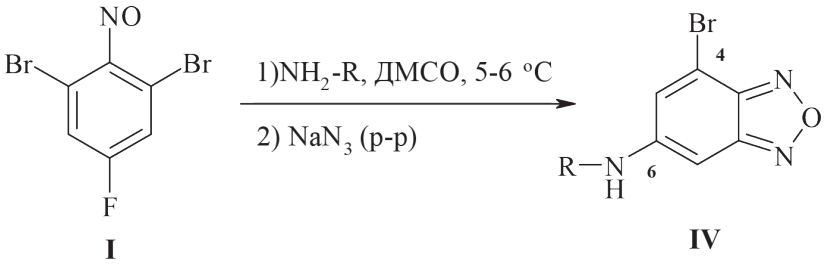


I, X = Br : Y = F (а), X = Cl : Y = H (б)

III,Y = F, X = Br: R^1,R^2 = $(CH_2CH_2)_2O$ (а); $(CH_2)_4$ (б); $(CH_2)_5$ (в);R^1 = R^2 = Me (г);
Y = H, X = Cl: R^1 = R^2 = Me (д); R^1,R^2 = $(CH_2CH_2)_2O$ (е).

зола на основе 2-галоген-4-амино-нитрозобензолов, полученных путем взаимодействия вторичных аминов с субстратами I. Полученные бензофуразаны III, содержащие в молекуле атом галогена и аминогруппу обладают люминесцентными свойствами [3].

Бензоксадиазолы, содержащие в 6-ом положении вторичную аминогруппу таким способом получить не удается, это связано с затруднением при выделении их предшественников – 2-галоген-4-аминонитрозобензолов. Проведение синтеза без выделения промежуточных веществ (2-галоген-4-аминонитрозобензолов) веществ является более удобным и позволяет увеличить выход конечных веществ. Синтез включает следующие стадии: 1) взаимодействие 4-фтор-2,6-дибромнитрозобензола в ДМСО с первичными аминами; 2) циклизация 2-бром-4-аминонитрозобензола под действием избытка азида натрия.



IV, R = Pr (а), Bu (б),*i*-Bu (в)

Полученные продукты IV обладают люминесцентными свойствами и потенциально могут быть использованы в биохимических исследованиях, а наличие в их молекулах вторичной аминогруппы позволяет проводить их химическую модификацию.

Список литературы

1. Gosh P.B., Whitehouse M.W. // J. Med. Chem. 1968.– Vol.11.– №2.– P.305–311.
2. Ishiguro K., Ando T., Goto H. // BioTechniques. 2008.– Vol.45.– №4.– P.465–468.
3. Горностаев Л.М., Бочарова Е.А., Долгушина Л.В., Багрянская И.Ю., Гатилов Ю.В. // ЖОрХ. 2010.– №46.– P.702.

Разделение оптических изомеров 2-N-метиламино-5-хлорбензгидрола

А.К. Куманова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксенок
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Alinur-90@mail.ru

Количество людей с установленным диагнозом эпилепсии в Российской Федерации на 2012 год составило 2,98 % на 1000 населения [1]. Поэтому улучшение существующих и создание новых, менее токсичных, противосудорожных препаратов является актуальной задачей. Одним из путей улучшения свойств лекарственных препаратов является получение энантиомерных лекарственных соединений, так как фармакологическая активность рацемических препаратов обычно связана с действием лишь одного энантиомера [3]. Второй или проявляет менее выраженную активность, или совсем не активен, или обладает другими фармакологическими эффектами [4].

Известно, что сернокислая соль 2-N-метиламино-5-хлорбензгидрилмочевины проявляет выраженную противосудорожную активность [2]. Однако биологические испытания данного соединения проводились на рацемической смеси. Поэтому получение и исследование отдельных энантиомеров данного соединения представляет большой научный интерес.

По разработанной ранее методике замещенные бензгидрилмочевины получают из соответствующих бензгидролов 2 (схема 1).

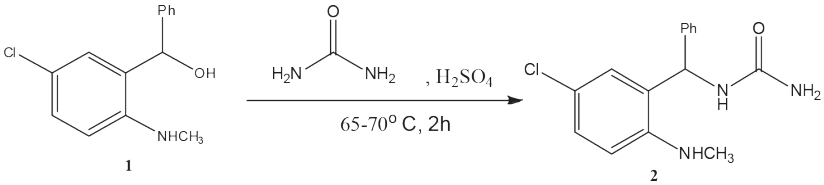


Схема. 1.

Поэтому в качестве модельного субстрата для отработки условий получения энантиомеров был использован гидрол 1.

В качестве метода получения энантиомеров было выбрано расщепление рацемата через образование диастереомерных аммонийных солей с L-(+)-винной кислотой (схема 2).

Данный метод привлекает доступностью реагентов, а также возможностью получения обоих энантиомеров в одном синтезе.

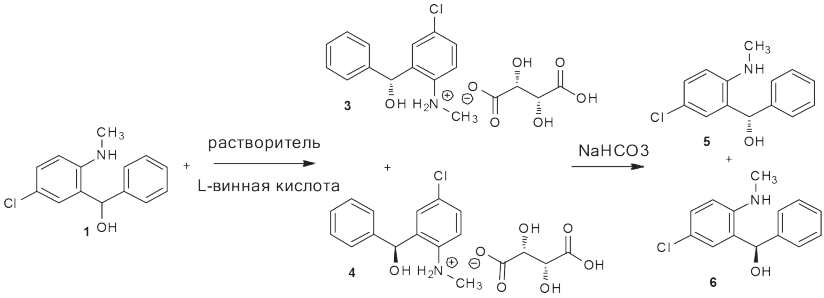


Схема. 2.

Таким образом, целью данного исследования являлось получение энантиомерных форм 2-N-метиламино-5-хлорбензгидрола, субстрата для получения бензгидрилмочевины 2, через разделение диастереомерных тартратов 3–4.

Для осуществления реакции солеобразования были апробированы различные растворители (этанол, ИПС, этилацетат : этанол, этанол : вода, ИПС : вода, вода, ацетонитрил:вода), однако при этом наблюдалось выпадение смеси обоих диастереомеров. Добиться положительных результатов удалось в случае использования в качестве растворителя метанола (таблица 1).

Таблица 1. Разделение гидрола 1 в метаноле винной кислотой

Продукт	Выход, %	Тпл соответствующего тартрата, °С	Удельное вращение [α], °
5	48	85–86	–16.12
6	40	140–142	+11.80

Таким образом, впервые было осуществлено разделение 2-N-метиламино-5-хлорбензгидрола с высокими выходами, с удельным оптическим вращением энантиомера 5 – $[\alpha]_D^{20}$=–16,12° и энантиомера 6 – $[\alpha]_D^{20}$=+11,80°. Дальнейшая работа будет направлена на получение энантиомеров 2-N-метиламино-5-хлорбензгидрилмочевины по аналогичной методике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука», проект №2387.

Список литературы:

1. С.Р. Нурмухаметова, Р.В. Магжанов // Неврология, нейропсихиатрия, психосоматика,– Москва, 2012.– №1.– С.24–28.
2. Патент №2033411; Бюл. №11, 1995 г.
3. Алексеев В.В. // Соросовский образовательный журнал, 1998.– №1.– С.49.
4. Смирнова Л.Г., Гильдеева Г.Н. // Вестник Московского университета. Серия 2. ХИМИЯ, 2012.– Т.53.– №3.– С.147.

Разработка потециальных антибактериальных средств на основе производных биспидина

А.Е. Малмакова, А.Б. Ергалиева, А.О. Какимова, А.Ж. Исмагулова
Научный руководитель – д.х.н., профессор, в.н.с. Т.К. Искакова

Казахстанско-Британский технический университет,
050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Толе би 59, malmakova@mail.ru

В последние годы выявлены неограниченные возможности целенаправленного синтеза соединений, химическая структура которых идентична структуре биологически активных молекул. Среди других факторов биологическую активность соединения зачастую определяет его стереохимия. Параметр «заданные свойства» включает также отсутствие побочных действий, низкую токсичность, повышенную устойчивость, наиболее подходящую форму употребления и т.д.

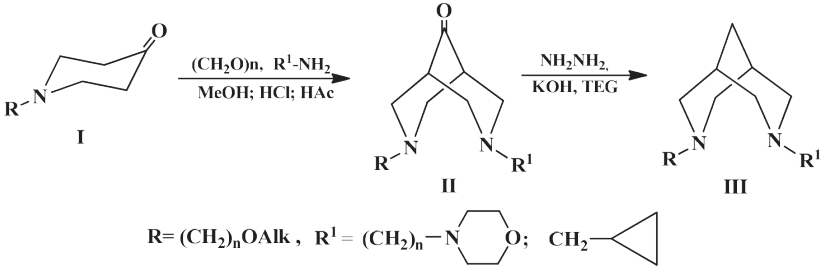
В борьбе с особо значимыми в социальном смысле заболеваниями медицинская химия достигла значительных успехов. Установлено, что ряд производных 3-алкоксиалкил-7-(алкоксиалкил-, гетероциклил-)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана обладают антибактериальным, в том числе и противотуберкулезным действием.

Структурная аналогия с вышеуказанными соединениями легла в основу синтеза новых биспидинов и изучения их антибактериальных свойств. Однако в связи с тем, что большинство противотуберкулезных препаратов могут нарушать иммунологические свойства организма, одной из задач исследования являлось изучение их действия на иммунную систему организма.

Для получения новых полифункциональных гетероциклических структур путем двойной конденсации по Манниху 1-алкоксиалкилпиперидона I, параформа и аминов нами синтезированы новые 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-оны II. Использование доступных исходных реагентов позволило ввести в биспидиновое ядро фармакофорные алкоксиалкильные, циклопропильные, пиперазинильные и морфолильные

фрагменты.

Очистку биспидинонов II осуществляли колоночной хроматографией на окиси алюминия. Структура выделенных продуктов II доказана с помощью современных спектральных методов. Доказательством образования целевых биспидинонов является наличие в ИК спектрах соединений полос поглощения в области ~ 1730 см$^{-1}$, отнесенных к валентным колебаниям карбонильной группы.



Для создания фармакологически активных производных биспидина из 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-онов II и гидразин гидрата в условиях реакции Хуан-Минлона получены биспидины III, на образование которых указывает исчезновение в ИК и ЯМР ^{13}C спектрах параметров, отвечающих карбонильной группе.

В спектрах ЯМР ^{1}H новых производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана II, III сигналы ангулярных протонов 1-H и 5-H наблюдаются в виде уширенного мультиплета вследствие взаимодействия с соседними метиленовыми протонами, а аксиальные и экваториальные протоны 2-H, 4-H, 6-H, 8-H биспидинового цикла образуют четыре дублета дублетов, причем величина вицинальных констант (^{3}J = 2–3 Гц) экваториальных протонов указывает на то, что для гетероциклов II, III наиболее вероятной является конформация двойного кресла.

Разработаны новые фармацевтически приемлемые формы новых соединений, потенциально обладающих широким спектром антибактериального действия, благодаря чему может быть преодолена нежелательная устойчивость некоторых штаммов бактерий к лекарственным средствам.

С помощью компьютерной программы PASS была рассчитана вероятная биологическая активность новых 3,7-диазабицикло[3.3.1] нонанов. Было установлено, что наряду с антибактериальным, обезболивающим и иммуномодулирующим действием они с наибольшей вероятностью могут использоваться для лечения различных фобий, нервных

расстройств, при снижении сосудистого тонуса, угнетении дыхания и сердечной деятельности, оказывать активирующее влияние на обучение, улучшать память и умственную деятельность. Таким образом, синтезированные бициклы могут оказаться достаточно перспективными в разработке новых лекарственных препаратов.

Синтез нового дигликозида изо-Virgaureoside A

М.О. Нагорная
Научный руководитель – ассистент Е.В. Степанова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Nag13_07@mail.ru

Многие фенольные соединения, являясь наиболее распространенными вторичными метаболитами, играют важную роль в регуляции роста растений, развитии и взаимодействии с другими организмами. Фенолгликозиды растений позволяют защищать их от микробных, вирусных и бактериальных патогенов, а так же от поедания насекомыми. Эти соединения обладают противопаразитарной, противоопухолевой и противовирусной активностью [1]. Поэтому, можно предполагать, что данные соединения являются перспективными в качестве ценных лекарственных препаратов.

У фенолгликозидов, производных 4-гидроксибензойной и салицилового спирта ожидаем обширный спектр биологической активности, так как в качестве агликона выступают биологически активные соединения. Так, 4-гидроксибензойная кислота обладает антимикробной активностью, антиоксидантной активностью [2], так же она является одним из эффективных ингибиторов гидроксилазы [3]. Салициловый спирт является эффективным местным анестетиком и обладает противоопистрохозной активностью [4].

Для синтеза дигликозида нами была разработана методика полного синтеза из простых и доступных субстратов. Синтез заключается в получение двух относительно простых фенолгликозидов А и Б, а затем их конденсация с получением дигликозида.

В синтезе гликозида А (рис.1) в качестве исходного субстрата была использована 4-гидроксибензойная кислота 1. Из нее получали этил(4-гидрокси)бензоат 2. Затем полученный сложный эфир гликозилировали при помощи α-D-ацетобромглюкозы (АБГ) с получением гликозида 3. Далее гликозид 3-дезацетилировали с целью освободить для дальнейшей реакции карбоксильную группу и получали гликозид 4. За-

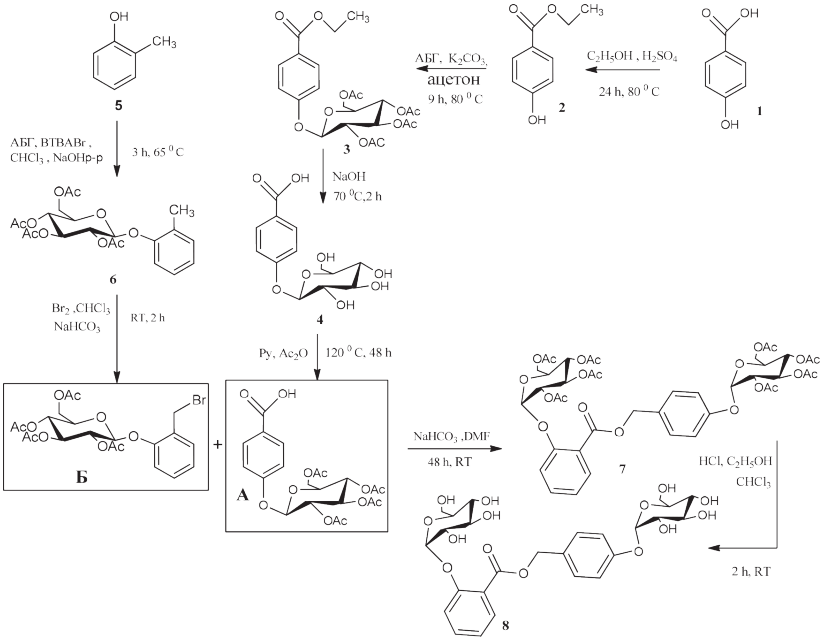


Рис. 1. Синтез изо-Virgaureoside A

тем дезацетилированный гликозид 4 ацетилировали в среде пиридина с образованием гликозида А.

В синтезе гликозида Б исходным субстратом являлся о-крезол 6. Его гликозилировали при помощи АБГ в межфазовых условиях. Далее, полученный гликозид 6 бромировали по метильной группе, в результате чего получали гликозид Б. Промежуточные соединения А и Б. конденсировали с получением дигликозида 7.

Ключевую реакцию селективного снятия ацетильных групп полученного соединения 8 проводили с применением системы HCl-EtOH-$CHCl_3$. Применение этой системы позволяет успешно снять ацетильные защитные группы, без существенного гидролиза пара-гидроксибензоатной сложноэфирной связи с получением целевого дигликозида.

Список литературы

1. Raskin I. Annu Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol. 1992.– №43.– P.439.
2. Merkl R., Hradkova I., Filip V., Smidrkal J., Czech J. Food Sci.– №28.– P.275.
3. Bertani I., Kojic M., Venturi V. Microbiology, 2001.– №147.– P.1611.
4. Elias L., Worrall D., Spencer S., Lim E-K., Doucet C.J.J. Biol. Chem. 2002.– №277.– P.586.

Получение производных бензимидазола и бенкоксазола для синтеза комплексов с металлами

Т.Т.Х. Нгуен
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Е. Трусова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, thuyhongtpu@gmail.com

В настоящее время широкое использование синтетических соединений в области физической органической химии. Актуальные проблемы для химиков – это создать новые хемосенсорные материалы, а также исследование чувствительных и селективных флуороионофоров [1] – соединений, объединяющих в своих молекулах флуорофорный и ион-чувствительные фрагменты. Для усилия этих материалов надо улучшать детекцию катионов металлов, участвующих в биологических процессах, так как получения комплексов из флуоресцентных соединений.

Полученные производные бензимидазола и бензоксазола, как И.Ю. Севрюков и др. [2] проводили реакции получения комплексов между производными с металлами (например с металлами Me^{2+} (схема 1)).

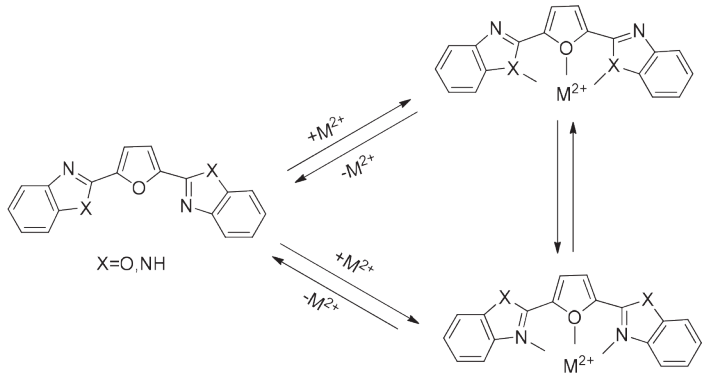


Схема. 1. Получение комплексов с Me^{2+}

Таким образом, целью нашего исследования являлось разработка синтетических подходов к получению производных бензимибозаолов и бензоксазолов для синтеза комплексов методом конденсацией.

Известные методы синтеза производных бензоксазола и бензимидазола отличаются низкой эффективностью, обусловленной длительным временем реакции, использованием дорогих реагентов и не слишком высокими выходами [2, 3].

Нами был разработан простой и эффективный метод синтеза широкого ряда производных бензимидазола и бензоксазола методом конденсации ароматических карбоновых кислот с соответствующими гетероциклами в присутствии полифосфорной кислоты, пентоксида фосфора и добавками $POCl_3$ [4].

Разработанный метод универсален и позволяет получать производные бензимидазола и бензоксазола, содержащие гетероциклический радикал в 2-м положении (схема 2).

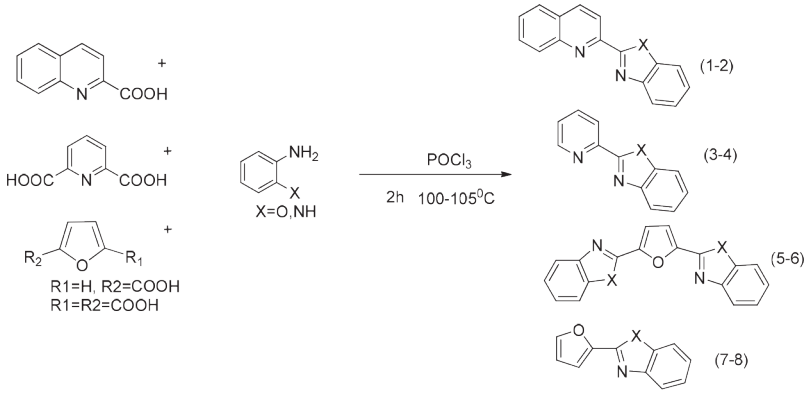


Схема. 2. Получение производных пиридина

Таблица 1.

Вещество	X = O				X = NH			
	1	3	5	7	2	4	6	8
Выход, %	60	55	50	62	50	50	54	54

В первые получили ряд производных бензимидазола и бензоксазола с высокими выходами простым, универсальным методом.

Список литературы

1. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. Luminescent sensors and switches in the early 21st century // Tetrahedron, 2005.– Vol.61.– P.8551–8588.
2. И.Ю. Севрюков, Е.А. Коваленко и др. 2,6-бис(5-фенил-1,3-тиазол-2-ил)пиридин, 2,6-бис(1,3-бензтиазол-2-ил)пиридин и 2,6-бис(бензимидазол-2-ил) пиридин как перспективные флуоресцентные сенсоры на ионы тяжелых металлов. Хімія. Вип, 2010.– №932.– С.26–36
3. SinghR, Chawla V. et.al, Synthesis and antimicrobial activity of some 2-phenyl-

benzoxazole derivatives, 2010.– №2(4).– P.206–212.
4. Seong-Il Um., The synthesis and properties of benzoxazole fluorescent brighteners for application to polyester fibers. Dyes and Pigments, 2007.– №(75).– P.185–188.
5. Нгуен Х.М., Чайковский В.К., Нгуен Т.Т.Х. Способ получения производных бензимидпзола и бензоксазола содержащих иод в молекулах. Заявка на изобретение №2013103310 приоритет от 24.01.13.

Исследование препаративных способов получения физиологически активных производных аденозин-5’-карбоновой кислоты и ациклических аналогов

О.В. Непорожнева, Е.Ю. Ковалева, А.А. Головина
Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник Е.П. Студенцов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д.26. scarba@list.ru

Некоторые эфиры и амиды аденозин-5’-карбоновой кислоты являются специфическими агонистами аденозиновых рецепторов и обладают кардиотонической, сосудорасширяющей активностью [1, 2]. Эти соединения не дезаминируются аденозиндезаминазой, в результате их действие является более продолжительным, чем у аденозина. Препарат NECA (5’-N-этилкарбоксамидо-аденозин) нашел применение при лечении сердечно-сосудистых заболеваний [3].

Технология получения NECA из аденозина многостадийна, достаточно сложна и реализована при получении лишь небольших количеств препарата. Нами в целом улучшен препаративный способ получения NECA в укрупненном масштабе. На первой стадии синтеза 2’,3’-О-изопропилиденаденозина (ИПА) лучшие результаты были достигнуты взаимодействием аденозина с ацетоном и этилортоформиатом в присутствии п-толуолсульфокислоты (20 °C, 1 час) с выходом ИПА 87 % [4]. Упрощен процесс получения ключевого продукта 5’-аденозинкарбоновой кислоты (АКК) путем совмещения стадий окисления ИПА перманганатом калия и удаления изопропилиденовой защиты в условиях контролируемого кислотного гидролиза соляной или муравьиной кислотой со значительным сокращением затрат на выпаривание больших объемов воды и повышением выхода АКК до 90 %. Экспериментальное изучение различных способов получения 5’-N-этил- и других 5’-гетерил-карбоксамидов аденозина с использованием хлорангидридов АКК, изопропилиденов АКК (ИПАКК) или метилового эфира АКК (МЭАКК)

показало, что более технологичным является использование при этерификации АКК в МЭАКК диметилсульфита. Амидирование МЭАКК 30% метанольным раствором этиламина или другими аминами приводит к стабильным и высоким выходам указанных амидов АКК в виде солей или свободных оснований. Получение же нестойких хлорангидридов АКК и ИПАКК требует особых условий их выделения и очистки с использованием значительных количеств абсолютного серного эфира, а при их амидировании происходит частичное осмоление продуктов. Таким образом, разработан крупнолабораторный способ получения субстанции NECA и родственных амидов АКК из МЭАКК, которые были использованы для синтеза ряда биологически активных 8-замещенных АКК (Заместители: Br, SH, OAlk, NHR).

Ациклические аналоги NECA – N-этиламид аденинил-9-метоксиуксусной кислоты, а также 8-бром-, 8-меркапто-производные обладают актопротекторными свойствами, повышают выносливость животных в экстремальных условиях (гипоксия, гипотермия) [5, 6]. Ключевые исходные продукты N^9-(2'-ацетоксиэтоксиметил-8-R)-аденин (R = H или Br) по литературным данным [7, 8] получают в миллиграммовых количествах алкилированием аденина (2-ацетоксиэтоксиметил)-бромидом или 8-бромаденина в присутствии третбутоксида натрия и 18-краун-эфира-6 с выходом 44–60% после хроматографической очистки от побочных N^3-замещенных аденинов. Для предотвращения алкилирования по пиримидиновому кольцу в качестве исходного продукта нами был использован N^6-бензоил-аденин, и алкилирование его в больших количествах осуществлялось диацетат-2-окса-бутандиолом в уксусном ангидриде при кислотном катализе, когда хроматографически удается зафиксировать изомеризацию образующегося N^7-изомера в термодинамически более стабильный N^9-(ацетоксиэтоксиметил)-N^6-бензоиладенин, подобно трансгликозилированию гуанозина при синтезе ацикловира. Выход N^6-(2-оксиэтоксиметил)-аденина после щелочного деацетилирования N^9-(ацетоксиэтоксиметил)-N^6-бензоиладенина составил 75%, а после постадийного его окисления, этерификации и амидирования в условиях, отработанных для получения NECA, суммарный выход N-этиламид аденинил-9-метоксиуксусной кислоты достигал 40%.

Список литературы

1. Prasad R.N. et.al, // J. Med. Chem. 1980.– Vol.23.– P.313–319.
2. Prasad R.N. et.al. // J. Med. Chem. 1976.– Vol.19.– P.1180–1186.
3. Hasko G. Adenosine Reseptors. Therapeutic aspects of inflammatory and diseusec.– N.-Y. 2010.– 363 p.
4. Townsend L.B. Nucleic Acids Chemistry. P. II. Improved and new synthetic

procedures, methods and techniques. / Ed. by L.B. Townsend / N.-Y.: A Wiley-interscience publication, 1978.– P.765–767.
5. А.с. СССР №1674532 // Лидак М.Ю., Цалман Л.В., Ольховский И.А. Бюлл. Изобр. 1991.– Т.32.– С.263.
6. Ольховский И.А., Лидак М.Ю., Цалман Л.В. // Экспер. Клин. Фармакол. 1992.– Т.55.– С.72–73.
7. Robins M., Hatfield P. // Can. J. Chem. 1982.– Vol.60.– P.547.
8. Huang X., Dong M. // Molecules. 2010.– Vol.15.– P.8689–8701.

Биологически активные амиды иминодибензила и карбазола

А.Ж. Отеш[1], А.К. Ибраимбек[1], Ф.М. Садырбаева[2], У.Б. Исаева[2]
Научные руководители – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, В.К. Ю, д.х.н., ведущий научный сотрудник, Г.С. Ахметова

[1]Казахстанско-Британский технический университет, 050000, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Толе Би 59

[2]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», 050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Валиханова 106, arai_oteshtegi@mail.ru

Приоритетной задачей синтетической органической химии является интенсивное развитие фундаментальных исследований, направленных на поиск и создание отечественных оригинальных и качественных биологически активных соединений, которые могут найти практическое применение в медицине как лекарственные средства, а в сельском хозяйстве в качестве пестицидов. Среди разрабатываемых во всем мире направлений по изысканию новых лекарственных средств производным азотистых гетероциклов [1] уделяется наибольшее внимание, так как они составляют структурную основу ряда природных соединений: алкалоидов, азастероидов, нейротоксинов и т.д.

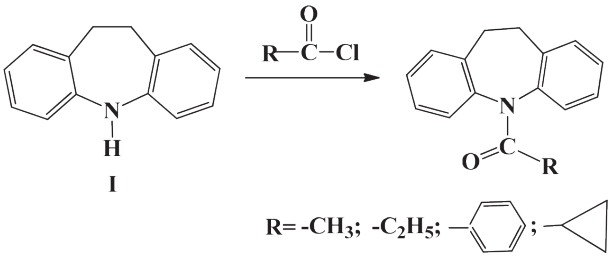
Амиды карбоновых кислот – карбоксамиды $RCO–NR^1R^2$ (где R^1 и R^2 – водород, ацил либо алкильный, арильный или другой углеводородный радикал) и играют важную роль в природе.

В последние десятилетия наблюдается значительное увеличение биомедицинского интереса к N-алкиламидам. Амидная связь (–C(=O)NH–) реализуется в полипептидах и белках. Из-за особенностей строения атома азота амидные связи плоские и относительно устойчивые, являются частичными двойными связями, и обладают большим дипольным моментом, в конечном итоге это приводит к появлению физиологической активности широкого спектра функционального действия.

Целью настоящего исследования является синтез биологически активных амидов. В качестве объектов взяты иминодибензил (I) и карбазол (II).

Ацилированием исходного иминодибензила (I) хлористым ацетилом, хлористым пропионилом, хлористым бензоилом и циклопропанкарбонилхлоридом синтезированы соответствующие амиды.

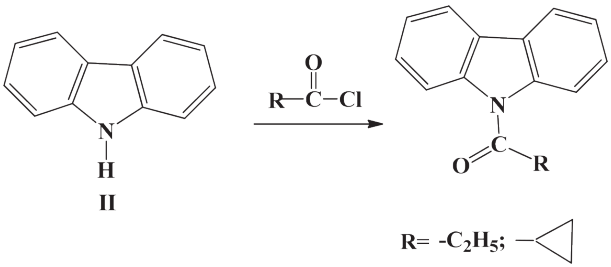
Ацилирование проводили как в хлороформе, так и без растворителя, реакция протекает только при действии значительного избытка ацилирующих агентов, которые взяты в пятикратном избытке и более, в случае получения фенилкарбониламида реакция протекает при нагревании (80 °C) в течение 3 ч, во всех остальных случаях при комнатной температуре.



Целевые амиды иминодибензила получены с удовлетворительными выходами (40–60 %).

Ацилирование карбазола протекает в более жестких условиях, в результате удалось выделить только два амида карбазола с циклопропанкарбонилхлоридом и хлористым пропионилом.

Несмотря на то, что ацилирующие агенты взяты со значительным избытком как при длительном выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре от 3-х до 7 суток, так и при длительном нагревании до 80 °C, в смеси присутствует значительное количество исходного



карбазола. После отделения непрореагировавшего карбазола, из оставшейся смеси выделяют целевые амиды карбазола с выходом 20–30 %.

В ИК спектрах, присутствуют интенсивные полосы поглощения карбонилов амидной группы в области 1620–1644 см$^{-1}$. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C подтверждают структуру полученных соединений.

Среди ряда синтезированных амидов выявлены препараты с умеренным анальгетическим действием, антимикробной и фагоцитозстимулирующей активностью.

Список литературы

1. Ахметова Г.С. // Известия Томского политехнического университета, 2010.– Т.317.– №3.– С.144–146.

Исследование процесса конденсации нитробензола с м толуидином в присутствии хлорида тетраметиламмония

Е.А. Скреботун
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Л.С. Сорока

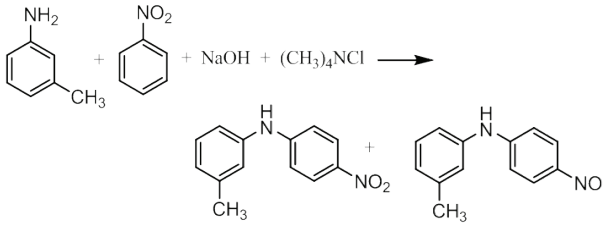
Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, windpipe-ska@rambler.ru

Образование C-N связи представляет собой важную ключевую реакцию, имеющую широкое применение в органическом синтезе.

Диариламины представляют собой важный класс соединений из-за их широкого применения и, в некоторых случаях, благодаря специальным фармакологическим свойствам [1]. Поэтому, легкий и надежный способ получения диариламинов имеет большое значение. Данные соединения являются промежуточными продуктами в процессе получения стабилизаторов для природных и синтетических каучуков [2].

Известные промышленные способы получения диариламинов имеют ряд недостатков связанных с образование большого количества галогенсодержащих отходов и низкими выходами продуктов реакции. В последнее время интенсивно разрабатывается технология прямого нуклеофильного замещения водорода в присутствии хлорида тетраметиламмония в щелочной среде [3–5]. Использование данного способа получения диариламинов позволит снизить отходы производства и увеличить выход продукта в более мягких условиях.

Целью данной работы является изучение взаимодействия м-толуидина и нитробензола в щелочной среде в присутствии катализатора



(хлорида тетраметиламмония) с получением 3-метил-4'-нитродифениламина (3-метил-4'-НДФА) и/или 3-метил-4'-нитрозодифениламина (3-метил-п'-НДФА) путем [6].

Методика проведения эксперимента

В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой и термометром загружают 40 %-ый водный раствор NaOH (4 г или 0,1 моль NaOH; 6 г или 0,33 моль H_2O), 40,7 мл м-толуидина (0,38 моль) и добавляют катализатор – хлорид тетраметиламмония 13,69 г (0,125 моль). Включают механическую мешалку, смесь нагревают до 60 °С и начинают дозировку нитробензола в количестве 9,8 мл (0,095 моль). Продолжительность дозирования нитробензола 90 минут, продолжительность синтеза – 6 ч.

В ходе реакции наблюдалось постепенное потемнение реакционной смеси до темного зеленого практически черного цвета, что свидетельствует об образовании целевых продуктов. По результатам тонкослойной хроматографии наблюдается образование трех продуктов конденсации, для разделения которых использовали колоночную хроматографию. Выделенный продукт реакции был проанализирован различными методами: УФ , ИК–, ПМР– спектроскопией и ВЭЖХ. По данным УФ спектроскопии, наблюдается полоса поглощения в области 425 нм. Присутствие полосы поглощения в данной области характерно для нитро- и нитрозо производных ДФА. По результатам ВЭЖХ время выхода основного продукта составляет 3,57 мин, при этом содержание основного вещества 95,9 %. На ИК спектре присутствуют характерные полосы поглощения нитрогруппы в области 1 344 и 1 540 $см^{-1}$, что соответствует 3-метил-4'-нитродифениламину. На полученном ПМР-спектре присутствует широкий мультиплет в области 6,4–8,1 м.д., который относится к химическим сдвигам ароматических протонов. О том, что в полученном соединении содержится нитро-группа свидетельствует наличие дуплета в области 8,1 ppm.

Таким образом, по результатам проделанных анализов выделенным продуктам является 3-метил-4'-НДФА с температурой плавления 124 °С и R_f=0,85 (элюент гексан-этиловый спирт в объемном соотношении 2:1).

Список литературы

1. Xiao Tian,a Ren-Min Wu,a Gang Liu,a Zhu-Bo Li,a He-Lin Wei,a Hao Yang,b Dong-Soo Shin,c Li-Ying Wang // ARKIVOC 2011.
2. Process for the preparation of 4-nitrodiphenylamines Klaus-Peter Heise, Karlfried Wedemeyer, Patent United States 440400.
3. Способ получения 4-аминодифениламина: пат. 2265590 Рос. Федерация. №2004125268/04; заяв. 17.08.04; опубл. 10.12.05.– 6 с.
4. Раствор для синтеза 4-аминодифениламина 2004126787 Рос. Федерация. №2004126787/04; заяв. 08.09.04; опубл. 20.02.06.– 1 с.
5. Способ получения 4-аминодифениламина и промежуточных продуктов его синтеза: пат. 2369595 Рос. Федерация. №2008113692/04; заявл. 07.04.2008; опубл. 10.10.2009.– 9 с.
6. 1. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1992.– Vol.114.– №23.– P.9237–9238.

Кинетика реакции анилина с нитробензолом в присутствии гидроксидов тетраалкиламмония

Н.А. Смирнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Бочкарев

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, natsm2011@mail.ru

4-Аминодифениламин (4-АДФА) является промежуточным продуктом при получении его алкилированных производных, которые находят применение в качестве антиоксидантов, стабилизаторов мономеров и различных полимерных материалов. В настоящее время интенсивно разрабатывается новый способ получения АДФА путем взаимодействия анилина и нитробензола в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраалкиламмония с образованием 4-нитродифениламина (4-нитроДФА) и п-нитрозодифениламина (п-нитрозоДФА) с последующим их каталитическим гидрированием до 4-АДФА [1].

В качестве катализаторов реакции конденсации вместо дорогого и неустойчивого гидроксида тетраметиламмония (ГТМА) было предложено использование хлорида тетраметиламмония (ТМАХ), а также доказана возможность использования других четвертичных аммонийных

оснований и их солей в качестве катализаторов реакции конденсации анилина с нитробензолом.

Установлено, что активность катализаторов на основе солей и гидроксидов тетраалкиламмония зависит от природы катиона тетраалкиламмония и его кислотного остатка. Однако литературные данные по каталитической активности различных катализаторов имеют много расхождений. Например, по данным работы [3] каталитическая активность гидроксидов тетраалкиламмония уменьшается в ряду $(CH_3)_4NOH \approx (C_3H_7)_4NOH \approx (C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NOH > (C_4H_9)_4NOH > (C_6H_5)(CH_3)_3NOH$; по данным работы [4] – $(CH_3)_4NOH >> (C_6H_5CH_2)(CH_3)_3NOH$, а для хлоридов – $(CH_3)_4NCl >> (C_4H_9)_4NCl$.

Целью данной работы было исследование кинетических закономерностей реакции конденсации анилина с нитробензолом в присутствии различных четвертичных аммонийных оснований.

Кинетику реакции конденсации анилина с нитробензолом до смеси 4-нитроДФА и 4-нитрозоДФА изучали спектрофотометрическим методом (Evolution 201) при комнатной температуре (25±1 °С) и атмосферном давлении [5].

Спектры поглощения продуктов реакции имеют полосы поглощения в длинноволновой области спектра. Для 4-нитрозоДФА в нейтральной среде характерна полоса поглощения с максимумом 440 нм. В щелочной среде интенсивность полосы поглощения при 440 нм уменьшается и появляется новая полоса с максимумом 370 нм. Для 4-нитроДФА в нейтральной среде характерно полоса поглощения с максимумом 410 нм. При увеличении pH раствора интенсивность полосы поглощения при 410 нм уменьшается, причем происходит значительное уширение полосы поглощения.

Проведены кинетические исследования процесса конденсации анилина с нитробензолом в щелочной среде в присутствии четвертичных аммонийных оснований в условиях варьирования количеств гидроксида натрия, анилина и катализатора по отношению к нитробензолу.

Зависимости наблюдаемой константы скорости от концентраций щелочи, анилина и катализатора имеют нелинейный характер, что свидетельствует о сложном механизме протекания реакции конденсации. Увеличение концентраций анилина, щелочи и катализатора приводит к увеличению значений наблюдаемой константы скорости и при высоких значениях концентраций названных веществ достигается предельное значение $k_{набл}$ – 0,350 $ч^{-1}$, 0,366 $ч^{-1}$, 0,381 $ч^{-1}$ соответственно.

В сравнимых условиях была определена относительная активность различных катализаторов процесса конденсации – $(CH_3)_4NCl$/

NaOH (1,00); $(C_2H_5)_4NCl$/NaOH (1,02); $(C_3H_7)_4NCl$/NaOH (0,72); $(C_4H_9)_4NCl$/NaOH (0,37); анионитов АВ-17-8 (0,91) и Dowex Marathon MSA (1,11).

На основании имеющихся литературных данных предложена схема сложной реакции, выведено кинетическое уравнение для скорости процесса и определены соответствующие константы скорости и равновесия.

Список литературы

1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С., Чайкина А.А. // Известия Томского политехнического университета, 2010.– Т.317.– №3.– С.146–152.
2. Смирнова Н.А., Чайкина А.А., Бочкарев В.В. // Фундаментальные исследования, 2013.– №8.– С.731–735.
3. Пат. 5453541 США. Заявл. 27.03.1992. Опубл. 26.09.1995.– 14 с.
4. Пат. 6395933 США. Заявл. 23.07.2001. Опубл. 28.05.2002.– 12 с.
5. Смирнова Н.А., Бочкарев В.В. // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сб. материалов III Всерос. конф.– Чебоксары: Изд-во «Новое время», 2013.– 250 с.

Новый электрохимический способ синтеза замещенных пиридо[1,2-α]бензимидазолов

А.А. Соколов, Т.В. Шебунина, С.А. Калина
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.С. Бегунов

Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова, 150000, Россия, г. Ярославль, ул. Советская 14, morose@mail.ru

Пиридо[1,2-α]бензимидазолы являются трициклическими азотсодержащими гетероциклами, обладающими рядом ценных свойств. Многие из них проявляют широкий спектр биологической активности: антибактериальная, фунгицидная, анксиолитическая, противоопухолевая. Помимо этого, в силу наличия системы сопряженных связей, данные соединения интересны своими фотофизическими свойствами – интенсивной флуоресцентностью.

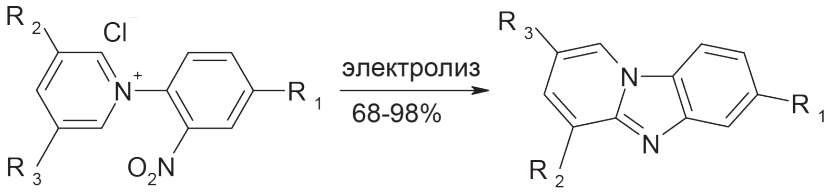
Большое число методов было разработано для получения пиридо[1,2-α]бензимидазолов. Среди них анионная и восстановительная циклизации, конденсация, фотохимическое радикальное замещение и другие.

Проводимая нами ранее работа была направлена на получение замещенных пиридо[1,2-α]бензимидазолов из высокореакционноспособных хлоридов N-(2-нитро-4-R-фенил)пиридиния [1]. В основе фор-

мирования трициклической конденсированной системы лежит процесс восстановления нитрогруппы, с последующей атакой образовавшейся частицы в α-положение пиридинового кольца с образованием C-N связи. Данная методика позволяет получать высокочистые замещенные азагетероциклы с выходом 85–98 %. Однако, к недостаткам такого подхода следует отнести использование относительно дорогого восстановителя (хлорид олова II), продукты трансформации которого необходимо утилизировать, а также длительная процедура выделения целевых веществ, включающая экстракцию.

Одним из современных способов восстановления нитроароматических соединений является электрохимический, обладающий рядом преимуществ: экологическая безопасность, возможность контроля селективности и скорости процесса за счет изменения электродного потенциала, мягкие условия реакции, зачастую отсутствие побочных продуктов.

Поэтому в данной работе изучались особенности электролиза растворов солей N-(2-нитрофенил)пиридиния, а также влияние на выход целевых продуктов таких факторов, как концентрация кислоты, природа спирта и материал катода.



1a-k **2a-k**

a $R_1=CF_3$, $R_2=R_3=H$, *b* $R_1=CN$, $R_2=R_3=H$, *c* $R_1=COOCH_3$, $R_2=R_3=H$, *d* $R_1=COOC_2H_5$, $R_2=R_3=H$, *e* $R_1=COOPh$, $R_2=R_3=H$, *i* $R_1=CF_3$, $R_2=R_3=CH_3$, *k* $R_1=CN$, $R_2=R_3=CH_3$

Электрохимическое восстановление проводили в бездиафрагменной ячейке, в гальваностатическом режиме, пропуская 5–5,5 F · моль$^{-1}$ электричества. Полярографически при этом фиксировалось отсутствие в католите исходной соли. После подщелачивания раствора выпадал продукт, который отфильтровывали под вакуумом.

Идентификацию структур проводили с помощью ЯМР ^{1}H, ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS).

Было установлено, что восстановление 1a на свинцовом катоде при плотности тока 4 мА/см^2 и нагреве до 40 °C сопровождалось образова-

нием 2а с выходами 55–63 % при использовании в качестве католита как разбавленной (2 %), так и концентрированной (36 %) соляной кислоты.

Добавление спирта приводило к увеличению содержания 2а в ряду метиловый < этиловый < изопропиловый.

Варьирование материала катода показало, что помимо свинца успешно могут применяться никель, платина и графит, однако, при некотором уменьшении количества 2а.

В итоге были подобраны оптимальные условия, которые были использованы для синтеза 2а-k с выходами 68–98 %. Таким образом, предложен новый способ синтеза пиридо[1,2-а]бензимидазолов, который характеризуется эффективностью и простотой условий его проведения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯрГУ).

Список литературы

1. Бегунов Р.С., Соколов А.А., Шебунина Т.В. // Журнал органической химии, 2013.– №5.– С.789–791.

Синтез азометиновых производных 3,6-дигидразино-s-тетразина

А.В. Сысоев
Научный руководитель – к.х.н., профессор Ю.В. Мороженко

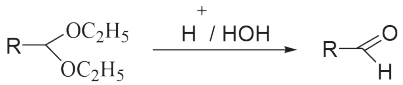
Бийский технологический институт,
659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова 27, avs_tur1987@mail.ru

Высокоэнергетические вещества-производные s-тетразина привлекают внимание многих исследователей вследствие наличия целого ряда ценных свойств, обусловливающих их практическое применение. Их отличает повышенная кристаллическая плотность, высокая положительная энтальпия образования, термическая стабильность, значительное содержание азота [1, 2]. Исходя из комплекса данных свойств, очевидна перспективность их использования в высокоэнергетических композициях различного назначения, газогенерирующих устройствах, бездымных пиротехнических составах. Термодинамическими расчетами, проведенными нами, показано, что такие вещества могут существовать в ряду азометиновых производных 3,6-дигидразино-s-тетразина.

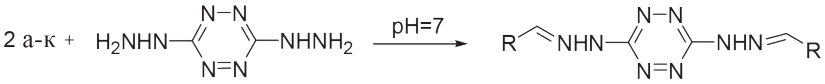
Данные соединения были синтезированы конденсацией последнего с карбонильными соединениями.

Использование ацеталей альдегидов в реакции конденсации с 3,6-дигидразино-s-тетразином в кислой среде, как в случае с 1,5-диаминотетразолом [3], не привело к желаемым результатам. Это объясняется низкой стабильностью как исходного 3,6-дигидразино-s-тетразина, так и продуктов его конденсации в условиях реакции, как ранее было отмечено в работе [4]. Реакцию удалось осуществить конденсацией в нейтральной среде.

Учитывая неустойчивость и трудность выделения ряда использованных альдегидов, нами разработан и успешно применен двухстадийный метод получения целевых продуктов *in situ*.



1 а-к 2 а-к



3 4 а-к

На первой стадии проводят гидролиз ацеталя и нейтрализацию реакционной смеси до pH = 7. В полученный раствор на второй стадии добавляют 3,6-дигидразино-s-тетразин и заканчивают процесс в том же реакторе. Таким образом, были получены соединения, представленные в таблице 1.

Таблица 1.

№ Соединения	R	Выход, %	Время реакции, ч	Соотношение Z/E изомеров
2а, 4а	CH_3	42,6	4,5	E-изомер
2б, 4б	CH_3CH_2	84,6	5,5	E-изомер
2в, 4в	i-Bu	93,8	3,5	E-изомер
2г, 4г	CH_2Br	51,6	6	1:19
2д, 4д	CH_2N_3	74,2	4	1:19
2е, 4е	$CH_3CH_2OCH_2$	61,6	3	3:17
2ж, 4ж	$NO_2CH_2CH_2$	93,5	4	1:19
2з, 4з	$N_3CH_2CH_2$	82,2	6	1:19
2и, 4и	$CH_2 = CH$	50,2	1,5	E-изомер
2к, 4к	$CH \equiv C$	74,6	2,0	E-изомер

Анализ спектров ПМР выделенных продуктов показывает, что в ходе взаимодействия образуются смеси Z и E-изомеров соответствующих азометинов. Введение в реакцию незамещенных алифатических карбонильных соединений приводит к селективному образованию в реакции конденсации E-изомеров. Конденсация с замещенными альдегидами способствует возрастанию доли Z-изомера в продуктах реакции. Большая термодинамическая стабильность E-изомеров проявляется при нагревании соединений (4 г-з) в диме-тилформамиде. В течение 4 часов, судя по исчезновению сигнала азометинового протона Z-изомеров в ПМР спектрах, происходит количественная изомеризация Z- в E-изомеры.

Список литературы

1. Talawar M.B., Sivabalan R., Senthilkumar N., Gurumallesh P., Asthana S.N. // Journal of Hazardous Materials, 2004.– Vol.A113.– P.11–25.
2. Chavez D.E., Hiskey M.A. // Journal of Energetic Materials, 1999.– Vol.17.– P.357–377.
3. Сысоев А.В., Мороженко Ю.В., Попок Н.И. // Ползуновский вестник, 2011.– №4–1.– С.58–64.
4. Marcus H.J., Remanick. // J. Org. Chem. 1963.– Vol.28.– P.2372–2375.

Синтез производных 2,1,3-бензоксадмазолов, содержащих атом галогена, удаленный от карбоцикла

Д.С. Талдыкина, Ю.А. Шупыро, А.С. Кузнецова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев

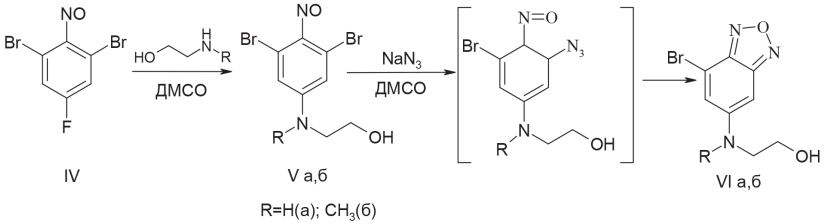
Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева,
660049, Россия, г. Красноярск, ул. А. Лебедевой 89, gornostaev@kspu.ru

Известно, что производные 2,1,3-бензоксадиазолов (бензофуразанов), содержащие в карбоцикле различные заместители, обладают биологической активностью и могут быть использованы в медицине и сельском хозяйстве [1]. Также некоторые производные 2,1,3-бензоксадиазола, содержащие в молекуле аминогруппу и атом галогена обладают люминесцентными свойствами и пригодны в качестве флуоресцентных меток в биохимических исследованиях [2].

В связи с этим целью данной работы являлось получение производных 2,1,3-бензоксадиазолов, содержащих атом галогена, удаленный от карбоцикла.

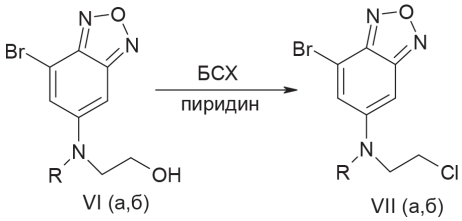
Ранее на нашей кафедре был разработан способ получения 6-ами-

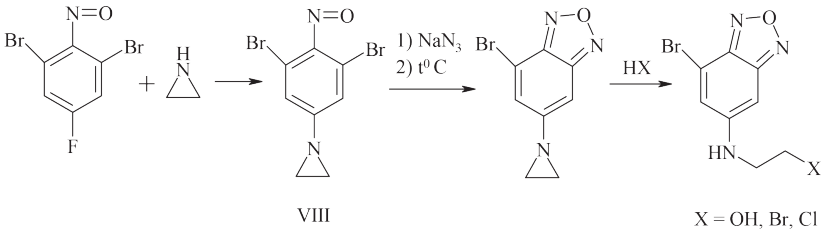
но-4-бром-2,1,3-бензоксадиазолов с использованием 4-фтор-2,6-дибромнитрозобензола [3]. На основе разработанной методики нами были получены 6-(R-этаноламино)-4-бром-2,1,3-бензоксадиазолы путем взаимодействия 4-фтор-2,6-дибромнитрозобензола с аминоспиртами, последующим нуклеофильным замещением брома азид-ионом и термической циклизацией орто-азидонитрозоарена в целевой 2,1,3-бензоксадиазол:



Строение полученных веществ подтверждено данными ^{1}H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Дальнейшая функционализация веществ VI велась путем замещения в них гидроксильной группы атомом хлора. Процесс VI→VII проводился с использованием бензолсульфохлорида (БСХ) в пиридине при 50–60 °C. В полученных веществах VII гидроксильная группа замещается атомом хлора:





Нами установлено, что вещества VII и их предшественники (VI) можно синтезировать на основе 4-азиридино-2,6-дибром-1-нитрозобензола (VIII):

Производные 2,1,3-бензоксадиазолов с удаленным от карбоцикла атомом галогена, полученные двумя разными способами имеют идентичную структуру. Но ввиду особой токсичности азиридина, а также сложности его получения, первый путь синтеза веществ VIIб представляется более целесообразным.

Список литературы

1. Ghosh P.B., Whitehouse M.W. Potential antileukemic and immunosuppressive drugs. Preparation and in vitro pharmacological activity of some benzo-2,1,3-oxadiazoles (benzofurazans) and their N-oxides (benzofuroxans). J. Org. Chem. 1968.– №11.– P.305–311.
2. Katritzky A.R. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Chairman of the Editorial Board, volume 6, part 4B, editor Kevin T. Potts
3. Горностаев Л.М., Кузнецова А.С., Геец Н.В, Бочарова Е.А., ЖОрХ. 2012.– №48.– С.142–144.

Растворимость лактида и гликолида

Н.Г. Титова, О.В. Семёнов, Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова
Научный руководитель – к.х.н, доцент В.Т. Новиков

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ngt1@bk.ru

В настоящее время активно ведутся исследования по синтезу биоразлагаемых полимеров на основе лактида и гликолида. Это обусловлено, во-первых, экологическими проблемами, связанными с увеличением объема биостабильных отходов полимерных материалов, а во-вторых, вследствие исчерпания нефтегазовых запасов.

Наиболее перспективными биоразлагаемыми пластиками являются полилактид и полигликолид – продукты конденсации молочной и гликолевой кислот. Это вызвано прежде всего тем, что молочная кислота получается как синтетическим способом, так и ферментативным брожением крахмалосодержащих продуктов (остатки от переработки кукурузной кочерыжки, сахарной свеклы или сахарного тростника, а так же кукурузный, картофельный и злаковый крахмал) , которые являются возобновляемым сырьем биологического происхождения [1].

Лактид и гликолид нашли широкое применение в медицине (носители лекарственных веществ, шовные материалы, биокрепежи, хи-

рургические нити, шприцы, бинты с антибактериальной пропиткой, одноразовые контейнеры для анализов и др.), в производстве биоразлагаемых упаковок (одноразовая посуда, пленки, волокна, контейнеры, пакеты и т.д.), в косметологии (шампуни, кремы, лосьоны, тоники, пилинг-маски), а так же для бытовых нужд (клеи, лаки, смазки для двигателей, материалы для рыбацких сетей) [2].

Для получения биополимеров и сополимеров нужного качества используют лактид и гликолид высокой степени чистоты. Перегонка и перекристаллизация являются основными методами очистки лактида и гликолида. Для перекристаллизации обычно используют этилацетат, но при этом наблюдаются большие потери веществ [3]. Поэтому возник интерес получить данные по растворимости лактида и гликолида в различных растворителях.

В данной работе исследовалась растворимость лактида и гликолида в хлорбензоле (ХБ), винилбутиловом эфире (ВБЭ) и этилацетате(ЭА) при различных температурах. Полученные данные приведены в таблице 1.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что раство-

Таблица 1. Растворимость лактида и гликолида в различных растворителях

Вещество	Растворитель	Температура, °С	Растворимость, г/100 мл
Лактид	ХБ	40	6,3
		23	5,5
		0	4,7
	ВБЭ	40	9,7
		23	8,4
		0	6,8
	ЭА	40	24,2
		23	21,3
		0	13
Гликолид	ХБ	40	10,1
		23	8,4
		0	4,6
	ВБЭ	40	9,9
		23	9,3
		0	4,3
	ЭА	40	15,8
		23	13,3
		0	8

римость лактида и гликолида в хлорбензоле (ХБ) и винилбутиловом эфире (ВБЭ) гораздо ниже, чем в этилацетате (ЭА). Таким образом, использование других растворителей может привести к снижению потерь лактида и гликолида при их очистке методом перекристаллизации.

Список литературы

1. Перепелкин К.Е. Прошлое, настоящее и будущее химических волокон.– М.: Изд. МГТА им. А.Н. Косыгина, 2004.– 21 с.
2. Галибеев С.С. Биоразлагаемые полимеры, «НИОСТ», 2010.– 26 с.
3. Марычев С.Н., Калинин Б.А. Учебн. пос. / Владим. гос. ун-т.– Владимир: ВГУ, 2001.– 68 с.

Определение продукции пиоцианина на разных стадиях роста *Pseudomonas aeruginosa*

Д.Н. Токарева, И.Ю. Хохлова
Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tokarevadarya328@mail.ru

Обеспечить медико-биологическую защиту населения всегда являлась одной из главных задач науки и медицины. Антибиотики играют важную роль в лечение широкого круга заболеваний. Однако, ввиду появления все большего числа антибиотикорезистентных штаммов микроорганизмов, эффективность большинства распространенных антибиотиков стала снижаться. Данный факт стимулирует поиск новых, ранее не используемых, веществ с антибиотическими свойствами. Одним из таких веществ является пиоцианин – синий пигмент, продуцируемый *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойной палочкой) в процессе естественной жизнедеятельности.

Цель данного исследования – определить наиболее продуктивную фазу кривой роста *P.aeruginosa* по выделению пиоцианина.

Pseudomonas aeruginosa – строгий аэроб, неприхотлива при культивирован. Растёт на мясопептонном агаре (среда окрашивается в сине-зелёный цвет), мясопептонном бульоне (в среде помутнение и пленка, также сине-зелёный цвет) при 37–42 °С.

Хранение культуры *P.aeruginosa* на питательных средах в течение долгих промежутков времени не представляется возможным. Необходимы постоянные пересевы на свежие среды, что не совсем удобно и, кроме того, приводит к изменениям некоторых свойств культуры, в том числе и к снижению способности продуцировать пиоцианин. Одним из

возможных выходов в данной ситуации является сохранение клеток путем их лиофильного высушивания. Но прежде чем приступить к процессу лиофилизации, необходимо определить наиболее подходящую фазу роста микроорганизма.

В настоящее время известно, что характерное приращение оптической плотности в инокулированной питательной среде свидетельствует о размножении в ней микроорганизмов. Высокий уровень корреляции оптической плотности с количеством микробных тел позволяет опосредованно «кривую роста оптической плотности» называть «кривой микробного роста», представленной в виде графиков приращения оптической плотности на каждом шаге измерения [1].

В работе использовали референтный штамм *P.aeruginosa*-16. Штамм претерпел ряд пересевов, однако, способности продуцировать пиоцианин при этом не утратил.

Для получения кривой роста сначала был построен градуировочный график трехсуточной культуры (зависимость колониеобразующих единиц от оптической плотности), затем проведены динамические измерения оптической плотности инокулята через равные промежутки времени при длине волны фотометрирования 580 нм. Таким образом, была построена кривая роста клеток *P.Aeruginosa*. Кроме того, на протяжении всего роста культуры продукцию феназинового сине-зеленого пигмента пиоцианина определяли путем измерения оптической плотности супернатантов при длине волны 700 нм [2]. Полученные данные приведены на рисунке 1.

Как видно из графика, наиболее высокая концентрация пиоцианина

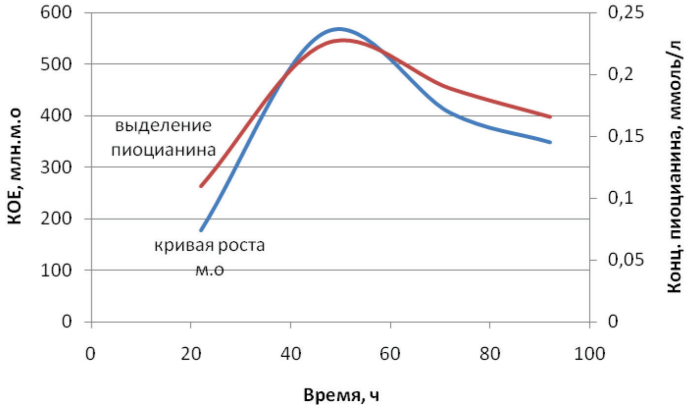


Рис. 1. График корреляции роста культуры и выделения пиоцианина в зависимости от времени

достигается на вторые сутки роста культуры.

Таким образом, была построена кривая роста клеток *P.aeruginosa* в зависимости от оптической плотности и определена продукция пиоцианина на каждом этапе роста культуры продуцента.

Список литературы

1. Скала Л.З., Лукин И.Н. // МедПроект-3. Статья 6 [Электронный ресурс]. URL: http://www.medproject-3.com/ Дата доступа 17.03.2014.
2. Кузнецова М.В., Карпунина Т.И., Щербакова Ю.К., Сторчеус Л.Н. // МедиАль, 2013.– №2.7.– 12–15.

Синтез новых ацетанилидпроизводных пиримидина, содержащих тиетановый цикл в различных степенях окисления серы

И.Я. Фаттахова

Научный руководитель – к. фарм. н., доцент С.А. Мещерякова

Башкирский государственный медицинский университет Минздрава России, 450000, Россия, г. Уфа, ул. Ленина 3, fattakhova.ilzira@gmail.com

Производные пиримидина обладают широким спектром биологической активности, поэтому модификация их молекул путем введения новых заместителей представляет интерес не только с целью получения потенциальных фармакологически активных веществ, но и является одним из направлений расширения арсенала перспективных синтонов органического синтеза.

Цель данной работы – получение неописанных в литературе N-ацетанилидпиримидин-2,4(1H,3H)-дионов, содержащих тиетановый цикл в различных степенях окисления серы.

Методика эксперимента

В качестве исходных соединений использованы: тиетанил-(2), 1-окостиетанил-(3) и 1,1-диоксотиетанилпиримидин-2,4(1H,3H)-диона (4), синтезированные по методикам [1, 2]. Реагент (1) – N-(4-ацетилфенил)-2-хлорацетамид получен ацилированием n-амино-ацетофенона α-хлорацетилхлоридом в ацетоне с выходом 90 % (схема 1).

Алкилирование тиетансодержащих пиримидиндионов 2-4 проводили в ДМФА, ацетонитриле, ацетоне в присутствии различных основных компонентов: пиридина, триэтиламина, карбоната калия, гидроксида калия (схема 2).

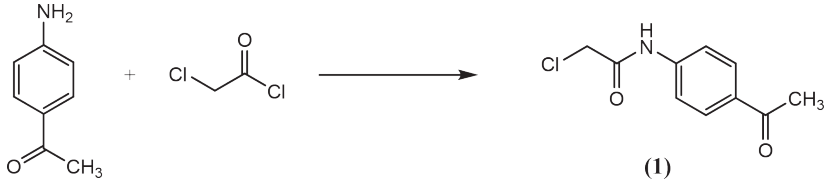


Схема. 1.

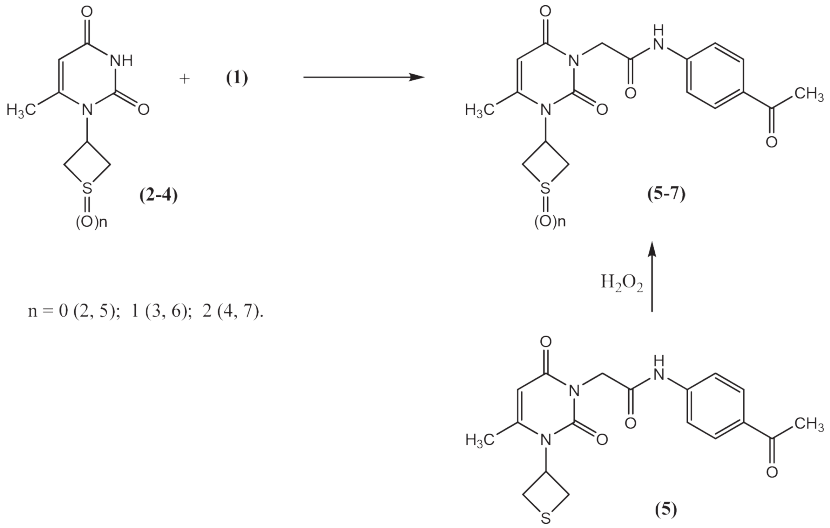


Схема. 2.

Результаты и их обсуждения

В результате проведенных исследований лучшие выходы ацетанилидов (5-7) достигнуты при кипячении реагентов в ацетонитриле в присутствии карбоната калия при мольном соотношении (2-4) : (1) : K_2CO_3 1 : 1,2 : 1,5. Кроме того, соединения 6 и 7 были получены встречным синтезом – окислением тиетатинилпиримидиндиона (5) 2- и 10-кратным избытком перекиси водорода соответственно в уксусной кислоте (схема 2).

Структура полученных ацетанилидов 5-7 доказана методом ЯМР-спектроскопией. В спектрах ЯМР ^{1}H, кроме синглетов протонов метильных групп и протона в 5-м положении пиримидинового цикла, регистрируются сигналы протонов остатков тиетанового, 1-оксо- и 1,1-диоксотиетанового циклов в характерных областях [1, 2]. Сигналы протонов ацетамидного остатка регистрируются в виде уширенного

синглета протона NH-группы в области 8,96 – 10,71 м.д. и синглета протонов группы CH_2CO в области 4,70 – 4,74 м.д. Химические сдвиги ароматических протонов фенильного радикала наблюдаются в интервале 7,10 – 7,60 м.д. в виде мультиплетов.

В результате проведенных исследований разработаны методики синтеза новых N-ацетанилидпроизводных 6-метилпиримидин-2,4(1H,3H)-диона, содержащих тиетановый цикл в различных степенях окисления серы, которые могут служить синтонами в синтезе гидразонов, халконов и других новых производных пиримидина.

Список литературы

1. Катаев В.А., Мещерякова С.А., Лазарев В.В., Кузнецов В.В. // Журнал органической химии, 2013.– Т.49.– №5.– С.760–762.
2. Мунасипова Д.А., Мещерякова С.А., Катаев В.А. // Новые направления в химии гетероциклических соединений, 2013.– С.242.

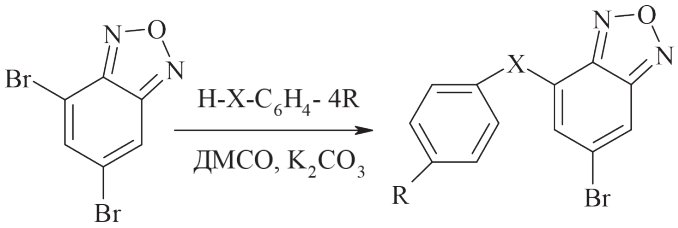
Синтез некоторых 4-арилокси-6-амино-2,1,3-бензоксадиазолов

Ю.А. Шупыро, Д.С. Талдыкина, А.С. Кузнецова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.М. Горностаев

Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева,
660049, г. Россия, Красноярск, ул. А. Лебедевой 89, gornostaev@kspu.ru

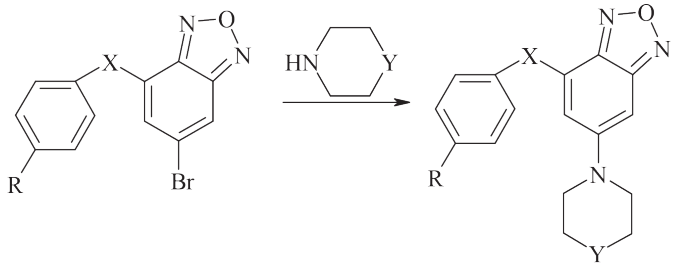
Некоторые производные 2,1,3-бензоксадиазолов проявляют флуоресцентные свойства и могут быть использованы в различных биохимических исследованиях [1].

Ранее нами были изучены синтетические подходы к бензофуразанам, содержащим остатки арилоксигруппы в 4-ом положении и



I **II а-е**

X=O,R=H(**а**); R=CH_3(**б**); R=$C(CH_3)_3$(**в**); R=Cl(**г**); R=I (**д**); X=S, R=CH_3 (**е**)



II в,д,е **III а,б**

X=O,R=C(CH_3)$_3$,Y=O(**а**); X=O,R=I,Y=O(**б**); X=S, R=CH_3,Y=O (**в**)

аминогруппы в положении 6. 4,6-Дибром-2,1,3-бензоксадиазол взаимодействует с фенолами с образованием соответствующих 4-арилокси-6-бромбензофуразанов [2].

Продукты II в,д содержат подвижный атом брома, который может замещаться вторичными аминами с образованием 4-арилокси-6-амино-2,1,3-бензоксадиазолов.

Полученные вещества III обладают люминесцентными свойствами и могут быть рассмотрены в качестве потенциальных флуоресцентных меток.

Список литературы

1. Ishiguro K., Ando T., Goto H. // BioTechniques, 2008.– Vol.45.– №4.– P.465–468.
2. Кузнецова А.С., Горностаев Л.М., Сташина Г.А., Фирганг С.И. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2013.– Т.9.– С.2079–2082.

Секция 3 Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

Фотоника и сенсорные свойства ряда борфторидных комплексов дипирролилметенов

Ю.В. Аксенова[1], Е.Г. Ермолина[1], С.Л. Буркова[2]
Научные руководители – д.ф-м.н, профессор Р.Т. Кузнецова, д.х.н, профессор М.Б. Березин

[1]Томский Государственный Университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36

[2]Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов Российской академии наук, 153045, Россия, г. Иваново, Академическая 1

Борфторидные производные дипирролилметенов (BODIPY) являясь эффективными флуорофорами, зарекомендовали себя в качестве активных компонентов оптических материалов и молекулярных устройств (флуоресцентные маркеры, зонды, сенсоры) [1]. Введение различных заместителей существенно влияет на фотохимические, фотофизические, сенсорные свойства соединений, что позволяет использовать данные комплексы в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров, а также рекомендовать в качестве новых материалов для создания сенсорных систем.

В работе представлены результаты изучения ряда BODIPY-комплексов (рис. 1). Синтез и проверка на индивидуальность данных соединений проведена методами масс-спектрометрии, ПМР и ИК-спектроскопии в ИХР РАН [2]. В качестве растворителей использовались этанол (96%), этилацетат и циклогексан марки ХЧ. Также были приготовлены твердотельные полимерные матрицы на основе метилцеллюлозы для изучения сенсорных свойств соединений.

Спектры поглощения, флуоресценции и квантовые выходы излучения определялись на спектрометре СМ2203 (SOLAR, Беларусь). Генерационные и фотохимические характеристики изучены при возбуждении

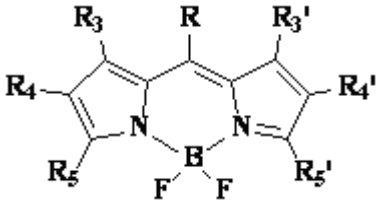


Рис. 1. Структурные формулы изученных соединений:

BODIPY1: $R_3 = R_3' = R_5 = R_5' = CH_3$, $R_4 = R_4' = C_2H_5$, $R = H$.
BODIPY2: $R_3 = R_3' = R_5 = R_5' = Ph$, $R_4 = R_4' = R = H$.
BODIPY3: $R_3 = R_3' = R_4 = R_4' = R_5 = R_5' = H$, $R = –NH–CH_2–C{\equiv}CH$.
BODIPY4: $R_3 = R_3' = R_5 = R_5' = CH_3$, $R_4 = R_4' = I$.

второй ($\lambda_{ген}$ = 532 нм, $\tau_{имп}$ = 13 нс, $E_{имп}$ = 70 мДж) и третьей ($\lambda_{ген}$ = 355 нм, $\tau_{имп}$ = 9 нс, $E_{имп}$ = 30 мДж) гармониками Nd:YAG лазера в поперечном варианте. Спектры генерации измерены лазерным спектрометром (SOLAR S100), энергетические характеристики – измерителями оптической энергии Gentec E DUO и OPHIR NOVA II.

Эксперимент показал, что алкилзамещенный борфторидный комплекс дипирролилметена излучает в области 545 нм, введение фенильных циклов в структуру комплекса приводит к длинноволновому смещению полосы флуоресценции. В свою очередь, аминозамещение сдвигает излучение в коротковолновую область, при этом соединение проявляет отличные излучательные свойства, что указывает на возможность его применения в качестве активной лазерной среды.

В качестве заместителя в структуре BODIPY4 присутствует «тяжелые» атомы йода, что значительно снижает квантовый выход флуоресценции в результате увеличения интерконверсии и подтверждается наличием фосфоресценции в замороженных растворах ($\lambda_{фосф}$ = 790 нм, $\gamma_{фосф}$ = 60 %, $\tau_{фосф}$ = 0,58 мс) [3]. Изучена зависимость интенсивности фосфоресценции BODIPY4, внедрённого в твердотельные матрицы на основе метилцеллюлозы, от содержания кислорода в газовой камере при 298 К. Чувствительность полученных материалов, определяемая как отношение интенсивности люминесценции в отсутствие аналита к интенсивности при концентрации аналита 100 %, достигает 16, что является высоким показателем для органических красителей. Зависимость Штерна-Фольмера линейна во всём диапазоне концентраций тушителя, что позволяет определять концентрации кислорода вплоть до 100 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-31023) и Стипендии Президента РФ 6667.2013.4.

Список литературы

1. Banfi S., Caruso E., Zaza S., Mancini M., Gariboldi M., Monti E. // J. Photochem. Photobiol.– B: Biol. 2012.– Vol.114.– P.52–60.
2. Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С, Антина Е.В., Гусева Г.Б., Вьюгин А.И. // ЖОХ. 2013.– Т.83.– С.492–497.
3. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Aksenova Yu.V. et.al. // Sensors and Actuators.– B: Chem. 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.085.

Применение атомной спектроскопии для исследования лекарственных растений флоры Сибири – концентраторов микроэлементов и оценка возможности создания лекарственных средств на их основе

А.А. Батанина, И.С. Кускова, О.К. Овчинникова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, www.slastenka2709@mail.ru

Последнее десятилетие значительно возрос интерес к производству препаратов из лекарственных растений. Это связано с тем, что растения – лучшие концентраторы минеральных веществ, связанных в металлорганические соединения, не наносят вред живым организмам [1]. Исследование элементного состава растений должно позволить контролировать содержание важных для организма человека элементов, которые впоследствии будут вводиться в виде лекарственных препаратов или биологически активных добавок. Важно проследить цепочку усвоения элементов в ряду: растения – подопытные животные – человек. Целью настоящего исследования явилось установление элементного состава вытяжек растений и органов, подопытных животных (крыс) различными методами атомной спектроскопии. Особое внимание в работе уделялась определению лития, т.к., согласно доказательной медицине, соли лития являются самым эффективным средством для профилактики и лечения маниакально-депрессивного расстройства. Кроме того, как лекарственные препараты, соли лития могут быть полезны при подагре, судорожном синдроме, болезнях крови и суставов и даже онкологических заболеваниях. Определение содержания лития проводилось в надземных и подземных частях растений, а также в мозгу подопытных крыс методом пламенной фотометрии после предварительной пробоподготовки, которая осуществлялась по методу «сухого озоления» либо

«мокрого озоления» методом пламенной фотометрии на спектрометре SOLAAR M5 производства THERMOELECTRON (США) Параллельно литию в пробах определялось содержание натрия, калия, кальция и магния – основных макроэлектролитов, с которыми литий взаимодействует в биологических тканях и средах.

Получение экстрактов растений – концентраторов лития – проводилось рядом растворителей: вода очищенная, водный этанол различной концентрации для выявления оптимального экстрагента. Очистку экстрактов осуществляли методом колоночной хроматографии. Оценка биологической активности полученных экстрактов проводилась рядом фармакологических и хронофармакологических методов: изучение трехсуточной динамики температуры тела и поведенческой активности крыс в «открытом поле», тест Порсолта.

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Определено содержания щелочных металлов Li, K, Na в водных вытяжках разных частей растения репешок волосатистый (*Agrimonia pilosa*) [2]. По полученным данным было обнаружено, что содержание K и Na превышает содержание Li на несколько порядков. Было проверено влияние макрокомпонентов на определение Li в водных вытяжках при анализе растений и мозга крыс.
2. Проведено определение элементного состава различных частей исследуемых растений, более чем на 30 элементов, методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре «Гранд».
3. На основании разработанных аналитико-методических подходов проведен скрининг лекарственных растений семейства розоцветных на содержание лития в надземной и подземной части растений.
4. Проведено фракционирование водного экстракта рядом органических растворителей и определение содержания в них лития.
5. Проведена оценка фармакологических и хронофармакологических эффектов полученных экстрактов по поведенческой активности крыс в «открытом поле».
6. Получен литиевый профиль основных представителей семейства розоцветных флоры Сибири и выявлены растения – концентраторы лития. Впервые экспериментально обоснована возможность создания препарата лития, нормализующего биоритмы организма человека, на основе растительного сырья.

Список литературы

1. Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов.– М., Изд-во Моск. ун-та, 1977.– 334 с.
2. Ханина М.Г. Элементный состав Agrimonia pilosa Ledeb. / М.Г. Ханина, М.А. Ханина, А.П. Родин // ХПС, 2010.– №2.– С.99–104.

Спектрально-люминесцентные характеристики цинковых и борфторидных комплексов с дипирролилметенами

Д.Е. Башкирцев, Ю.В. Аксенова
Научные руководители – д.ф-м.н, профессор Р.Т. Кузнецова

Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, danil.bashkirtsev@gmail.com

Потребность использования различных оптических устройств в современных технологиях приводит к необходимости изучения фотоники новых органических люминофоров – координационных комплексов p- и d-элементов с дипирролилметенами, в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры и т.д. является на сегодняшний день весьма актуальным в связи с необходимостью целенаправленного создания структур под конкретную практическую задачу. [1].

Объектами исследования являются комплексы цинка (II) с двумя дипирролилметенами – $Zn[(Ph)_4dpm]_2$, $Zn[(Ph_4\text{-aza-dpm}]_2$; и борфторидный комплекс с дипирролилметеном – тетрафенилаза BODIPY (рис. 1) Состав и структура соединений подтверждены данными ПМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа [2]. Также были приготовлены твердотельные полимерные пленки (POSS-полимера (*Aldrich*)). В качестве растворителей выбраны неосушенный этанол и циклогексан марки ХЧ.

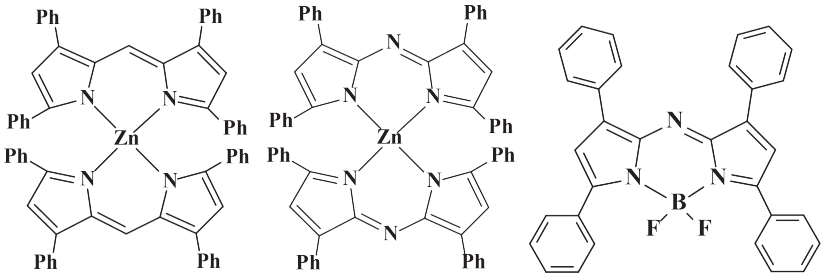


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

$Zn(Ph_4\text{-dpm})_2$ $Zn[(Ph_4\text{-aza-dpm}]_2$ Ph_4-aza-BODIPY

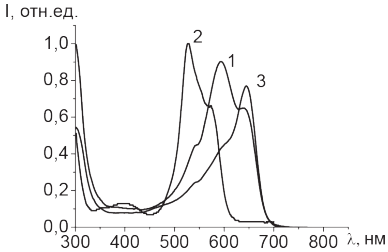


Рис. 2. Нормированные спектры

1 – $Zn[Ph_4\text{-}aza\text{-}dpm]_2$, 10^{-5}, Et; 2 – $Zn(Ph_4dpm)_2$, $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, Et; Et, $\lambda_{возб.} = 510$ нм; 3 – Ph_4-aza-BODIPY, Et, $2 \cdot 10^{-5}$, $l = 1$ см ЦГ, $\lambda_{возб.} = 520$нм.

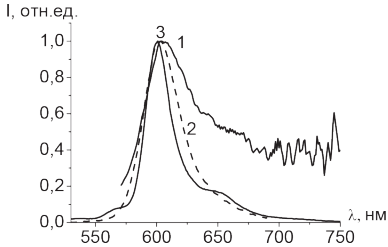


Рис. 3. Нормированные спектры

1 – $Zn(Ph_4dpm)_2$, $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, 2 – $Zn(Ph_4dpm)_2$, $5 \cdot 10^{-7}$, 3 – $Zn(Ph_4dpm)_2$, $1{,}4 \cdot 10–5$, Et, 77 K, $\lambda_{возб.} = 510$ нм (25)

Измерение спектров поглощения, флуоресценции и квантовых выходов излучения методом эталона с погрешностью 10% производилось на спектрометре CM2203 (SOLAR) с соблюдением методик измерения.

На рис.1 и рис. 2 приведены нормированные спектры поглощения и фосфоресценции исследуемых соединений. В зависимости от природы растворителя наблюдается смещение полос поглощения и флуоресценции на 2–3 нм. Одной из особенностей подобных дипирролилметеновых комплексов является зависимость квантового выхода флуоресценции от растворителя. Значение $\gamma_{фл}$ в этаноле для $Zn[(Ph_4)dpm]_2$ в 5 раз ниже, чем для растворов в циклогексане. Причина такого отличия связана с особенностями специфического взаимодействия изучаемых соединений с растворителями разной природы (полярности) и движением в сольватной оболочке возбужденного комплекса, что приводит к безызлучательным процессам.

Изучены соединения в POSS-полимер пленках, обнаружено смещение полосы поглощения $Zn[Ph_4\text{-}aza\text{-}dpm]_2$ в длинноволновую область. Нами были изучены спектральные характеристики этанольных растворов $Zn[(Ph_4)dpm]_2$ и $Zn[Ph_4\text{-}aza\text{-}dpm]_2$ при низкой температуре (77 К), зарегистрировано увеличение выхода флуоресценции, получены параметры фосфоресценции, (длина волны, время жизни). Исходя из полученных данных, предполагается, что комплексы с цинком целесообразно изучать для применения в качестве основы для создания маркеров на полярность, а также тушения фосфоресценции кислородом.

Список литературы

1. Кузнецова Р.Т., Копылова Т.Н., Майер Г.В. и др. // Оптика и спектроскопия, 2011.– Т.110.– №3.– С.420–427.

2. Антина Е.В., Березин М.Б., Дудина Н.А. и др. // Журнал общей химии, 2010.– Т.80.– №6.– С.1046–1047.

Люминесцентный анализ бактериальной загрязненности природной воды

Е.В. Булычева, О.А. Воронова
Научный руководитель – д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе и инновационному развитию Е.И. Короткова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Введение

Вода – наиважнейший стратегический природный ресурс. Ежегодно от некачественной воды в мире умирает около трех миллионов человек, причем за 43 % смертей ответственны различные формы кишечных заболеваний, вызываемые бактериями, содержащимися в воде. Безвредность воды с точки зрения присутствия в ней болезнетворных организмов характеризует бактериологический показатель качества. Этот показатель получил название «коли-индекс» [1]. Все методы определения количественного содержания бактерий можно разделить на две группы:

1) методы определения общего содержания бактерий;
2) методы определения количества живых бактерий [2].

В данной работе рассматривается метод количественного определения живых бактерий, в основе которого лежит явление люминесценции одного из метаболитов бактериальной клетки. Таким метаболитом было выбрано вещество NADH (никотинамидадениндинуклеотидфосфат в восстановленной форме). Известно, что данное вещество принимает участие в процессе метаболизма и выполняет функцию переносчика протона водорода и двух электронов от окисляемых веществ [3]. Присутствие в системе данного вещества является показателем жизненной активности бактериальной клетки, и люминесцентный сигнал от него может быть использован как показатель количества бактерий в исследуемой пробе.

Экспериментальная часть

Работа включала три этапа.

На первом этапе был проведен анализ модельной среды с целью выбора аналитического сигнала. Для создания модельной среды был

выбран медицинский препарат «Колибактерин», представляющий собой микробную массу живых антагонистически активных бактерий кишечной палочки штамма M_{17}. Был снят синхронный спектр люминесценции выбранного препарата, на котором было выделено три области с максимальными высотами пиков люминесценции. Одна из выделенных областей имеет максимум возбуждения люминесценции на длине волны около 360 нм. Из литературы известно, что на данной длине волны дает сигнал именно вещество NADH [4].

На втором этапе были сняты спектры люминесценции препарата «Колибактерин» и стандарта NADH при длине волны возбуждения 360 нм. Спектры оказались идентичны по форме и положению, что позволило сделать вывод о принадлежности выбранного сигнала именно NADH.

Третьим этапом работы было исследование проб воды, взятых из р. Ушайка и р. Томь г. Томска. Исследование проводились при тех же условиях, что и модельный раствор и было показано, что на спектрах воды присутствует пик, идентичный по положению пику, полученному в модельной среде. По высоте этого пика можно рассчитать количество бактерий в пробе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-7366.2013.8.

Список литературы

1. ГОСТ 2874-82 Нормы качества питьевой воды.
2. ГОСТ 10444.15-94 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов.
3. Г. Готтшалк, Метаболизм бактерий, перевод с англ. к.б.н., Г.П. Мирошниченко, Т.Ю. Переслени Москва «Мир» 1982 г.
4. В.Н. Карнаухова, Люминесцентный анализ клеток, Электронная версия учебного пособия.– Москва 2002.

Выделение микроорганизмов – эффективных деструкторов полиароматических углеводородов из почв города Томска

А.С. Буянкина
Научный руководитель – аспирант И.Ю. Хохлова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lina.buyankina@mail.ru

Исследование почв городов характеризуется усилением интереса к установлению органических веществ, входящих в их состав. В числе наиболее важных и мало изученных составляющих веществ в почве считают низкомолекулярные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Так же в почве имеются микроорганизмы, которые, как показали исследования [1, 2], имеют способность разлагать данные органические вещества.

Основным техногенным источником полициклических ароматических углеводородов в городах является автотранспорт, на долю которого приходится более 80% валовых выбросов загрязняющих веществ [3]. Негативное воздействие ПАУ на окружающую среду и здоровье населения входит в число наиболее острых экологических и социальных проблем города. Одним из таких веществ является нафталин.

Снизить содержание ПАУ в окружающей среде можно за счет микробиологических процессов их трансформации. Возможность микробной деструкции в данных условиях определяется устойчивостью бактерий к повышенному содержанию ПАУ и способностью проявлять при этом биодеградативные свойства.

Целью исследования является создание оптимизированной методики для выделенияиз образцов почв города Томска микроорганизмов, которые способны к деструкции нафталина.

Объектом исследования являются 8 образцов почвы города Томска,которые были взяты в местах, наиболее подверженных загрязнению, таких как крупные транспортные развязки, вокзалы, оживленные улицы.

Для выделения микроорганизмов использовали метод накопительных культур [4]. Образец почвы помещали в колбу с жидкой минеральной средой Цукамура [5] с добавлением нафталина, который являлся единственным источником углерода и энергии. Культивирование проводили в статических условиях в течение 14 суток. Микроорганизмы выделяли из накопительных культур на агаризованной минеральной среде Раймонда [5]. В отличие от описанных методик [2], в данной работе

нафталин наносили непосредственно на поверхность питательной среды. Выращивание микроорганизмов на чашках Петри осуществлялась при температуре 37 °С в течение 7 суток, наблюдения велись ежедневно.

Было проведено два опыта, в которых массы нафталина 0,05 г и 0,1 г наносили на поверхность чашек Петри, в результате чего было выяснено, что с увеличением количества нафталина выживаемость микроорганизмов резко падает. Таким образом, можно выделить наиболее эффективных деструкторов полициклических соединений.

Используя накопленный литературный опыт, нами была получена оптимизированная методика, по которой было проведено выделение микроорганизмов-деструкторов ПАУ из загрязненной почвы. После выделения всех штаммов напитательной среде планируется характеристика их деструктивной активности по отношению к ПАУ.

Выделенные культуры микроорганизмов могут служить материалом при создании биопрепаратов для ремедиации почв, загрязненных ПАУ. Это позволит очистить почву от вредных для окружающей среды и для здоровья человека полиароматических углеводородов.

Список литературы

1. Бабошин М.А и др. Микробная трансформация фенантрена и антрацена // Микробиология, 2005.– Т.74.– №3.– С.357–364.
2. Олейникова А.А., и др. Биоремедиация городских территорий, загрязненных ПАУ // Проблемы биодеструкции техногенных загрязнителей окружающей среды: материалы Междунар. конф., Саратов, 14–16 сент., 2005.– Саратов: Науч. кн., 2005.– С.83–84.
3. Постановление Правительства №507-ПП от 12.07.2005 г. «О регулировании передвижения авто транспортных средств на отдельных городских территориях».
4. Хабибулина Ф.М. и др. Исследование способности нефтеокисляющих бактерий утилизировать нефти (углеводороды) // Биотехнология, 2002.– №6.– С.57–62.
5. Коршунова Т.Ю. и др. Микроорганизмы, разлагающие нефтяные углеводороды при пониженной температуре // Биология, биохимия и генетика, 2012.– №3.– С.78.

Электрохимическое определение 6-аминопурина

Д.А. Вишенкова
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vishenkova_darya@mail.ru

6-аминопурин (аденин) – азотистое основание, входящее в состав многих жизненно важных соединений, таких как: нуклеиновые кислоты (ДНК, РНК), аденозин, адениновые нуклеотиды, аденозинфосфотазы [1].

Химическое строение и физико-химические свойства азотистых оснований определяют особенности пространственной организации молекул нуклеиновых кислот в условиях живых клеток и, что особенно важно, их биологическое поведение, т.е. способность хранить и передавать наследственную информацию [2].

Исследование и определение нуклеиновых кислот (структурной базой которых являются пуриновые и пиримидиновые основания) и нуклеопротеинов позволяет понимать механизмы возникновения инфекционных заболеваний [2].

В данной работе исследовались электрохимические свойства 6-аминопурина с целью его дальнейшего определения в различных объектах.

Электрохимические исследования с постоянно-токовой разверткой проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск), с трехэлектродной системой, включающей индикаторный стекло-углеродный электрод (СУЭ) и хлорид серебряные электроды (ХСЭ) в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода.

Исходя из того что 6-аминопурин хорошо растворим в воде, особенно горячей, и с понижением температуры воды, его растворимость в ней падает [1], раствор 6-аминопурина (производство Россия, Санкт-Петербург, ООО «Кемикал Лайн») с классификацией х.ч. готовили растворением его навески 0,0135 г в 10 мл бидистиллированной воды при постоянном нагревании.

Электрохимические свойства 6-аминопурина исследовались методами циклической и анодной вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой с дифференцированием, при скорости развёртки 40 мВ/с, на СУЭ с использованием фоновых электролитов, имеющих различные значения pH.

На рисунке 1 представлена циклическая вольтамперограмма 6-аминопурина на СУЭ из которой видно, что 6-аминопурин электрохимически активен только в анодной области.

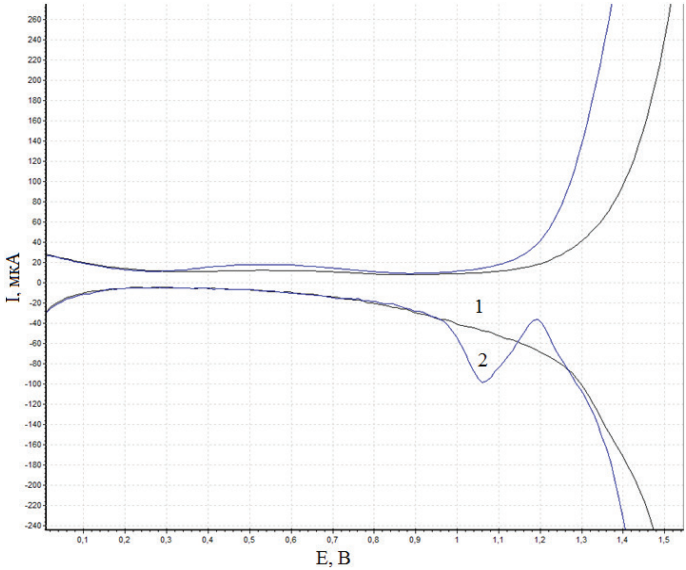


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма окисления-восстановления 6-аминопурина на СУЭ: 1 – фоновая кривая, 2 – 6-аминопурин $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 W = 40 мВ/с, pH = 6,86

В ходе работы было исследовано влияние pH фонового электролита и скорости развертки потенциала на ток электроокисления 6-аминопурина. По результатам исследований pH фонового раствора равное 6,86 при W = 40 мВ/с были выбраны как оптимальные значения для определении 6-аминопурина на СУЭ. При оптимизированных условиях получена линейная зависимость в диапазоне концентраций 6-аминопурина от $9 \cdot 10^{-8}$ до $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации МК-7366.2013.8.

Список литературы

1. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия.– М.: Советская энциклопедия, 1967.– Т.1.– С.30–31.
2. Е.В. Румянцев, Е.В. Антина, Ю.В. Чистяков. Химические основы жизни.– М.: Химия, 2007.– С.221.

Сорбционное разделение меди и цинка на тиокарбамоилированном полисилоксане

А.Я. Голуб, Р.В. Габдулкагирова, Ю.Р. Жукова
Научный руководитель – к.х.н., профессор Л.К. Неудачина

Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, 620000, Россия, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева 48А, Aleksey.Golub@usu.ru

Для эффективного концентрирования микроколичеств близких по свойствам металлов достаточно широко применяется сорбционный метод. Основным путем развития этого метода является поиск селективных материалов, позволяющих реализовывать одновременно извлечение металлов из раствора и их разделение. Разработка методик сорбционно-спектроскопического определения элементов требует установления закономерностей и условий как сорбции, так и десорбции ионов металлов. Разделение меди и цинка может быть осуществлено на полисилоксане, модифицированном группами тиомочевины (ПСХ-МТ). Данный сорбент был впервые синтезирован «золь-гель»-методом в ИОС УрО РАН и оказался селективным в отношении ионов платины и палладия, а также висмута, которые можно отделить от ряда переходных металлов [1].

Сорбцию меди и цинка изучали методом отдельных навесок в статических условиях при постоянном перемешивании. Десорбцию металлов изучали методом ограниченного объема при постоянном перемешивании.

Сорбция обоих металлов из аммиачно-ацетатного буферного раствора характеризуется низкими коэффициентами распределения (рис. 1). Это обусловлено конкурентным комплексообразованием с аммиачными лигандами, которое затрудняет координацию ионов металлов с привитыми группами в фазе сорбента. Отсутствие мономерных лигандов, способных образовывать устойчивые координационные соединения металлов при сорбции из УБС, позволяет существенно повысить коэффициенты распределения, меняя природу буферного раствора.

При сорбции из аммиачно-ацетатного буферного раствора зависимости для обоих металлов имеют схожий вид и показывают, что извлечение меди и цинка возможно из слабощелочных растворов. Из растворов УБС цинк извлекается при pH > 6, тогда как медь может сорбироваться в более широком интервале кислотности. По всей видимости, такое отличие может быть обусловлено тем, что в сорбции меди и цинка участвуют разные центры координации, причем протонированный в кислой среде атом азота аминогруппы затрудняет комплексообразование иона металла с функциональной группой сорбента; атом серы даже при очень низ-

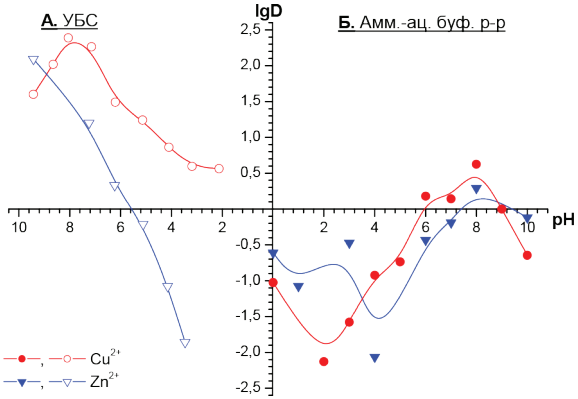


Рис. 1. Влияние кислотности среды на сорбцию меди (II) и цинка (II) из универсальной буферной смеси (А) и аммиачно-ацетатного буферного раствора (Б)

$C_{Me} = 10^{-5}$ М; $g_{сорб} = 0{,}0050$ г; $0{,}100 < d_{зерна} < 0{,}075$ мм; $T = 23$ °С; $\tau = 60$ мин.

ких значениях pH остается депротонированным.

Наиболее эффективным десорбентом меди (II) является кислый 10 %-ый раствор тиомочевины (табл. 1). Повышение температуры позволяет несколько увеличить степень десорбции ионов металла. Цинк может быть десорбирован в большей степени растворами 3 и 4, причем десорбция меди раствором 4 незначительна. Интересно отметить, что десорбция цинка концентрированным раствором аммиака при повышении температуры раствора до 45 °С резко возрастает; при десорбции меди такого эффекта не наблюдается. Данный факт подтверждает,

Таблица 1. Десорбция меди (II) и цинка (II) с поверхности ПСХМТ

Десорбирующий агент (Объём раствора десорбента – 50,0 см³)		Найдено металла после десорбции, мкг			
		Cu(II)		Zn(II)	
		25 °С	45 °С	25 °С	45 °С
1	10 %-ый раствор $(NH_2)_2CS$ в 2М HCl	200,0	250,0	200,0	215,0
2	15 %-ый раствор $(NH_2)_2CS$ в 2М HCl	155,0	195,0	200,0	240,0
3	10 %-ый раствор $(NH_2)_2CS$ в 0,5М HCl	175,0	220,0	250,0	200,0
4	15 %-ый раствор $(NH_2)_2CS$	20,5	25,0	257,5	191,5
5	2М HCl	130,0	215,0	115,0	30,0
6	$NH_{3\ конц.}$	6,5	8,5	1,5	63,5

что аммиачные лиганды способны препятствовать координации иона металла и разрушать комплексы цинка с тиокарбамидными группами полисилоксана.

Таким образом, Cu(II) и Zn(II) могут быть отделены от сопутствующих Pt(IV), Pd(II) и Bi(III) [1] при сорбции на ПСХМТ, а затем разделены последовательной обработкой сорбента 15%-ным умереннокислым и 10%-ым сильнокислым растворами тиомочевины.

Список литературы

1. Неудачина Л.К., Голуб А.Я., Ятлук Ю.Г. и др. // Неорган. материалы, 2011.– Т.47.– №4.– С.492–498.

Определение мышьяка с использованием графитовых электродов модифицированных железом

Т.В. Данилова
Научный руководитель – д.х.н, профессор Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, danilovatv@tpu.ru

Следовые количества мышьяка часто обнаруживаются в грунтовых водах, открытых пресных водоемах, морях и океанах. Как правило, содержание мышьяка в питьевой воде невелико и этого количества не достаточно для того, чтобы вызвать острое отравление. Вместе с тем исследования Всемирной организации здравоохранения показали, что следовые количества мышьяка в питьевой воде способны вызывать тяжелые хронические отравления с серьезными последствиями

Целью данной работы было исследовать возможность определения мышьяка (III) в природных водах методом ИВ на графитовых электродах, модифицированных железом.

Электрохимические исследования проводили с помощью вольтамперометрического анализатора TA-Lab. В качестве ра-

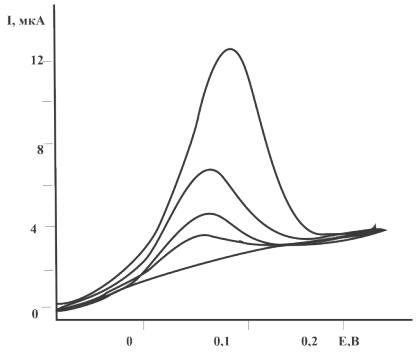


Рис. 1. Анодные вольтамперные кривые электроокисления мышьяка с поверхности графитового электрода

бочего электрода использовали графитовый электрод. Электроды сравнения и вспомогательный – хлоридсеребряные в 1 М KCl. При регистрации вольтамперограмм использовали постояннотоковую форму развертки потенциала.

На рис. 1 приведены анодные вольтамперные кривые электроокисления осадка мышьяка с поверхности железо-графитового электрода.

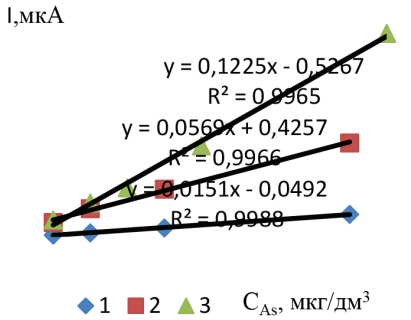


Рис. 2.

1 – $C_{Fe(III)}$ = 0,2 мг/дм³, 2 – $C_{Fe(III)}$ = 5 мг/дм³, 3 – $C_{Fe(III)}$ = 10 мг/дм³

На рис. 2 приведены калибровочные прямые для определения мышьяка с использованием графитового электрода, модифицированного железом. Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации модификатора токи анодных пиков мышьяка увеличиваются.

В табл. 1 приведены данные по определению мышьяка (III) методом инверсионной вольтамперометрии в природных водах с использованием железо-углеродсодержащего электрода.

Таблица 1. Содержание мышьяка (III) в природной воде

Наименование	С, мг/дм³
Рудничная вода (Алт. край)	0,48±0,17
Снеготалая вода (Томская обл.)	0,08±0,02
Вода шахтовая (Алт. край)	0,16±0,06

Из выше изложенного можно сделать вывод: железо способствует электроконцентрированию мышьяка на поверхности графитового электрода, что позволяет использовать его для определения микроколичеств мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Исследование термолюминесцентных свойств необлученных образцов археологической керамики

Е.Н. Демчук

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Я.М. Суздальцева

Кемеровский государственный университет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, y-komarova@mail.ru

Термолюминесцентный (ТЛ) метод датирования является одним из перспективных методов определения возраста археологической керамики. На кафедре физической химии КемГУ была предложена термолюминесцентная методика датирования археологической керамики [1].

В рамках разработки методики датирования важным этапом является выбор пика (ловушки) на котором будет проведено датирование. Для данной ловушки должны наблюдаться достаточно высокие времена жизни носителей зарядов (время жизни электронов (дырок) должно быть примерно в 10–20 раз больше возраста исследуемых объектов) в необходимом интервале температур характерных для места захоронения объекта датирования.

В качестве объектов исследования были выбраны три образца археологической керамики (№1.1.12у, 1.2.12у и 2.12у – раскопки 2012 г.).

Регистрация природной ТЛ проводилась с помощью комплекса ДТУ-01М, при выбранном режиме регистрации (скорость нагрева 2 °С/сек) (рис. 1).

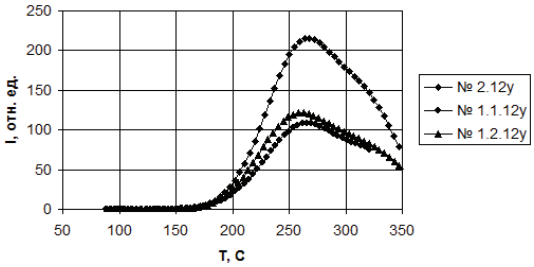


Рис. 1. Усредненные кривые ТЛ необлученных образцов

На кривых термолюминесценции необлученных образцов наблюдаются: среднетемпературный пик (250–265 °С) и высокотемпературный пик (320–330 °С).

Для расчета времени жизни электронов в ловушках при определенной температуре существования объекта датирования были определены следующие термолюминесцентные параметры центров захватов: энер-

гии активации, частотный фактор, температуры максимумов пиков термолюминесценции.

Энергия активации рассчитывалась по методу Урбаха (для медленной скорости нагрева) (табл. 1.):

$$E = \frac{Tm}{400}, \text{ эВ},$$

где Tm – температура максимума пика, К.

Для нахождения частотного фактора использовался метод Лущика:

$$S_0 = \frac{\beta}{\delta} l^{\frac{Tm}{\delta}}, \text{ с}^{-1},$$

где S_0 – частотный фактор, c^{-1}; β – скорость нагревания °С/сек.; Tm – температура максимума пика, К; δ – полуширина пика на половине высоты.

Исходя из полученных данных (табл. 1.) можно сделать вывод о том, что датирование может проводиться с приемлемой погрешностью для температур пиков 250–265 °С, в интервале средних температур объекта захоронения от –20 до +10 °С.

Таблица 1. Зависимость времени жизни электронов в ловушках (τ) от температур

Tm, °С	S, сек$^{-1}$	E, эВ	Время жизни при различных температурах (°С), лет				
			–20	–10	0	10	20
250	10^{12}	1,31	3,5E+06	3,5E+05	4,3E+04	6E+03	9,6E+02
260	10^{12}	1,33	1,1E+07	1,1E+06	1,2E+05	1,7E+04	2,6E+03
265	10^{12}	1,35	1,9E+07	1,9E+06	2,1E+05	2,8E+04	4,3E+03
320	10^{12}	1,48	1,1E+10	8E+08	7,3E+07	7,8E+06	9,8E+05
330	10^{12}	1,51	3,3E+10	2,4E+09	2,1E+08	2,2E+07	2,7E+06

Датирование на высокотемпературном пике (320–330 °С) может осуществляться во всем интервале исследуемых температур. Возможность датирования высокотемпературного пика играет большую роль при датировании древних образцов (исключается частичная потеря накопленной светосуммы ТЛ за более длительный период захоронения палеокерамики).

Список литературы

1. Комарова (Суздальцева) Я.М., Алукер Н.Л., Бобров В.В., Сорокина Н.В. «Датирование археологической керамики термолюминесцентным методом» // Неорганические материалы, 2011.– Т.47.– №5.– С.1–5.

Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода модифицированного висмутом

Е.Н. Дьяченко
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, endyachenko@tpu.ru

Для определения микроколичеств золота в минеральных рудах и рудных концентратах перспективен метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Он обладает высокой чувствительностью, дешевой аппаратурой и позволяет определять элементы в широком интервале определяемых содержаний. Ранее было показано, что для определения золота (III) методом инверсионной вольтамперометрии используют графитовый электрод [1]. Из литературных данных известно, что чувствительность определения можно повысить, если для инверсионно-вольтамперометрического определения использовать графитовые электроды, модифицированные металлами [2].

Целью данной работы было рассмотреть возможность определения золота (III) с использованием модифицированого висмутом графитовом электроде.

Для проведения исследований и записи вольтамперных кривых использовался вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером.

Характерные вольтамперные кривые электроокисления осадков висмут-золото, зависящие от концентрации ионов висмута в растворе, представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, при электроокислении осадка висмут-золото на вольтамперных кривых наблюдаются два пика, токи которых зависят от концентрации ионов висмута в растворе.

На рис. 2 приведены зависимости токов анодных пиков электроокисления золота с поверхности ГЭ (ряд 1) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС от концентрации ионов золота (III) в растворе.

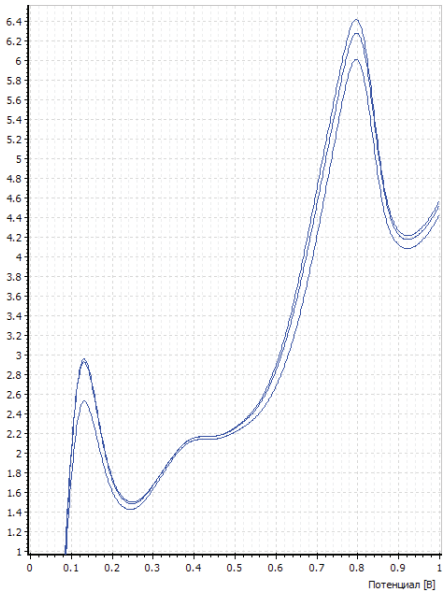


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-золото.

Условия опытов: фон 0,1 М HCl, $E_э = -1{,}0$. В, $\tau_э = 60$ с, $W = 80$ мВ/с; $C_{Bi(III)} = 1{,}0$ мг/дм^3.

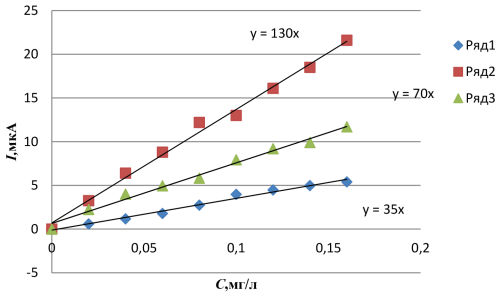


Рис. 2. Зависимость токов электроокисления от концентрации ионов золота (III) в растворе

ряд 1 – токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода; ряд 2 – токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода модифицированного висмутом; ряд 3 – токи селективного электроокисления висмута из ИМС $BiAu_2$.

Как видно из полученных данных, модифицирование ГЭ висмутом увеличивает чувствительность определения золота.

Список литературы

1. Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Карачаков Д.М. Электроокисление осадка палладий-золото и аналитическое определение компонентов сплава.
2. Колпакова Н.А. Общие вопросы электрохимического анализа.– Томск: Издательство ТПУ, 2013.– 159 с.

Метод оценки коэффициента диффузии ионов в фазе мембраны ионселективных электродов

Е.А. Здрачек, В.А. Назаров
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.В. Егоров

Белорусский государственный университет,
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская 14,
elena.zdrachek@gmail.com

Коэффициент диффузии в фазе мембраны ионселективного электрода (ИСЭ) является важным параметром, используемым для теоретического описания аналитических характеристик ИСЭ (нижний предел обнаружения, коэффициенты селективности). Однако оценка его величины является непростой экспериментальной задачей, решенной только для узкого круга объектов. Нами разработан метод оценки величины коэффициента диффузии ионов в фазе мембраны, основанный на анализе зависимости от времени значения обобщенного диффузионного параметра q, представляющего собой отношение коэффициентов диффузии в фазах мембраны и исследуемого раствора ($\overline{D}, D$), умноженное на обратное отношение толщин диффузионных слое в соответствующих фазах ($\overline{\delta}, \delta$).

Величина параметра q может быть рассчитана как функция разности коэффициентов селективности, определяемых методом отдельных растворов ( ) и модифицированным методом отдельных растворов ( ) по уравнению [1]:

$$q = \frac{\overline{D}_B}{D_A} \bullet \frac{\delta_A}{\overline{\delta}_B} = \frac{\left(\left(K_{A,B}^{Pot}\right)^{SSM} - \left(K_{A,B}^{Pot}\right)^{MSSM}\right)^2 \bullet a_B}{\left(K_{A,B}^{Pot}\right)^{MSSM} \bullet \overline{c}_R}, \qquad (1)$$

где $\overline{c}_R$ *– общая концентрация ионообменника в фазе мембраны,*
a_B *– активность постороннего иона в объеме исследуемого раствора.*

В то же время толщина диффузионного слоя в фазе мембран является переменным параметром и может изменяться в пределах: $0 \le \overline{\delta}_B \le d$ (d – толщина мембраны), что является причиной уменьшения параметра q с течением времени до достижения минимального значение q_{lim}, описывающегося соотношением:

$$q_{lim} = \frac{\overline{D}_B}{D_A} \bullet \frac{\delta}{d} \qquad (2)$$

Принимая во внимание, что толщина диффузионного слоя в фазе мембраны является функцией времени [2]:

$$\overline{\delta}_B = \sqrt{\pi \bullet \overline{D}_B \bullet t} \qquad (3)$$

зависимость параметра q от времени имеет вид:

$$q = f(t) = \frac{\overline{D}_B^{1/2} \bullet \delta}{D_A \bullet \pi^{1/2} \bullet t^{1/2}} = k_q \bullet t^{-1/2} \qquad (4)$$

Тогда при фиксированном режиме перемешивания коэффициент диффузии постороннего иона в фазе мембраны может быть рассчитан по уравнению:

$$\overline{D}_B = \left(\frac{q_{lim} \bullet d}{\sqrt{\pi} \bullet k_q} \right)^2 \qquad (5)$$

Таким образом, алгоритм оценки величины коэффициента диффузии постороннего иона в фазе мембраны включает следующие этапы:

1. получить зависимость q от t (уравнение (1));
2. установить значение q_{lim} – минимальное предельное значение обобщенного диффузионного параметра;
3. построить зависимости q от времени в координатах $q - t^{-1/2}$ и определить значение k_q – тангенс угла наклона полученной линейной зависимости к оси абсцисс;
4. рассчитать значение коэффициента диффузии (уравнение (5)).

Были рассчитаны значения коэффициентов диффузии ионов натрия в фазе мембран тетрабутиламмоний-селективных электродов (33,0 % поливинилхлорид, 0,5 % тетракис(4-хлорфенил)борат калия, 66,5 % трис(2-этилгексил)фосфат) толщиной 458,0 и 166,4 мкм, которые составили $4{,}1 \times 10^{-8}$ и $2{,}4 \times 10^{-8}$ см^2/с соответственно. Полученные значения хорошо согласуются между собой и с литературными данными [3].

Список литературы

1. Egorov V.V., Zdrachek E.A., Nazarov V.A. // Electroanalysis, 2012.– Vol.24.– P.76–84.
2. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт.– М.: Мир, 1985.– 280 с.
3. Imoto M., Sakaki T., Osakai T. // Anal. Chem., 2013.– Vol.85.– P.4753–4760.

Исследование оптических свойств гуминовых кислот верховых видов торфа томской области

В.А. Ивлентиева[2], С.В. Кривощеков[1,2]
Научный руководитель – к.фарм.н, доцент М.В. Зыкова[2]

[1]Томский Политехнический Университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chrom@tpu.ru

[2]Сибирский государственный медицинский университет,
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2

Одним из наиболее перспективных и доступных источников биологически активных веществ (БАВ) в России является торф. Специфическую и наиболее представительную группу БАВ торфа составляют гуминовые кислоты (ГК), обладающие сложной химической структурой, и обладающие весьма широким спектром биологической активности.

Оптические свойства ГК являются важным диагностическим показателем. Согласно характеристическим признакам отнесения веществ к ГК по Д.С. Орлову [1], характер электронных спектров поглощения 0,001%-ого раствора при длине волны 465 нм должен составлять порядка 0,01–0,2, а отношение оптических плотностей при 465 и 665 нм ($Q_{4/6}$) – 3–5.

Для исследования оптических свойств ГК отобраны четыре репрезентативных образца верхового торфа с различных участков Большого Васюганского болота: 1) участок «Высокий рям», глубина отбора 10–50 см (ВР-10-50) – сосново-пушицевый торф, степень разложения (R, %) 35%; 2) грядово-мочажинный комплекс, мочажина, глубина отбора 20–70 см (М-20-70) – сфагново-мочажинный торф, R=25%; 3) грядово-мочажинный комплекс, гряда, глубина отбора 20–60 см (Г-20-60) – фускумный торф, R=10%; 4) грядово-мочажинный комплекс, гряда, глубина отбора 100–120 см (Г-100-120) – магелланикум торф, R=15%.

Извлекали ГК 0,1 н раствором NaOH без нагревания, осаждали из экстракта 10% раствором HCl, отмывали водой до нейтральной реакции и высушивали при комнатной температуре. Регистрацию электронных

спектров поглощения 0,001%-ных водных растворов ГК проводили на спектрофотометре Unico 2800 (производство США) в диапазоне длин волн 190–800 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см, при значениях pH=7,1–7,2. Из полученных спектров определяли показатели оптической плотности при 465 (A_{465}) и 665 нм (A_{665}) и вычисляли коэффициент цветности $Q_{4/6}$ [2].

Коэффициенты цветности составили: ВР-10-50 – 2,9082±0,0179; М-20-70 – 2,8496±0,0455; Г-20-60 – 2,9056±0,0243; Г-100-120 – 3,1705±0,0065.

Согласно [1], степень ароматичности ГК можно оценивать путем сравнения коэффициентов экстинкций, с использованием коэфициента цветности, который зависит от особенностей химического строения ГК. Известно, что чем больше степень конденсированности ароматических звеньев в макромолекулах ГК, тем меньше коэффициент цветности [3], а также значение коэффициента цветности возрастает с уменьшением молекулярной массы и содержания в них углерода, и, с увеличением содержания кислорода и кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, полученные данные УФ-спектроскопии показали принципиально одинаковую форму кривой светопоглощения у ГК различного происхождения, что может свидетельствовать о наличии общего принципа построения этих веществ. Также, при сравнительном анализе коэффициентов цветности ГК верховых торфов Большого Васюганского болота не выявлено различий для сосново-пушицевого, сфагново-мочажинного и фускум видов торфов, поскольку разница в коэффициентах $Q_{4/6}$ составляет менее 1%. Значительные отличия от других образцов, порядка 10%, имеют ГК магелланикум-торфа, увеличение их коэффициента цветности может указывать [1, 3], на меньшую молекулярную массу и степень конденсированности макромолекул ГК, а также меньшее содержание углерода и большее содержание кислорода в ГК магелланикум-торфа.

В целом можно отметить, что абсорбционные спектры ГК в ультрафиолетовой (УФ) области выглядят как пологие кривые, имеют сплошное поглощение в интервале от 220 до 800 нм, резко возрастающее в коротковолновой области, т.е. поглощение света гуминовыми кислотами исследуемых торфов монотонно убывает по мере увеличения длины волны. Высокая идентичность формы УФ-спектров позволяет применять спектрофотометрический анализ в качестве чувствительного диагностического метода при обнаружении и идентификации ГК.

Список литературы

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации.– Москва: МГУ, 1990.– 325 с.
2. Кудеярова А.Ю. Об информативности электронных спектров гумусовых веществ // Почвоведение, 2001.– №11.– С.1323–1331.
3. Комиссаров И.Д. Гуминовые препараты.– Тюмень, 1974.– 267 с.

Выбор метода определения концентрации кремния в природных водах разных типов

М.Г. Камбалина
Научные руководители – к.х.н., доцент Н.П. Пикула,
к.г.-м.н., доцент Н.В. Гусева

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mari_kambalina@mail.ru

Соединения кремния в природной воде могут находиться как в истинно растворенной, так и во взвешанной форме (аморфное и кристаллическое состояние). Преобладающей же формой является истинно растворенная недиссоциированная мономолекулярная кремнекислота, доля продуктов диссоциации которой составляет лишь около 5% и представлена анионом $H_2SiO_4^-$ (Sillen, 1961).

Концентрация соединений кремния во взвешенном состоянии на 2–3 порядка меньше по сравнению с растворенными соединениями кремния. Во взвеси соединения кремния представлены, в основном, аморфным (SiO_2) и кристаллическим (силикаты и кварц) кремнеземом.

Для определения концентрации соединений кремния в природных водах (поверхностных и подземных) в аналитических и геохимических лабораториях наиболее часто используют следующие физико-химические методы: спектрофотометрические метод определения кремния в виде желтого и синего кремнемолибденового комплекса (СФ), метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [1] и др.

Ввиду многообразия форм кремния в природных водах, целью нашей работы является выбор оптимального метода анализа, позволяющего определять общую концентрацию соединений кремния в природных водах различных.

Объектами исследований являлись пресные, солоноватые и соленые поверхностные и подземные воды из республики Хакасия и Кемеровской области, опробованные сотрудниками проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии Томского политехнического университета в мае-августе 2013.

Таблица 1. Результаты математической обработки результатов определения концентрации кремния в водах

№	Мин, мг/дм³	pH	Метод	$\overline{X}_п$, мг/дм³	$\lvert\overline{X}_1 - \overline{X}_2\rvert$, мг/дм³	К	Проверка условия приемлемости $\lvert\overline{X}_1 - \overline{X}_2\rvert \le К$	Вывод
1	482	6,9	СФ ААС	4,89 6,71	1,82	1,07	1,82 ≥ 1,07	неприемлемы
2	509	7,9	СФ ААС	7,29 8,20	1,11	0,97	1,11 ≥ 0,97	неприемлемы
3	1930	7,3	СФ ААС	5,51 5,41	0,10	1,08	0,10 ≤ 1,08	приемлемы
4	5852	7,6	СФ ААС	17,30 17,73	0,43	3,43	0,43 ≤ 3,43	приемлемы
5	15637	8,8	СФ ААС	2,11 2,26	0,15	0,42	0,15 ≤ 0,42	приемлемы
6	90568	8,3	СФ ААС	1,52 1,32	0,20	0,29	0,2 ≤ 0,29	приемлемы
7	82	7,5	СФ ААС	1,02 1,96	0,94	0,26	0,94 ≥ 0,26	неприемлемы
8	88	7,1	СФ ААС	1,21 1,83	0,62	0,28	0,62 ≥ 0,28	неприемлемы
9	554	7,2	СФ ААС	8,27 12,21	3,94	1,86	3,94 ≥ 1,86	неприемлемы
10	416	7,0	СФ ААС	15,30 18,84	3,54	3,21	3,54 ≥ 3,21	неприемлемы
11	620	7,6	СФ ААС	11,64 14,93	3,29	2,48	3,29 ≥ 2,48	неприемлемы

Исследование распространенности соединений кремния в водах проводилось двумя методами: спектрофотометрическим (СФ) и методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).

Для сопоставления полученных результатов, проведен контроль приемлемости. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Из табл. 1 следует, что ряд полученных результатов не согласуется друг с другом. В основном это характерно для пресных околонейтральных вод. Результаты, полученные методом СФ для подземных вод Кемеровской области, ниже на 30–40 % результатов, полученных методом ААС. Это может свидетельствовать о наличии форм кремния, не детектируемых спектрофотометрически.

Для определения концентрации кремния в щелочных слабосолоно-

ватых и соленых водах Хакасии приемлемы оба метода, следовательно, в области щелочных pH преобладает мономерно-димерная форма кремния. Для околонейтральных и слабощелочных вод с минерализацией до 1 г/дм^3 целесообразнее использовать метод ААС.

Таким образом, в ходе исследований показано, что сравнительный анализ методов определения кремния демонстрирует разные возможности методов и целесообразность их использования для вод разной минерализации.

Список литературы

1. Камбалина М.Г., Пикула Н.П. // Известия Томского политехнического университета, 2012.– Т.320.– №5.– С.120–124.

Оптимизация условий культивирования *Pseudomonas aeruqinosa*

Н.А. Кичеева, Е.С. Пальчевская, И.Ю. Хохлова
Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, NAKicheeva@gmail.com

На сегодняшний день актуальна проблема введения новых антибиотических препаратов в связи с появлением резистентных штаммов микроорганизмов. Пиоцианин можно использовать при терапии заболеваний, вызванных *Bacillus subtilis*, *Moraxella lacunata*, *Shigella flexneri* [1], а также в растениеводстве в качестве биопестицидов при борьбе с фитопатогенными бактериями и грибами. Данный пигмент может использоваться в качестве переносчика электронов [2].

Целью данной работы является оптимизация условий культивирования *Pseudomonas aeruginosa* для получения наибольшего выхода пиоцианина. Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи модификации состава питательной среды, а также комбинация условий культивирования: температура, доступ света и аэрация.

P.aeruginosa – грамотрицательная палочковидная бактерия. Продуцирует характерные пигменты феназинового ряда: пиоцианин (экстрагируется хлороформом), пиовердин (желто-зеленый флюоресцирующий в ультрафиолетовых лучах пигмент) и пиорубин (пигмент бурого цвета).

Пиоцианин – сине-зеленый водорастворимый пигмент с антибиотическими свойствами. В химическом отношении пиоцианин изучен довольно хорошо [3]. Представляет собой 5-метил-L-гидроксифеназин.

Способы повышения уровня продукции феназиновых соединений можно разделить на две группы: генетические и физиологические [4]. Первая категория методов основана на манипуляциях с геномом продуцента. В данной работе не используется. Ко второй категории относятся методы, основанные на увеличении продуктивности штаммов, синтезирующих феназиновые антибиотики, за счет экспериментального подбора условий культивирования и состава питательных сред.

Было установлено, что добавление в среду ионов железа, ионов магния и глицерина повышает продукцию пиоцианина [1].

Продуценты феназиновых антибиотиков выделяют свои метаболиты в окружающую среду, то есть в культуральную жидкость.

Культивирование микроорганизмов проводили в четырех разных средах и в шести различных комбинациях условий в течение 72 часов в круглых плоскодонных колбах на 50 миллилитров в объеме питательной среды 10 миллилитров.

Концентрацию антибиотика определяли спектрофотометрическим методом. За основу взята методика, описанная в статье Кузнецовой М.В. [5]. Получали супернатант с помощью центрифугирования. Определение оптической плотности супернатанта проводили при длине волны 700 нм. По оптической плотности супернатанта оценивали выход пиоцианина путем пересчета на концентрацию и массу продукта.

Для оценки количества клеток 100 микролитров культуральной жидкости разводили в 5 миллилитрах стерильной воды. Измеряли оптическую плотность при длине волны 580 нм.

Самым эффективным способом культивирования *P.aeruginosa* для получения наибольшего выхода пиоцианина является культивирование в питательной среде с добавлением глицерина при комнатной температуре с освещением, в данном случае получается высокая концентрация пиоционина относительно других сред и условий. Но следует учесть, что накапливается большое количество биомассы.

Список литературы

1. Baron S.S., Terranova G., Rowe J.J. // Molecular mechanism of the antimicrobial action of pyocyanin. // Current microbiology, 1989.– Vol.18.– P.223–230.
2. Gu X., Trybiło M., Ramsay S. // Engineering a novel self-powering electrochemical biosensor // Syst Synth Biol., 2010 September.– №4(3).– P.203–214.
3. Смирнов В.В., Киприанова Е.А. Бактерии рода Pseudomonas // Киев: наук. Думка, 1990.–С.101.
4. Феклистова И.Н., Максимова Н.П. Биотехнологические подходы к созданию продуцентов антибиотиков на основе ризосферных бактерий рода Pseudomonas // Микробиология, 2008.– Т.77.– №2.– С.176–180.

5. Кузнецова М.В. //Изучение биологических свойств клинических штаммов Pseudomonas aeruginosa при многократных пересевах и хранении // Медиаль: эпидемология, май, 2013.– №2.– С.12–15.

Использование гуминовых сорбентов для предварительного концентрирования ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+}) из водных сред

К.Б. Коновалов[1], О.В. Ветрова[2]

Научный руководитель – к.х.н., ведущий научный сотрудник М.А. Гавриленко[3]

[1]Томский Политехнический Университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, konoko@tpu.ru

[2]Институт мониторинга климатических и экологических систем
Сибирского отделения Российской академии наук,
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, vetrovao.v@mail.ru

[3]Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, dce@mail.ru

Сорбент приготовленный последовательной обработкой силикагеля полигексаметиленгуанидином линейного строения и гуминовыми кислотами торфа был предложен для предварительного концентрирования ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+}) из водных растворов.

Мониторинг загрязняющих веществ, включая ионы металлов, в объектах окружающей среды давно стал необходимостью [1]. Сорбция широко применяется в аналитической практике водных образцов для концентрирования элементов, т.к. позволяет проводить экстракцию и концентрирование микрокомпонентов в небольшом объеме сорбента [2].

В настоящей работе изучено закрепление гуминовых кислот через слой ПГМГ линейного строения, который имеет подходящую конфигурацию аминогрупп. Фиксация ПГМГ на поверхности силикагеля осуществляется за счет образования многоцентровых водородных связей между аминогруппами ПГМГ и гидроксильными группами поверхности [3, 4, 5]. Успешное закрепление ГК на модифицированной поверхности силикагеля подтвердили термогравиметрическими и ИК-Фурье спектрометрическими данными. Спектры интерпретировали с учётом литературных данных [6]. Рассмотрено влияние кислотности растворов Cu (II), Pb (II) и Hg(II) на их взаимодействие с ГС, с целью установления оптимальных интервалов pH сорбции элементов и их комплексообразование. Для изучения взаимодействия металлов с иммобилизованным слоем ГК и расчета условных констант устойчивости металлов с реаген-

том получены изотермы сорбции при оптимальных pH среды.

ГС эффективно связывает ионы Pb^{2+}, Hg^{2+} и Cu^{2+} при определенных pH, и способен применяться в качестве твердофазного сорбента для предварительного концентрирования ионов тяжелых металлов из воды, для их последующего анализа.

Список литературы

1. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. // J. Mendeleev Commun. (Engl. Transl.), 2009.– Vol.19.– I.3.– P.124–169.
2. Erny G.L., Goncalves B.M., Esteves V.I. // J. Chromatogr. A., 2013.– Vol.1306.– P.104–108.
3. Ramos L. // J. Chromatogr. A., 2012.– Vol.1221.– P.84–98.
4. Luo D., Yu Q.-W., Yin H.-R., Feng Y.-Q. // J. Anal. Chim. Acta., 2007.– Vol.588.– I.2.– P.261–267.
5. Klavins M., Eglite L., Zicmanis A. // J. Chemosphere, 2006.– Vol.62.– I.9.– P.1500–1506.
6. Prado A.G.S., Miranda B.S., Dias J.A. // J. Colloid Surf. A.: Physicochem. Eng. Aspects, 2004.– Vol.242.– I.1–2.– P.137–143.

Газохроматографический анализ остаточных углеводородов при исследовании степени биодеструкции нефти

К.А. Леонов, А.П. Асташкина

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, leonov_k90@mail.ru

На различных производственно-технологических стадиях функционирования нефтегазового комплекса (поиск, разведка, добыча, транспортировка нефти и газа) не исключены аварийные ситуации, приводящие к загрязнению окружающей среды углеводородами нефти и продуктами их переработки. Аварийные и хронические разливы нефти приводят к быстрой потере продуктивности земель или полной деградации ландшафтов [1–2].

Среди мер, предпринимаемых с целью очистки окружающей среды от нефтяных загрязнений, важное место занимает интенсификация микробиологических способов деструкции нефти, основанных на применении микроорганизмов, способных использовать углеводороды нефти в качестве единственного источника углерода [3].

Многообразие рынка биопрепаратов приводит к необходимости

выбора наиболее эффективно работающих среди них с учетом климатических особенностей восстанавливаемых территорий [4]. Анализ изменений, происходящих в микробных сообществах нефтезагрязнённых почв, путём определения численности микроорганизмов различных физиологических групп, выделения и идентификации микроорганизмов-деструкторов углеводородов, с параллельным химическим анализом остаточного содержания в ней нефтяного загрязнителя позволяет разрабатывать условия ускорения и эффективности микробиологического процесса деструкции в нефтезагрязнённых почвах, при которых нарушенные почвы возвращаются в устойчивое состояние [2].

Целью настоящего исследования являлось определение степени деструкции нефти новыми штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из аборигенной микрофлоры посредством анализа остаточных углеводородов в процессе деструкции методом газовой хроматографии.

В данной работе использовали 10 штаммов углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) выделенных из отобранных проб нефтезагрязненного грунта во время работ по рекультивации загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв и водоемов на месторождениях г. Стрежевой (Томская область) совместно с ООО «ЭКОЙЛ» (г. Томск). Была определена таксономическая принадлежность чистых культур микроорганизмов на основе анализа фрагментов генов 16S рРНК, их редактирования и первичного биоинформатического анализа. Для сохранения коммерческой тайны штаммам УОМ были присвоены кодовые названия.

Чистые культуры были посеяны на жидкую минеральную среду Адкинса с добавлением нефти в качестве единственного источника углерода. В качестве субстрата использовали нефть Западно-Катыльгинского месторождения (г. Стрежевой, Томская область). Культивирование продолжалось в течение 14 дней на термостатируемом перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01 со скоростью 85–90 об/мин при температуре 30–32 °С. Нефть экстрагировали четыреххлористым углеродом и проводили анализ методом газовой хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000. По данным анализа судили об остаточном содержании и степени деструкции различных углеводородных фракций и отдельных компонентов нефти.

В результате проделанной работы определена степень деструкции углеводородных фракций и индивидуальных компонентов нефти новыми штаммами углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из аборигенной микрофлоры.

Полученные в ходе эксперимента данные будут использованы при

разработке новых биопрепаратов содержащих исследуемые штаммы УОМ, ориентированных на конкретные физико-химические параметры загрязнения.

Список литературы

1. Башкин В.Н., Калинина И.Е., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2009.– №6.– С.4–6.
2. Плешакова Е.В. Автореферат «Эколого-функциональные аспекты микробной ремедиации нефтезагрязненных почв», док. биол. наук. Саратов, 2010.– 47 с.
3. Тимергазина И.Ф., Переходова Л.С. // Нефтегазовая геология. Теория и практика, 2012.– Т.7.– №1.
4. Ивасишин П.Л., Марютина Т.А., Савонина Е.Ю., Талис Р.А. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2011.– №5.– С.19–23.

Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

О.В. Лундовская[1], А.Р. Цыганкова[2]
Научный руководитель – к.х.н., научный сотрудник А.Р. Цыганкова

[1]Новосибирский государственный университет,
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, poly@admin.nsu.ru

[2]Институт неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 3, niic@niic.nsc.ru

Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в современной технике в качестве люминофоров в производстве дисплеев, в твердотельных лазерах в качестве активаторов излучения, в производстве сверхпроводников и оптических стекол, высокотемпературной керамики и т.д. Легирующая добавка РЗЭ позволяет значительно улучшить оптические, электрические и магнитные свойства материала. Для эффективного применения добавки, необходим ее тщательный аналитический контроль. Это обусловливает необходимость использования методов анализа, позволяющих определять максимально возможное число примесей с наименьшими пределами определения (ПО).

Для определения примесей в матрице РЗЭ перспективно применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Данный метод обладает следующими достоинствами: возможность одновременного определения большого числа элементов,

высокая чувствительность, прецизионность, широкий динамический диапазон и др. Основные сложности анализа соединений РЗМ методом ИСП-АЭС – богатый эмиссионный спектр.

Целью данного исследования является разработка прямых ИСП-АЭС методик определения примесей в соединениях иттрия, лантана и европия, обеспечивающих определение максимально возможного числа аналитов с наименьшими пределами определения.

В рамках поставленной цели решали следующие задачи:

- выбор условий определения примесных элементов (выбор аналитических линий, условий регистрации спектров, содержания матричного компонента в анализируемом растворе, способа градуировки);
- оценка правильности количественного определения;
- оценка пределов определения (ПО) элементов-примесей;
- оценка показателей качества методики выполнения измерений;
- сопоставления полученных результатов с литературными данными [1, 2, 3].

В работе использовали спектрометр высокого разрешения Thermo Scientific iCAP-6500 со спектральным диапазоном 166–847 нм, регистрацию сигнала проводили в аксиальном режиме.

В результате проведенных экспериментов были выбраны аналитические линии, не подверженные спектральным наложениям со стороны матричных компонентов, и оптимизированы условия регистрации спектров. Для учета матричных влияний и получения наименьших ПО использовали растворы сравнения, содержащие такое же количество основы, что и исследуемые растворы, оптимально-компромиссная концентрация 500 мкг/мл.

Разработанные ИСП-АЭС методики анализа соединений Eu, Y и La позволяют определять 30–40 аналитов. Пределы определения, оцененные по 3s-критерию, находятся в интервале концентраций $n \cdot 10^{-3} – n \cdot 10^{-5}$ %мас. для большинства примесей. Методики значительно превосходят действующие методики ГОСТ по числу определяемых элементов, при этом значительно менее трудоёмки и более экспрессны. Показатель точности разработанных методик анализа не превышает 20%.

Список литературы

1. Жерноклеева К.В. Автореф. дис. канд. тех. наук.Москва: Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», 2011.– 20 с.

2. ГОСТ 23862.5-79*. Лантан, церий, европий и их окиси. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, титана и хрома. Введ.01.01.81.– М.: Изд-во стандартов, 1979.– С.120–132.
3. Евдокимов И.И., Пименов В.Г. // Аналитика и контроль, 2013.– Т.17.– №2.– С.170–175.

Оптическое поглощение природных вод

О.А. Михайлова
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Н.Л. Алукер

Кемеровский государственный университет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, naluker@gmail.com

В настоящее время происходит переориентация методов химической аналитики на использование автоматизированных приборов. Наиболее перспективное направление связано с использованием оптических методов исследования (поглощения и люминесценции). Экологическое благополучие водных объектов связано с оптимальным содержанием определенных соединений, например, (азотсодержащих соединений и соединений углерода, составляющих основу биологической формы жизни), и как избыточное, так и недостаточное количество тех или иных элементов и примесей может оказывать влияние на приемлемое качество воды. Для использования и диагностики качества воды по спектрам поглощения необходимо проведение исследований с целью выработки критериев оценки качества разных водных источников.

Для проведения исследований нами применялись современные спектрофотометры SHIMADZU UV-1700 и 3600, обеспечивающие при-

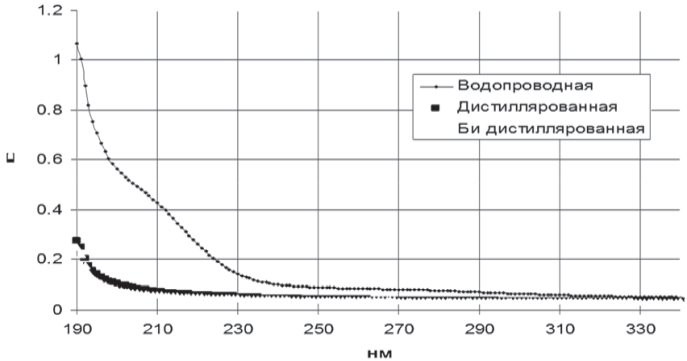


Рис. 1. Спектр оптического поглощения би дистиллированной, дистиллированной и водопроводной воды

ведение исследований в диапазоне длин волн 190–3600 нм, с разрешением до 0,1 нм и регистрацию оптической плотности от 0,005 до 6.

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения дистиллированных вод, которые используются в аналитических целях в химических экспериментах и спектр поглощения водопроводной воды в здании КемГУ.

На рис. 2. приведены спектры поглощения природных вод, как поверхностных, так и подземных, отобранных в г. Прокопьевске.

В разных соотношения и с разной интенсивностью в природных водах наблюдаются полосы поглощения в области 210 и 270 нм. Качество водопроводных вод в основном определяется характеристиками поверхностных источников. Спектры поглощения воды из подземных

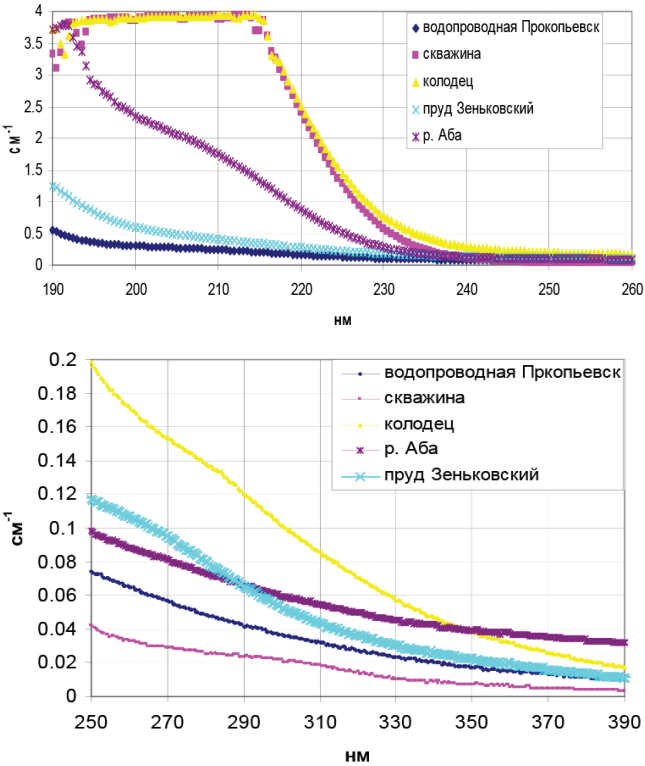


Рис. 2. Спектры поглощения вод из разных водных источников, отобранные в г. Прокопьевске. Показана УФ (сверху) и более длинноволновая область спектра (снизу)

источников обладают сильным поглощением в области 190–220 нм, что надежно дифференцирует их от поверхностных вод.

С чем бы может быть связано поглощение воды в УФ области? После дистилляции в спектре, скорее всего, наблюдается затянутый хвост собственного полосы поглощения $n-\sigma^*$ перехода в молекуле воды. Примеси, основными из которых являются соединения азота, как например нитрат- и нитрит-ионы сильно поглощают свет в УФ области. Нитрат-ион имеет полосу оптического поглощения, незначительно варьирующиеся в ряду металлов в области 200 нм, нитрит ион 210 нм. Для них характерно и более длинноволновое поглощение.Поглощение в области 270 нм характерно для достаточно широкого класса простых соединений, как например, нитробензол (нитрогруппа), фенол (OH), на бензольном кольце, ацетон и т.д.

В настоящее время общепринятой является точка зрения, что оптическое поглощение чистых природных вод обусловлено в основном растворенными в воде белковыми и гуминовыми веществами (РОВ). Мы считаем, что поглощение РОВ в УФ определяется простыми хромофорными группами, которые в ряде случаев могут быть идентифицированы по спектрам поглощения.

Список литературы

1. Горшкова О.М. и др. // Вода: химия и экология, 2009.– №11.– С.31–37.
2. Карабашев Г.С. Флюоресценция в океане.– Ленинград. Гидрометиоиздат, 1987.– 199 с.

Анализ сероорганической части дизельных топлив методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии

А.В. Моисеев
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.М. Потехин

Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, 681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина 27, office@knastu.ru

Одна из основных тенденций в современной российской нефтепереработке состоит в наращивании производства дизельного топлива, которое возможно осуществлять двумя путями: наращиванием мощности действующих предприятий по перерабатываемой нефти и вовлечением в процесс гидроочистки низкокачественных газойлей вторичного происхождения.

Проблема получения сверхмалосернистых дизельных топлив состоит в химической инертности производных бензотиофена и дибензотиофена.

При разработке новых типов катализаторов очень важно ориентировать их активность на гидрогенолиз труднопревращаемых ароматических соединений серы. Наиболее часто при аналитическом контроле глубины сероочистки используется стандартный метод определения общей серы с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии по ГОСТ Р 51947-2002. Однако этот метод анализа не учитывает распределения серы по типам соединений и не дает информации о превращении тех или иных серосодержащих веществ.

Широкие возможности при анализе сероорганической части нефтепродуктов дает метод газоадсорбционной хроматографии. Среди детекторов специфичных к сере известны пламенно-фотометрический детектор (ПФД), хемилюминесцентный серный детектор (ХЛД), и другие.

Таблица 1.

Время удерживания, мин	Название соединения	Время удерживания, мин	Название соединения
44,24	3-метилбензотиофен	61,04	2-этил-5,7-диметилбензотиофен
44,57	2-этилбензотиофен	61,25	2,3-диэтилбензотиофен
49,63	7-этилбензотиофен	67,77	дибензотиофен
52,79	2,7-диметилбензотиофен	71,52	3-метилдибензотиофен
53,53	3,5- диметилбензотиофен	72,18	1-метилдибензотиофен
53,85	2,5- диметилбензотиофен	72,98	4-метилдибензотиофен
54,53	5-этилбензотиофен	75,04	2,8-диметилдибензотиофен
57,13	2-метил-7-этилбензотиофен	75,52	1,7-диметилдибензотиофен
58,00	2-этил-7-метилбензотиофен	75,76	2,7-диметилдибензотиофен
58,66	2-этил-5-метилбензотиофен	76,30	3,7-диметилдибензотиофен
59,35	2,5,7-триметилбензотиофен	76,58	4,6-диметилдибензотиофен

Наиболее распространенным среди перечисленных детекторов является ПФД, т.к. он обладает простым устройством и достаточной чувствительностью к сероорганическим веществам.

Для идентификации пиков индивидуальных веществ сероорганической части дизельного топлива на хроматограмме, полученной с помощью ПФД, практически невозможно использовать метод сравнения или метод добавки по причине отсутствия чистых индивидуальных сероорганических соединений в широком доступе. Поэтому для расшифровки хроматограммы было предложено использовать масс-спектрометрический детектор.

Разработка методики анализа дизельных топлив проводилась на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-2010 QP Ultra, оснащенном ПФД с интерференционным фильтром на серу. Для разделения смеси была использована капиллярная колонка Petrocol DH (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм). В качестве газа-носителя использовался гелий марки 6.0.

Для удаления мешающих расшифровке хроматограмм алкановых и нафтеновых углеводородов использовался метод твердофазной экстркации на силикагеле марки АСК.

Таблица компонентов, полученная при анализе дизельного топлива, вырабатываемого на ООО «РН-Комсомольский НПЗ» представлены в табл. 1.

Применение такой методики анализа к гидрогенизатам, полученным на различных катализаторах или в различных условиях, позволяет оценивать эффективность гидроочистки в отношении тех или иных труднопревращаемых соединений серы.

Список литературы

1. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред.– М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.– 752 с.
2. Моисеев А.В., Гринфельд Г.М., Бурдакова Е.С., Петров В.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2013.– №9.– С.18–22.

Исследование фотохимических превращений фенолкарбоновых кислот при облучении в проточном реакторе

К.А. Неволина, Н.О. Вершинин, А.В. Назарова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.В. Соколова

Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36,
deankura09@yandex.ru, nik_vershinin@mail.ru

Использование в течение прошлых нескольких десятилетий огромного количества пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве привело к значительному увеличению числа устойчивых органических соединений в природной воде. Особый интерес представляют гербициды ряда феноксиуксусных кислот: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфноксиуксусная кислота (МСРА).

Прошлое десятилетие свидетельствует о возрастающем интересе к исследованию применения эксиламп. Эксилампы считаются привлекательной альтернативой традиционным ртуть содержащим лампам, за счет узкой полосы излучения, отсутствием ртути. Среди широкого списка применения эксиламп, одним из наиболее важных является деградация (дезактивация) органических загрязнителей. Она может быть реализована при помощи как прямого фотолиза, где происходит поглощение УФ излучения непосредственно загрязнителем, так и непрямого, за счет взаимодействия загрязнителя с фотосенсибилизатором.

Цель исследования состояла в том, чтобы изучить влияние ВУФ и УФ облучения вод с растворенным загрязнителем в проточном фотореакторе, преобразуя первичные органические загрязнители в более легкоокисляемые формы. Также изучить возможность их полной минерализации в результате добавления перекиси водорода или используя УФ излучение Xe_2 эксилампы. Дополнительно был проведен квантово-химический расчет фотоэлектронных спектров и констант для исследуемых органических молекул.

В качестве токсикантов были взяты гербициды 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфеноскиуксусная кислота (МСРА). Были использованы эксилампы с различными длинами волн излучения ($\lambda \sim 222$ нм, $\Delta\lambda = 5–10$ нм, $W_{пик} = 18$ мВт/см^2, $f = 200$ кГц, и $\lambda \sim 172$ нм, $\Delta\lambda = 15–17$ нм, $W_{пик} = 17$ мВт/см^2, $f = 40–80$ кГц). Время облучения 1–120 мин. Получены экспериментальные зависимости убыли органических соединений от времени облучения по спектрам поглощения. Также было исследовано влияние добавления перекиси водорода при облучении водных растворов загрязнителей.

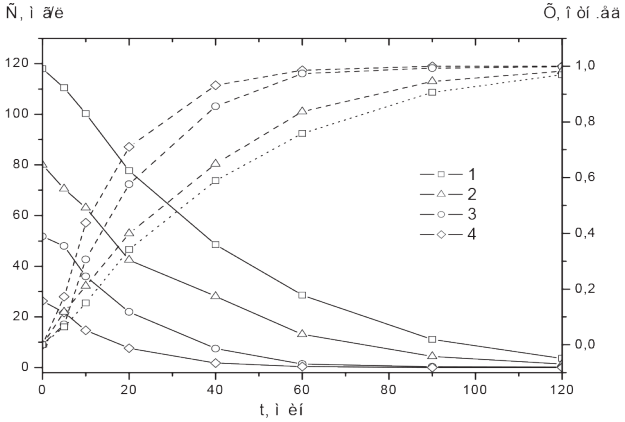


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации и степени превращения водных растворов 2,4-Д в течение облучения KrCl (222 нм) при различных начальных концентрациях: 110 мг/л (1), 75 мг/л (2), 50 мг/л (3), 25 мг/л (4)

Из спектров поглощения видно, что 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфноксиуксусная кислота (MCPA) подвергается деградации, и их концентрация уменьшается, практически с первых минут и уменьшается со временем облучения, так как падает поглощение на 222 нм. При добавлении перекиси водорода деградация происходит более глубоко, при этом пик на 283 нм пропадает на 10–15 мин.

Сравнение спектров 2,4-D и MCPA показывает, что максимумы поглощения лежат в одной области, что говорит об эффективности облучения при совместном присутствии двух веществ.

Список литературы

1. Руководящий документ РД 52.18.264-2001 Определение массовой доли гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в пробах почв. Росгидромет.– СПб.: Гидрометеоиздат, 2001.
2. G. Matafonova, V. Batoev. Chemosphere, 2012.– №89.– С.637–647.
3. О.Н. Чайковская, И.В. Соколова, В.Р. Артюшин, Э.А. Соснин, Г.В. Майер. Приборы и техника эксперимента, 2011.– №6.– С.100–104.

Электроокисление бинарных электролитических осадков, содержащие родий в хлоридных средах

А.А. Нестеров
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nesterov_aa2010@mail.ru

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) относится к высокочувствительным инструментальным методам анализа. Однако при определении родия этим методом возникают определенные трудности: зафиксировать процессы восстановления ионов родия (III) на графитовом электроде и процессы электроокисления осадка родия на вольтамперных кривых не удается. Введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов [1].

Цель данной работы: оценить фазовый состав бинарных электролитических осадков содержащих родий при его определении методом инверсионной вольтамперометрии.

Исследования проводили с использованием вольтамперометрических анализаторов ТА-4 (ООО «НПП «ТомьАналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером. В качестве электролизера использовались кварцевые стаканчики объемом 20 см^3. Рабочим электродом служил импрегнированный полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ), вспомогательным электродом и электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод (х.с.э.), заполненный насыщенным раствором KCl.

Электроосаждение ионов индия (III) и ртути (II) проводилось на поверхность графитового электрода из раствора 1 М HCl при потенциале –1,2 В. Анодный пик электроокисления индия из электролитического осадка наблюдался при потенциале –0,7 В, пик электроокисления ртути при потенциале +0,05 В. После совместного электроконцентрирования ионов Rh(III) и In(III) или Rh(III) и Hg(II) на вольтамперной кривой электроокисления наблюдается несколько пиков, зависящих, как от концентрации ионов Rh(III), так и от концентрации ионов In(III) или Hg(II) в растворе. Дальнейшее увеличение концентрации ионов родия (III) приводит к уменьшению пика чистого металла-активатора и к увеличению дополнительного анодного пика. Дополнительный анодный пик растет пропоционально содержанию ионов родия в растворе. Потенциал дополнительного анодного пика не изменяется при изменении содержания родия в электролитическом осадке, что указывает на постоянство фазовой структуры, из которой происходит электроокисление родия.

В результате исследований установлено, что в присутствии метал-

лов-активаторов родий на поверхности электрода образует одно или несколько интерметаллических соединений (ИМС). При электроокислении осадка на вольтамперных кривых наблюдаются несколько дополнительных анодных пиков, потенциалы которых связаны с селективным электроокислением металла-активатора из разных по составу ИМС. Используя литературными данными [2], а также поведенными расчетами можно оценить потенциал дополнительного анодного пика и сделать вывод о том, какой фазовой структуре соответствует пик селективного электроокисления металла-активатора из ИМС с родием.

Список литературы

1. Колпакова Н.А., Шифрис Б.С. Совместное определение родия и иридия методом инверсионной вольтамперометрии в медно-никелевых концентратах // Журнал аналитической химии, 1982.– Т.37.– Вып.12.– С.2217–2220.
2. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. / М.: Машиностроение, 1997.– Т.2.– 1024 с.

Спектрально-люминесцентные свойства, фото- и термостабильность метил- и фенилзамещенных дипирринатов и азадипиррината цинка(II)

А.Ю. Никонова
Научный руководитель – д.х.н, профессор Е.В Антина

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7, evr@isuct.ru

Дипиррины – гетероциклические бидентатные хелатные лиганды (HL), образующие с ионами ряда d-металлов устойчивые внутримолекулярные комплексы состава $[ML_2]$ за счет образования ковалентных связей с атомами азота $>NH$ и $\geq N$ групп. Благодаря этому лиганды дипирринов способны выполнять функции хромофорных и флуоресцентных сенсоров на катионы или анионы. Среди известных классов красителей дипиррины и их координационные соединения $[ML_2]$ представляют особый интерес, вследствие сочетания ряда практически-значимых свойств (интенсивного поглощения в видимой области спектра, высокой устойчивости, и, в ряде случаев, флуоресценции), что обеспечивает разнообразие их применения в спектроскопии, оптике, лазерной технике, в качестве агентов в ФДТ, флуоресцентных маркеров, сенсоров, компонентов супрамолекулярных структур и др. С практической точки зрения интересны как спектрально-люминесцентные свойства дипирринатов d-элементов, так и показатели высокой фотоустойчивости и

стабильности в широком диапазоне температур, важные для практического использования красителей.

Сильное влияние на физико-химические свойства комплексов дипирринов оказывает природа и количество заместителей в пиррольных кольцах и мезо-спейсере дипирринового лиганда, а также строение самого мезо-спейсера.

В настоящее время, на фоне активных работ по синтезу новых комплексов дипирринов и их аналогов, наблюдается серьезный недостаток исследований по установлению закономерностей влияния молекулярной структуры соединений и природы среды на важнейшие физико-химические, в том числе спектрально-люминесцентные, термические и другие, свойства красителей данного класса.

В связи с этим, цель настоящей работы заключалась в изучении влияния эффектов алкильного, арильного и аза-замещения на спектрально-люминесцентные свойства, фото- и термостабильность комплексов цинка(II) с дипирринами и их аза-аналогом в органических растворителях различной полярности; а также в анализе возможностей использования полученных закономерностей для получения дипирриновых хромофоров с практически значимыми свойствами.

Периферийное замещение (Me → Ph)

Основной способ модификации молекулярной структуры дипирролилметена, заключающийся в замене по периферии лиганда метильных групп на фенильные заместители, приводит к резкому изменению свойств комплекса. В электронных спектрах поглощения (ЭСП) положение максимума интенсивной полосы (λ_{max}) фенилзамещенного комплекса 2 смещено в красную (на ~45 нм) область, по сравнению с метилзамещенным комплексом 1 (λ_{max}=485–490 нм). Спектр флуоресценции метилзамещенного дипирролилметената цинка(II) в растворах органических растворителей имеет одну полосу с максимумом при 497–503 нм, зеркально отображающий ЭСП со Стоксовым сдвигом 12–14 нм. Квантовый выход флуоресценции комплекса достигает ~0.03. Спектр флуоресценции комплекса 2 имеет одну полосу с максимумом при 607–615 нм, зеркально отображает ЭСП со Стоксовым сдвигом 34–40 нм. Квантовый выход флуоресценции (γ) комплекса 2 в 10–40 раз выше, по сравнению с комплексом 1. Обнаружена селективность флуоресценции комплексов 1 и 2 к полярности среды: разгорание флуоресцении в неполярных средах (циклогексан и др.) и тушение практически до нуля в полярных растворителях (спирты, ДМФА и т.п.). Фенильное замещение водородов пиррольных колец комплекса 2 приводит к повы-

шению фотоустойчивости (в 6 раз) и термической стабильности (почти на 200 град).

Мезо-замещение (–CH= → –N=)

Другой способ модификации молекулярной структуры дипирролилметена – изменение природы мезо-спейсера (–CH= на –N=) при однотипном (фенильном) замещении периферии пиррольных колец. Аза-замещение дает еще более существенный (на ~60 нм) длинноволновый сдвиг максимума интенсивной полосы ЭСП, полностью тушит флуоресценцию комплекса 3 не зависимо от свойств сольватирующей среды. Кроме того, понижаются фотоустойчивость (в 80 раз) и термическая стабильность (на 23 град) аза-дипиррината 3 по сравнению с аналогом 2.

Кроме того, получены первые данные, свидетельствующие о перспективности использования тетрафенилдипирринового лиганда как флуоресцентного сенсора на катионы цинка, в том числе в присутствии катионов щелочных, щелочноземельных и других d-металлов.

Оптимальное сочетание практически значимых спектрально-люминесцентных характеристики с высокими фотоустойчивостью и термостабильностью является необходимым и достаточным критерием для обоснования перспективности использования тетрафенилдипиррината цинка(II) как красителя для различных оптических устройств.

Полученные результаты вносят значительный вклад в развитие представлений о физико-химических свойствах дипирринатов Zn(II) и их аза-аналогов. Выявленные особенности полезны для предсказания свойств структурно-родственных объектов, а также направленного синтеза соединений с требуемыми практически-значимыми свойствами. Обнаруженный эффект тушения флуоресценции дипирринатов цинка(II) в полярных растворителях представляет интерес для флуоресцентного анализа полярности сольватирующей среды.

Кремнезем, модифицированный полимерными полиаминами для концентрирования хлоридных комплексов некоторых платиновых металлов

А.С. Оробьёва, О.В. Буйко
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Лосев

Сибирский федеральный университет,
660041, Россия, Красноярск, пр. Свободный 79, orobyeva@mail.ru

При определении благородных металлов (БМ) в геологических образцах и промышленных водах важной стадией, предшествующей спектроскопическому определению, является концентрирование платиновых металлов и отделение их от матрицы образца.

Среди методов концентрирования широкую популярность получил метод сорбционного концентрирования. Чаще всего в качестве сорбционных материалов для концентрирования БМ используют анионообменные смолы.

В настоящей работе в качестве сорбентов предложены кремнеземы, нековалентно модифицированные полимерными полиаминами (ППА), такими как: полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГ), гексадиметрин бромид (полибрен) и полиэтиленимины (ПЭИ) с молекулярной массой 1300 ($ПЭИ_{1300}$) и 800 000 ($ПЭИ_{800000}$). Данные реагенты имеют в своем составе гуанидиновые (ПГМГ), вторичные и третичные аминогруппы (ПЭИ), четвертичные аммониевые основания (полибрен). Модифицированные данными реагентами кремнеземы могут использоваться как анионообменные сорбенты.

Способ нековалентного модифицирования позволяет достаточно прочно закрепить на поверхности кремнезема ППА обработкой кремнезема водными растворами реагентов. Закрепление реагента происходит за счет электростатического взаимодействия и/или образования водородных связей между аминогруппами ППА и силанольными группами кремнезема.

Исследовали сорбцию хлоридных комплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(II, IV) кремнеземом, модифицированным ПГМГ (SiO_2–ПГМГ), полибреном (SiO_2–полибрен) и полиэтиленимином (SiO_2–ПЭИ). Время установления сорбционного равновесия во всех случаях не превышает 10 мин. В таблице представлены оптимальные диапазоны извлечения исследуемых комплексов платиновых металлов предложенными сорбентам в статическом режиме.

Кремнеземы, модифицированные полимерными полиаминами, извлекают БМ в близких диапазонах pH. Из представленных данных

Таблица 1. Оптимальные диапазоны pH для концентрирования Ir(IV), Pd(II), Pt(II, IV) кремнеземами, модифицированными ПГМГ, полибреном и ПЭИ

Название сорбента	Ir(IV)		Pd(II)		Pt(II)		Pt(IV)	
	диапазон pH	R, %	диапазон pH	R, %	диапазон pH	R, %	диапазон pH	R, %
SiO_2–ПГМГ	2–4,5	82	2–5	86	2–5	70	2–6	88
SiO_2–полибрен	2–5,5	87	2–6	70	2–6	75	2–6	93
SiO_2– ПЭИ$_{1300}$	3–6	68	3–4,5	80	н.и.*		н.и.*	
SiO_2– ПЭИ$_{800000}$	3–7	79	3–4,5	85	н.и.*		н.и.*	

**н.и. – не исследовали.*

видно, что наибольшие степени извлечения наблюдаются для сорбентов, имеющих в своем составе высокоосновные группы четвертичных аммониевых оснований или гуанидиновые группы.

Сравнение сорбционной способности кремнеземов, модифицированных ПЭИ с различной молекулярной массой, позволяет предположить, что увеличения количества звеньев в полимерных полиаминах приводит к увеличению степени извлечения хлорокомплексов платиновых металлов. Это связано как с увеличением прочности закрепления ПЭИ$_{800000}$ на поверхности кремнезема, так и с увеличением числа анионообменных-групп сорбента.

В статическом режиме степень извлечения не велика (таблица 1). Количественное извлечение (99%) хлорокомплексов платиновых металлов достигается в динамическом режиме. Значительные количества цветных и ряда других металлов, находящихся в растворах в виде катионов, не мешают сорбционному концентрирования комплексов платиновых металлов.

Сорбенты на основе кремнезема, модифицированного ППА, использованы при разработке методики группового сорбционно-атомно-эмиссионного определения платиновых металлов. Методика включает концентрирование платиновых металлов в динамическом режиме, их элюирование 2М HCl и определение в элюате атомно-эмиссионным с ИСП методом.

Определение рения методом инверсионной вольтамперометрии

Ю.А. Оськина
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oskinaina@tpu.ru

Электрохимические методы определения рения делятся на две группы: а) методы определения больших количеств (от 10^{-3} % и выше), основанные на измерении диффузионных волн восстановления перрената; б) методы определения микроколичеств рения в интервале 10^{-7}–10^{-3} %, использующие каталитические токи и/или концентрирование рения на электроде.

Один из способов определения рения методом инверсионной вольтамперометрии – осаждение рения в сплав с неблагородным металлом-активатором, электроокисление которого происходит в рабочей области графитового электрода.

Цель данной работы – исследовать процесс электроокисления бинарного электролитического осадка рений-медь и разработать методику определения рения(VII) в минеральном сырье методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

В работе использовали вольтамперометрический анализатор, типа ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск) с трехэлектродной ячейкой. Рабочим электродом служил графитовый электрод, импрегнированный парафином и полиэтиленом низкого давления; электродом сравнения и вспомогательным электродом служили насыщенные хлоридсеребрянные

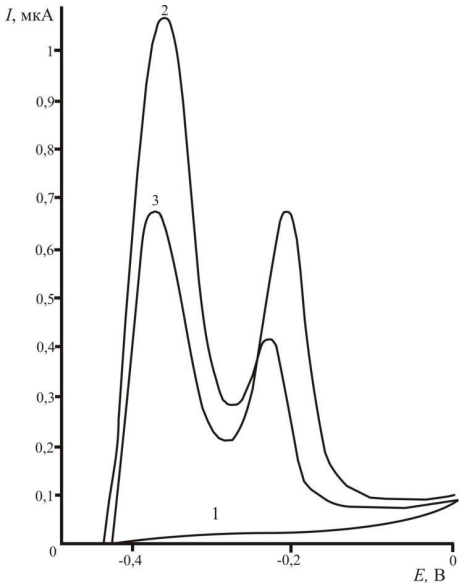


Рис. 1. Вольтамперные зависимости электроокисления осадка рений-медь с поверхности графитового электрода – $C_{Cu} : C_{Re} = 10 : 1$

1 – линия фона 1М HCl; 2 – $C_{Re} = 0{,}04$ мг/дм^3; 3 – $C_{Re} = 0{,}06$ мг/дм^3

электроды. Рабочие растворы меди (II) и рения (VII) готовились разбавлением стандартных растворов фирмы «Merck» 1М раствором HCl. Все используемые реактивы имеют марку «х.ч.» или «ос.ч.».

Исследования по изучению электроконцентрирования сплава рений-медь проводились с использованием фона 1М HCl. Это обусловлено устойчивостью образующихся комплексных ионов и электрохимической инертностью хлорид-ионов в исследуемой области потенциалов.

При совместном электроконцентрировании рения с медью наблюдаются анодные пики в области потенциалов от –0,4 до –0,2 В (рис. 1). Регистрация вольтамперных кривых проводилась при потенциале электролиза $E_э = -1$ В, времени электролиза $\tau_э = 120$ с, скорости развертки 0,02 В/с.

Рассматриваемые максимумы зависят как от концентрации ионов рения (VII), так и от концентрации ионов меди (II). Данные кривые получены при соотношении концентраций Cu : Re в растворе 10 : 1.

В диапазоне концентраций 10^{-6}–10^{-4} наблюдается прямо пропорциональная зависимость между током анодного максимума при потенциале –0,2 В и концентрацией ионов рения (VII) в растворе. По пику селективного электроокисления меди из ИМС с рением предложено проводить определение малых количеств рения (VII) методом инверсионной вольтамперометрии.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» №1.1312.2014.

Изучение комплекса антибиотиков феназинового ряда

Е.С. Пальчевская, Н.А. Кичеева, И.Ю. Хохлова
Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, palchevskaya.kat@mail.ru

Актуальной проблемой биотехнологии является создание биологических средств защиты растений от различных фитопатогенов. Наиболее перспективны биопестицидные препараты на основе бактерий рода *Pseudomonas* (*Pseudomonas aeruginosa*), синтезирующие различные антимикробные вещества, часть из которых – соединения феназинового ряда, обладающие уникальным механизмом действия и высокой активностью. Качественный и количественный состав феназинов *P.aeruginosa* зависит от компонентов среды, условий культивирования, индивидуальных особенностей штаммов и источников выделения [1].

Цель работы – оптимизация условий культивирования бактерий *P.aeruginosa* для повышения выхода антибиотиков феназинового ряда.

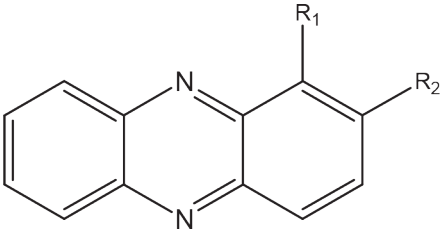


Рис. 1. Строение феназиновых антибиотиков *P.aureginosa*

R1 = COOH – феназин-1-карбоновая кислота; R1 = COOH, R3 = OH-2-оксифеназин-1-карбоновая кислота; OH – 1-оксифеназин.

Феназины – большая группа низкомолекулярных гетероцикли-ческих азотсодержащих соединений, синтезируемых в ходе реакций шикиматного пути, которые различаются по своим физико-химическим свойствам в зависимости от типа и расположения функциональных групп. Характерные производные феназина, выделяемые *P.aeruginosa*, приведены на рисунке 1.

Для получения феназиновых производных использовали периодическое культивирование штамма *P.aureginosa-67* на четырех средах: среда для культивирования гетеротрофных микроорганизмов РСА (*Plate Count Agar*), синтетическая минимальная среда М-9 (Маниатис), среда Кинг В, применяемая для культивирования бактерий рода *Pseudomonas*, универсальная питательная среда ГРМ-бульон.

Бактерии выращивали без аэрации в колбах Эрленмейера при температуре 23 °С. Экстракцию феназинов проводили на 3-е, 5-е и 7-е сутки культивирования по методике M.E. Levitch и E.R. Stadtman [2]. Биомассу клеток отделяли центрифугированием, затем из подкисленной культуральной жидкости экстрагировали феназиновые соединения хлороформом.

Разделение хлороформенных экстрактов феназинов осуществляли методами тонкослойной и колоночной хроматографии. В качестве неподвижной фазы использовали силикагель. Подвижную фазу выбирали, опираясь на литературные данные [1, 3]. Наиболее эффективное разделение смеси феназинов наблюдалось в системе гексан-этилацетат (3 : 2). Выбранная система использовалась в качестве подвижной фазы в колоночной хроматографии для разделения экстрактов феназинов. Полученные элюаты анализировали на наличие феназиновых производных с помощью тонкослойной хроматографии в системе гексан-этилацетат (3 : 2).

Определение структур феназинов и их концентраций в растворах

производили при помощи спектрофотометра при следующих длинах волн: 273 нм, 367 нм, 468 нм, которые являются характерными для 2-гидроксифеназина, феназин-1-карбоновой кислоты и 2-гидроксифеназин-1-карбоновой кислоты соответственно [4].

Результаты работы показали, что при экстракции феназинов из всех использованных сред на 3-й день культивирования в культуральной жидкости находится только одно вещество, на 5-й и 7-й дни обнаружены два вещества.

На основе спектрального анализа экстрактов феназинов были отобраны среды, при культивировании на которых *P.aeruginosa-67* выделяет наибольшее количество феназинов – PCA и Кинг В. Эти среды будут модифицированы для получения большего выхода феназиновых антибиотиков. Известно, что внесение простых сахаров в качестве источника углерода микроэлементов в среду для культивирования способствуют увеличению выхода феназиновых антибиотиков.

Список литературы

1. Смирнов В.В., Куприянова Е.А. Бактерии рода Pseudomonas // АН УССР, Ин-т микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного.– Киев: Наук, думка, 1990.– 264 с.
2. Levitch M.E., Stadtman E.R. // A study of the biosynthesis of phenazine-1-carboxylic acid – Archives of Biochemistry and Biophysics, 1964.– Vol.106.– P.194–199.
3. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическа хроматография.– М.: Химия, 1993.– 352 с.
4. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов: пер. с англ.– М.: Мир, 1986.– 419 с.

Определение Au и цветных металлов в горных породах и рудах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой кюветой

С.М. Панова, А.Н. Кряжов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, svetym@sibmail.com

Количественное определение золота в геологических пробах является комплексной проблемой связанной с решением ряда практических задач. Это подбор метода анализа и разработка эффективной методики вскрытие горной породы. Атомно-абсорбционная спектроскопия широ-

ко применяется при анализе природных и антропогенных объектов, как в производственных, так и в научных целях [1]. Она отличается низкой стоимостью оборудования и высокой эффективностью в определении элементов [2]. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет определять элементы до концентрации мг/г, а использование электротермической атомизации с графитовой кюветой увеличивает диапазон определения до нг/г.

В качестве экспериментальных образцов были взяты магматические, метаморфические, метасоматические породы Алтай-Саянской складчатой области. Навеску пробы помещали в корундовый тигель и прокаливали в муфельной печи. Для вскрытия пробы добавляли фтористоводородную кислоту и упаривали до состояния влажного остатка. К остатку приливали свежеприготовленный раствор «царской водки», полученный раствор упаривали до объема 2–4 мл при температуре 180 °С. После чего к смеси добавляли концентрированную соляную кислоту, упаривали, а затем охлаждали и разбавляли до объема 10 мл 4М соляной кислотой. Концентрирование золота проводили экстракцией полученного раствора с ди-н-октил сульфидом в толуоле [3]. Высокая чувствительность метода позволяет проводить определение свинца, никеля и кобальта без предварительной экстракции.

Все исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре VARIAN 240AZ (табл. 1). Контроль эффективности разработанной методики проводили по измерению содержания золота и свинца в стан-

Таблица 1. Определение содержания Au, Co, Ni и Pb методом ААС с электротермической атомизацией (n = 10, P = 0,95)

№	Au, г/т	Co, г/т	Ni, г/т	Pb, г/т
1	(1,67±0,16)	(0,92±0,11)	(1,43±0,21)	(0,76±0,06)
2	(2,23±0,25)	(1,43±0,21)	(3,2±0,4)	(1,03±0,1)
3	(0,99±0,12)	(2,1±0,4)	(1,8±0,4)	(1,83±0,22)
4	(1,55±0,14)	(1,16±0,13)	(1,9±0,25)	(1,03±0,09)
5	(0,78±0,09)	(1,9±0,3)	(2,4±0,3)	(2,28±0,29)

Таблица 2. Результаты контрольного эксперимента определения Au и Pb в стандартном образце (ГСО 8773-2006 РВ 3-8) методом ААС с электротермической атомизацией (n = 10, P = 0,95)

Au, г/т		Pb, г/т	
Сертифицированное значение	Найденное по методу	Сертифицированное значение	Найденное по методу
0,21	(0,19±0,022)	4,9	(4,1±0,5)

дартных образцах (ГСО 8773-2006 РВ 3-8) (табл. 2).

Результаты представленные в таблице 2 позволяют считать разработанный метод пробоподготовки эффективным для определения содержание Au, Pb, Ni и Co в рудах и горных породах.

Список литературы

1. F.N. Ward, H.M. Nakagava, T.F. Harms, G.H. VanSicle, Atomic-Absorption Methods of Analysis Useful in Geochemical Exploration, US government printing office, Washington 1969.– P.1.
2. K. Pyrzyn´ska, Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques, Spectrochimica Acta, Part B 60, 2005.– P.1316–1322.
3. С.М. Панова, А.Н. Кряжов. Применение ди-н-октил сульфида в качестве экстрагента при определении содержания золота в рудах: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессорв Л.П. Кулева студентов и молодых ученых, Томск, 13–16 мая 2013 г.– Т.1.– С.280–281.

Сорбция рения(VII) из растворов хлористоводородной кислоты с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами

В.В. Парфёнова, Е.В. Елсуфьев
Научный руководитель – д.х.н., директор В.Н. Лосев

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, 660041, Россия, Красноярск, пр. Свободный 79, parfvv@yandex.ru

Для устранения влияния матричных компонентов и повышения чувствительности при определении микроколичеств рения в природных и техногенных материалах требуется разработка методов его предварительного выделения и концентрирования. Использование для этих целей сорбционного метода позволяет сочетать простоту аппаратурного оформления с высокой эффективностью. В качестве сорбентов успешно используются кремнезёмы с химически привитыми органическими молекулами благодаря тому, что они обладают рядом преимуществ, таких как относительная химическая инертность матрицы, отсутствие собственной окраски, высокая скорость установления сорбционного равновесия [1].

Целью данной работы явилось исследование закономерностей сорбционного концентрирования рения(VII) в статическом режиме из растворов хлороводородной кислоты кремнезёмами, химически моди-

фицированными серосодержащими функциональными группами: дитиокарбаминатными (ДТКС), тиодиазолтиольными (ТДТС), меркаптофенилпропилмочевинными (МФПМС), аминобензо-тиазолпропильными (АБТПС) и разработка методики сорбционно-фотометрического определения рения в растворах хлороводородной кислоты.

Re(VII) в виде ReO_4 – количественно не извлекается из растворов хлороводородной кислоты кремнезёмами, химически модифицированными ДТКС, ТДТС, МФПМС и АБТПС, что объясняется кинетической инертностью соединений Re(VII). В реакциях комплексообразования рения(VII) с серосодержащими лигандами в качестве лабилизирующего агента используют хлорид олова(II) [2]. При мольном соотношении Re : Sn = 1 : 1 000 при комнатной температуре ДТКС, ТДТС и АБТПС количественно (со степенью извлечения ≥ 97 %) извлекают Re(VII) из 0,5–6М растворов HCl, а МФПМС – из 2–6М HCl. Время установления сорбционного равновесия при использовании ДТКС в присутствии 1000-кратного избытка хлорида олова(II) не превышает 5 мин, ТДТС – 10 мин, МФПМС – 30 мин и АБТПС – 50 мин.

В процессе сорбции Re(VII) в присутствии $SnCl_2$ на поверхности сорбентов развивается коричнево-жёлтая окраска. Образование интенсивно окрашенных комплексов рения использовано при разработке методики его сорбционно-фотометрического определения непосредственно в фазе сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения (таблица 1).

Таблица 1. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения рения (V = 10 мл; 0,1 г сорбента; Re : Sn = 1 : 1000)

Сорбент	C_{HCl}, М	Время контакта фаз, мин	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	Диапазон определяемых содержаний, мкг/0,1 г
ДТКС	2	5	0,1	0,2–30
ТДТС	4	10	0,1	0,2–100
МФПМС	2	30	0,3	0,6–50
АБТПС	2	50	0,3	0,6–100

Полученные данные позволяют рекомендовать указанные сорбенты для концентрирования рения(VII) из растворов хлороводородной кислоты и последующего фотометрического определения рения в фазе сорбентов.

Список литературы

1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов.– М.: Наука, 1988.– 268 с.
2. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения.– М.: Наука, 1974.– 319 с.

Исследование люминесцентных характеристик природных вод

К.А. Паршикова

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Н.Л. Алукер

Кемеровский государственный университет,
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, naluker@gmail.com

Хорошо известно, что при облучении дистиллированной воды светом с длиной волны короче 260 нм в спектре испускания всегда есть как минимум две широкие перекрывающиеся полосы в спектральных областях: 300–350 нм (УФ-полоса) и 400–450 нм (синяя люминесценция) [1]. Общепринятое отнесение этих полос таково: УФ-полоса – люминесценция белковоподобных соединений, синяя – люминесценция растворенных органических веществ (РОВ), в частности гуминовых кислот. Наиболее достоверно это доказано на исследовании морских проб. Если принять этот тезис, то для каждой реки можно определить свой, только ей присущий люминесцентный паспорт, что связано с вымыванием почв с разным гумусовым и минеральным содержанием, даже без учета роли загрязняющего воду антропогенного фактора. Следовательно, с помощью метода люминесценции можно контролировать экологическую ситуацию в реках.

Для проведения исследований люминесценции воды нами применялся спектрометр Флюорат 02-Панорама, позволяющий исследовать спектрально-временные характеристики люминесценции в рабочем диапазоне 210–860 нм, используя в качестве источника возбуждение монохроматические импульсы света микросекундной длительности. На рис. 1 и 2 приведены спектры люминесценции разных вод при коротковолновом возбуждении (230 нм).

Для воды из реки наблюдается в основном люминесценция в области 430 нм, для очищенных и скважинной воды люминесценция в области 350 нм. На рис. 3 приведены спектры люминесценции разных вод при возбуждении (330 нм). При этом возбуждении коротковолновая полоса не может быть зарегистрирована и для всех проб наблюдается

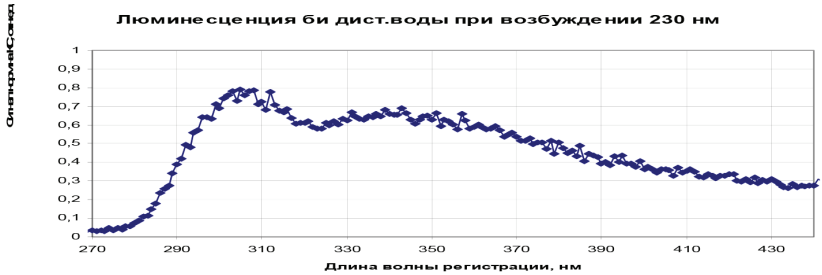


Рис. 1. Спектр люминесценции би дистиллированной воды при возбуждении монохроматическим импульсом света 230 нм

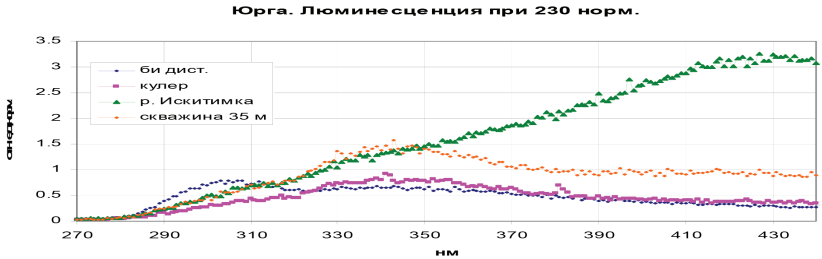


Рис. 2. Спектр люминесценции би дистиллированной воды при возбуждении монохроматическим импульсом света 230 нм

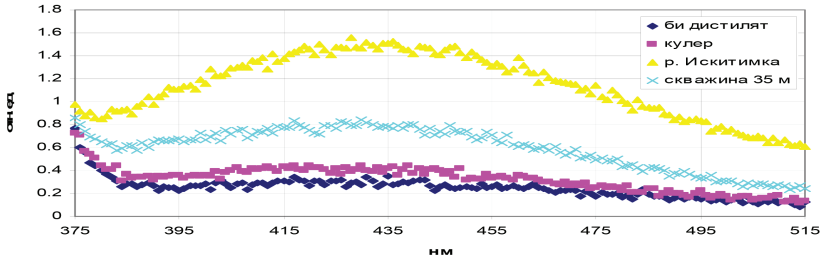


Рис. 3. Спектр люминесценции различных вод при возбуждении монохроматическим импульсом света 230 нм

только люминесценция в области 430 нм, но с разной интенсивностью.

Природная вода представляет собой многофазную гетерогенную систему открытого типа, обменивающуюся веществами и энергией с другими средами и с ее биологической составляющей [2].

Поскольку РОВ природного происхождения из-за наличия гуминовых соединений хорошо поглощает УФ свет и люминесцирует, его спек-

тры с успехом можно использовать для решения таких важных задач, как контроль природных водных экосистем и технологических водных сред.

Список литературы

1. Горшкова О.М. и др. // Вода: химия и экология, 2009.– №11.– С.31–37.
2. Карабашев Г.С. Флюоресценция в океане.– Ленинград, Гидрометиоиздат, 1987.– 199 с.

Одновременное определение окисленной и восстановленной формы коэнзима Q_{10} методом вольтамперометрии

Е.В. Петрова, О.А. Воронова, Е.В. Булычева
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.И. Короткова

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, evp_89@mail.ru

Коэнзим Q (кофермент Q, CoQ) относится к чрезвычайно широко распространенным коферментам, отсюда его второе название «убихинон» («вездесущий хинон»). Убихинон открыт во всех живых клетках: растений, животных, грибов, микроорганизмов. Внутри клеток убихинон локализован, по-видимому, исключительно в митохондриях или аналогичных им мембранных структурах бактерий.

Основные функции коэнзима основы основаны на его способности, подвергаться окислительно-восстановительным процессам. Про-

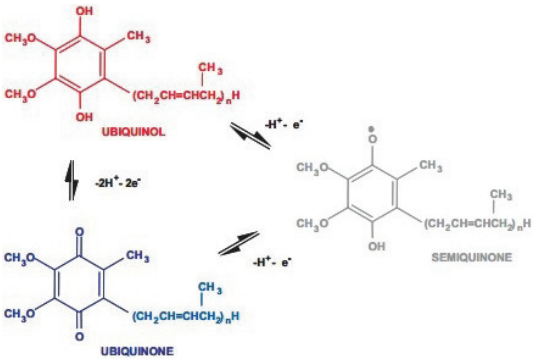


Рис. 1. Схема обратимого окислительно-восстановительного процесса CoQ_{10}

цесс окисления CoQ_{10} происходит в два шага, через образование нестабильного радикала – семихинона (рис. 1).

Благодаря данному свойству CoQ_{10} участвует в дыхательной цепи митохондрий, перенося электроны мембранных де-гидрогеназ (в частности, НАДН-дегидрогеназы дыхательной цепи, СДГ и т.д.) на цитохромы. Таким образом, если никотинамидные коферменты участвуют в транспорте электронов и водорода между водорастворимыми фермен-

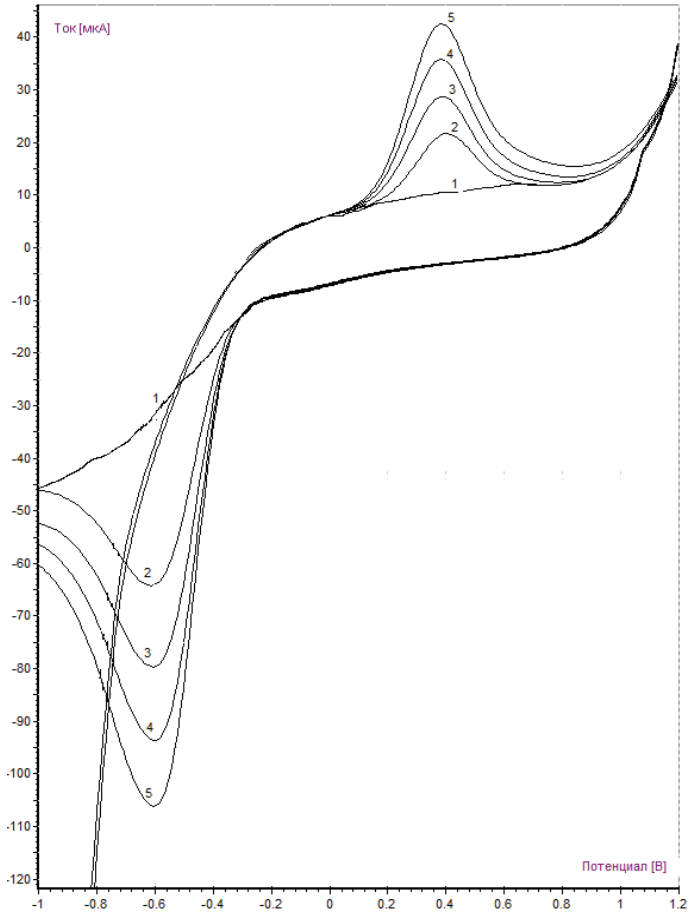


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма коэнзима Q_{10} в фосфатном буферном растворе (pH 6,86) на СУЭ при скорости развертки потенциала 80 мВ/с: фоновая линия (1); $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2); $1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3); $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4); $2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (5)

тами, то CoQ_{10} благодаря своей растворимости в жирах осуществляет такой перенос в гидрофобной митохондриальной мембране. Так же коэнзим Q_{10} является одним из наиболее важных антиоксидантов, вырабатывающихся в самом организме, способным самостоятельно восстанавливать свою антиоксидантную активность. CoQ_{10} способен эффективно восстанавливать витамин Е в плазме. С тех пор как была открыта антиоксидантная функция убихинона, отношение окисленной формы коэнзима к восстановленной начали использовать как маркер оксидативного стресса организма.

Все вольтамперометрические измерения производились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 («Томьаналит», Томск), с подключенной к нему трехэлектродной ячейкой. В качестве индикаторного электрода использовался стеклоуглеродный электрод (СУЭ), в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – хлоридсеребрянные электроды (ХСЭ). В качестве фонового электролита использовался фосфатный буферный раствор с нейтральным pH, при котором молекула коэнзим Q_{10} является наиболее стабильной. Стандартный раствор убихинона готовили путем растворения навески CoQ_{10} в этаноле с последующим нагреванием раствора до температуры не превышающей 25 °С. Таким образом была получена циклическая вольтамперограмма окисления-восстановления коэнзима Q_{10} на СУЭ при скорости развертки потенциала 80 мВ/сек (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «Мой первый грант» 14-03-31562 мол_а.

Изучение спектрально-люминесцентных свойств комплекса цинка с дипирроллилометенами

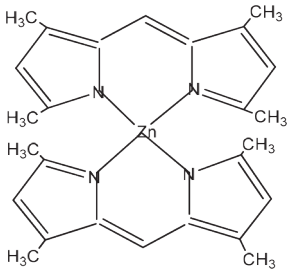
А.А. Прокопенко
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор Р.Т. Кузнецова

Томский государственный университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, olgapr_85@mail.ru

Дипироллилметены простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами p-, d-, f-элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра. Флуоресценция дипирринатов d-металлов зачастую сопоставима с таковой для бор(3)дипирринатов (BODIPY) – наиболее перспективного семейства родственных по природе лиганда люминофоров. В сравне-

нии с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с пирринами является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик даже к незначительным изменениям структуры хромофора и свойств (полярность, вязкость, pH и др.) среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами.

Объектом исследования является комплекс цинка (II) с тетраметилдипирролилметеном ($Zn[(4Me)dpm]_2$) (рисунок). В качестве растворителей выбраны этанол и циклогексан (марки ХЧ). Измерение спектров поглощения, флуоресценции, спектров возбуждения флуоресценции и квантовых выходов излучения производилось на спектрометре СМ2203 (SOLAR) с соблюдением методик измерения.



В таблице 1 приведены спектрально-люминесцентные характеристики выбранного соединения в полярном и неполярном растворителе, согласно которым максимумы поглощения находятся в интервале 480–490 нм.

Таблица 1.

$Zn[(4Me)dpm]_2$ Раствор, 10^{-6}М	$\lambda^{макс}_{погл}$**, нм**	$\varepsilon_{макс}$**, $М^{-1}$ см**	$\lambda^{макс}_{фл}$**, ($\lambda_{возб}$), нм**	$\gamma_{фл}$**±10 % ($\lambda_{возб}$)**
В циклогексане	488	235000	500	0,0151 (470)
В этаноле	485	185500	494	0,005 (460)

Наблюдается незначительное (3–7 нм) коротковолновое смещение максимумов при переходе к полярному растворителю и уменьшение квантового выхода флуоресценции в этаноле в 3 раза. Низкие эффективности флуоресценции указывают на наличие безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, в том числе и через интеркомбинационную конверсию. Может быть использовано для практических целей.

Список литературы

1. Дудина Н.А., Никонова А.Ю., Антина Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений, 2013.– №12.– С.1878–1886.

Градиентное обращеннофазное разделение витаминов группы В в системе, содержащей муравьиную кислоту

А.Н. Санжиев, Р.Д. Марченко
Научный руководитель – аспирант С.В. Кривощеков

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chrom@tpu.ru

В последнее время широкое распространение получил метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), как основной метод качественного и количественного определения веществ в рутинном анализе. ВЭЖХ занимает прочные позиции как высокоточный метод анализа, и единственным условием является то, что проба должна быть растворима в какой-либо жидкости. Также стоит отметить, что элюент проходит через колонку под давлением благодаря чему увеличивается скорость анализа. В обращеннофазовой хроматографии (ОФХ) стационарная фаза является неполярной, а подвижная фаза полярной, что позволяет элюировать водные растворы проб. Обращенные фазы получают модифицированием поверхности силикогеля функциональными группами. Используют следующие функциональные группы: С2, С4, С8, С18, С6Н5. Самое широкое распространение получили сорбенты с нанесенной функциональной группой С18, в которой при одинаковых условиях времена удерживания большинства веществ получились больше. В качестве элюента в ОФХ используются полярные растворители, такие как вода, метанол, ацетонитрил, тетрагидрофуран и их смеси. Ацетонитрил получил большее распространение, так как его хранение и применение не требует специальных мер техники безопасности в отличие от метанола и тетрагидрофурана (в последнем образуются перекиси при хранении). Еще одни не маловажным плюсом ВЭЖХ является возможность градиентного элюирования, которое позволяет решать трудные задачи разделения.

Разработка методик КХА в хроматографии должна начинаться с исследования хроматографического поведения определяемых веществ, это позволяет выбрать оптимальные условия разделения компонентов пробы и одновременно закладывает «кирпичики» в теорию хроматографии БАВ.

Объектом нашего исследования являлись витамины группы В: рибофлавин, тиамин и пиридоксин, которые являются основными простетическими молекулами ферментов. Их содержание следует контролировать при производстве поливитаминных комплексов, витаминных БАД,

культуральных жидкостей биотехнологических процессов.

В настоящее время существует несколько теорий хроматографического поведения биологически активных веществ в режиме обращеннофазовой хромотографии. Поэтому было решено изучить поведение некоторых витаминов группы В в условиях обращеннофазной хроматографии.

Работы проводились на жидкостном хроматографе Ultimate 3000 (Thermo, США), оснащенном градиентным насосом высокого давления с блоком дегазации, автосемплером, термостатируемым колоночным отделением и диодно-матричным детектором. Рабочие растворы были приготовлены из точной навески витаминов (5 мг), которую растворяли в 1 мл фазы (водный раствор муравьиной кислоты (0,7 %) : ацетонитрил – 82 : 18 (v/v)). Обьем пробы составлял 10 мкл. Детектирование проводилось на следующих длинах волн: 282, 350. Колонка – Hypersil ODS C18 5 мкм 250×4,6 мм; элюент А : муравьиная кислота : вода 10 : 90 (v/v); элюент В : муравьиная кислота : вода : ацетонитрил – 10 : 40 : 50 (v/v). Скорость потока 1 мл/мин. Градиентное элюирование проводилось по программе:

0,00 мин: А = 88 %, В = 12 %
1,00 мин: А = 88 %, В = 12 %
10,00 мин: А = 70 %, В = 30 %
15,00 мин: А = 0 %, В = 100 %
18,00 мин: А = 0 %, В = 100 %
22,00 мин: А = 88 %, В = 12 %
26,00 мин: А = 88 %, В = 12 %

Пики рибофлавина и пиридоксина детектировались на длине волны 282 нм, тиамина – 350 нм.

Было показано удовлетворительное разделение витаминов группы В в условиях градиентного элюирования с подвижной фазой (вода : ацетонитрил : муравьиная кислота). Времена удерживания составили: рибофлавин – 8,145 мин; тиамин – 8,588 мин; пиридоксин – 5,578 мин.

Список литературы

1. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В., Филиппов А.А., Селеменев В.Ф., Приданцев А.А. Спутник хроматографиста.– Воронеж: Водолей, 2004.– 528 с.
2. Энгельгард Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях.– Москва: Мир, 1980.– 245 с.

TD-DFT расчеты электронных спектров поглощения интермедиатов фотохимических реакций диэтилдитиокарбаматного комплекса меди(II) в хлороформе

А.И. Соловьев
Научный руководители – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией В.Ф. Плюснин, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник А.А. Шубин

Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская 3

Новосибирский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, solovyev@kinetics.nsc.ru

В последнее десятилетие развитие компьютерной техники и совершенствование квантово-химических программ привело к значительному увеличению числа работ, связанных с расчетами геометрии молекул и различных свойств основного и возбужденного состояний. Современные методы вычислений позволяют, используя данные лазерного импульсного фотолиза, рассчитать электронные спектры поглощения образующихся интермедиатов в фотохимии комплексов металлов. Следует отметить, что большой интерес представляет расчет спектров промежуточных частиц для дитиолатных комплексов переходных металлов. Эти комплексы представляют собой фотохромные системы, в основе действия которых лежит обратимая координация центрального атома серосодержащими радикалами [1].

В данной работе рассчитаны геометрия (метод DFT) и электронные спектры поглощения (метод TD-DFT) интермедиатов фотолиза диэтилдитиокарбаматного комплекса Cu(II) ($Cu(dtc)_2$). Вычисления выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 в приближении обменно-корреляционных функционалов B3LYP и PBE. Рассчитанные энергии переходов и силы осцилляторов были использованы для построения оптических спектров поглощения с помощью программы ChemCraft 1.5.

Проведенный расчет структуры основного состояния $Cu(dtc)_2$ методом DFT/B3LYP в базисе aug-cc-pVDZ показал, что рассчитанная геометрия хорошо согласуются с экспериментальными данными рентгеноструктурного анализа [2] (длины связей Cu-S 2,37 Å и 2,32 Å, соответственно). Расчет электронного спектра поглощения этого комплекса методом TD-DFT/B3LYP в базисе 6-31+G(d) показал наличие 3 выраженных полос поглощения (257, 292 и 470 нм), которые по положению максимумов совпадают с экспериментом [3].

Расчеты геометрии и электронного спектра интермедиатов фо-

тохимических превращений комплекса $Cu(dtc)_2$ в хлороформе были проведены в базисах: 6-31+G, 6-31+G*, 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) и aug-cc-pVTZ. Оказалось, что в равновесной конфигурации первого интермедиата $ClCu(dtc)(dtc\text{-}CHCl_2)$ рассчитанные длины связей между атомами Cl_1 и Cu составляют 2,23–2,24 Å, а между S и Cu равны 2,37–2,41 Å, 2,32–2,39 Å и 2,39–2,52 Å соответственно для S_1, S_2 и S_3. При этом двухгранный угол Cl_1-S_3-S_2-S_1 сильно зависит от выбранного базиса и может принимать значения от –20,9° (B3LYP/6-31+G(d)) до 21,3° (B3LYP/6-31+G*).

Оптимизированная геометрия была использована для расчета электронного спектра поглощения в тех же базисах. Сравнение экспериментальных [3] и рассчитанных спектров показывает, что положение длинноволновой полосы поглощения на 500 нм передается хорошо, однако коротковолновая полоса на 400 нм в расчетах смещена в красную область.

Для повышения точности расчета были проведены расчеты с учетом эффекта растворителя согласно модели PCM (растворитель – CH_3Cl). Для расчетов использовался обменный функционал PBE и разные наборы базисных функций: 6-31+G, 6-31+G(d,p), 6-31+G* и 6-311G(d,p). Рассчитанные длины связи Cl_1-Cu стали 2,25–2,30 Å, а связи S-Cu 2,36–2,40 Å (для S_1), 2,31–2,37 Å (S_2) и 2,38–2,43 Å (S_3). При этом двухгранный угол Cl_1-S_3-S_2-S_1 также сильно зависит от выбранного базиса и может принимать значения от –21,4° (6-31+G(d,p)) до –3,1° (6-31+G). Таким образом, полученная геометрия незначительно отличается от расчетов без учета эффекта растворителя.

Вычисления электронного спектра проводились в тех же базисах методом TD-DFT/PBE. Расчеты в базисах 6-31+G*, 6-31+G(d,p) дали уменьшение красного сдвига коротковолновой линии, а расчет в базисе 6-311G(d,p) позволил получить согласие рассчитанных спектров со спектрами, зарегистрированными в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу [3].

Список литературы

1. Vorobyev D.Yu, Plyusnin V.F., Ivanov Yu.V., Grivin V.P., Larionov S.V., Lemmetyinen H. // Journal of Photochem. and Photobiol. A., 2002.– Vol.149.– P.101–109.
2. Bonamico M., Dessy G., Mugnoli A., Vaciago A. and Zambonelli L. // Acta Cryst., 1965.– Vol.19.– P.886–897.
3. Plyusnin V., Kolomeets A., Grivin V., Larinov S., Lemmetyinen H. // J. Phys. Chem. A., 2011.– Vol.115.– P.1763–1773.

Модификация поверхности материалов на основе высокомолекулярной полимолочной кислоты с целью придания биологической активности

К.С. Станкевич
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов,
к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Введение

Одним из ключевых аспектов при создании материалов на основе биополимеров, используемых для медицинских приложений, является возможность регуляции их поверхностных свойств. За последнее время было разработано несколько стратегий функционализации поверхности полимолочной кислоты, позволяющих привить лиганды, придающие биологическую активность [1–2]. Целью данной работы является разработка метода модификации поверхности материалов на основе высокомолекулярной полимолочной ($1{,}6 \cdot 10^6$ г/моль) кислоты с целью придания биологической активности.

Материалы и методы

Для получения пленок использовали полимолочную кислоту PL65 (PURAC, Нидерланды) со средней молекулярной массой $M_w = 1646600$ г/моль. Навеску из полимолочной кислоты растворяли в смеси $CH_2Cl_2 : CHCl_3 = 40 : 60$ для получения раствора концентрацией 1,7%. После этого 18±1 г раствора наливали в сухую чашку Петри и высушивали в течение 72 часов. Толщина полученных пленок составила 30±1 мкм. Для проведения модификации сухую пленку опускали в 10 мл смеси $C_6H_5CH_3 : C_2H_5OH = 3 : 7$, выдерживали в течение 10 минут. После этого, быстро переносили в стабилизирующий раствор, представляющий собой 0,001М раствор бриллиантового зеленого в смеси $C_2H_5OH : H_2O = 1 : 1$ объемом 10 мл; выдерживали в течение 1, 2, 3 часов. Пленки высушивали в течение 1 часа, вымачивали в воде в течение 24 часов, после чего повторно высушивали под вакуумом в течение 12 часов.

Полученные результаты оценивали с помощью измерения концентрации стабилизирующего раствора в процессе эксперимента методом УФ-спектроскопии (спектрометр СФ-102, толщина кюветы 10 мм). Изучение поверхности качественно проводили с использованием светового

микроскопа Motic DM-111, объектив ×40, снимали УФ-спектр поверхности пленок. Смачиваемость пленок исследовали на установке «Easy Drop» (Krüss, Германия) методом «сидячей» капли (объем 4 мл).

Результаты и обсуждение

Молекулы бриллиантового зеленого были инкапсулированы на поверхности полимолочной кислоты. После модификации в верхнем слое пленки формируются кристаллы бриллиантового зеленого. На УФ спектре поверхности пленок наблюдается характерный максимум поглощения бриллиантового зеленого при длине волны 628 нм.

Результаты количественной оценки показали, что со временем концентрация стабилизирующего раствора нелинейно увеличивается, несмотря на то что протекает адсорбция красителя на поверхности пленки. Таким образом, выбранный метод не позволяет оценить количество адсорбировавшихся молекул красителя. Однако был рассчитан молярный коэффициент поглощения бриллиантового зеленого при длине волны $\lambda_{max} = 628$ нм на основании закона Бугера-Ламберта-Бера, среднее значение составило 81 000 л · см$^{-1}$ · моль$^{-1}$. После чего, провели десорбцию красителя в течение 72 часов. Поглощение раствора составило 0,078. Используя коэффициент экстинкции по измеренному поглощению рассчитали величину адсорбции, она составила порядка 10^{-6} моль/м^2.

Заключение

Разработан метод модификации поверхности пленок из высокомолекулярной полимолочной кислоты с использованием методологии «хороший/плохой растворитель». Подобранная система представляет собой два раствора: смесь $C_6H_5CH_3 : C_2H_5OH = 3 : 7$ для предварительной обработки поверхности и стабилизирующий раствор 0,001М бриллиантового зеленого для проведения адсорбции. По результатам эксперимента в течение 3 часов выдерживания адсорбируется порядка 10^{-6} моль/м^2 бактерицидного красителя. Построенная модель позволяет предсказать поведение биологически активных веществ при адсорбции на пленках из высокомолекулярной полимолочной кислоты.

Список литературы

1. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. // Progress in Polymer Science, 2010.– №35.– P.338–356.
2. Elbert D.L., Hubbell J.A. // Annu. Rev. Mater. Sci., 1996.– Vol.26.– P.365–394.

Роль общих эффектов растворителя и водородной связи в спектрах флоуресценсии лаурдана

Т.Ю. Титова
Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор В.Я Артюхов

Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина 36, tatyana.yu.titova@gmail.com

Соединения нафталинового ряда – лаурдан (6-додеканоил-2-диметиламинонафталин) и продан (6-пропионил-2-диметиламинонафталин), являющиеся флуоресцентными зондами, находят широкое применение при проведении биофизических и биохимических исследований [1]. В последнее время они используются и в клинической диагностике. Изучение сольватации таких молекул представляет практический интерес. В данной работе были изучены спектрально-люминесцентные свойства молекулы лаурдана, с одновременным присутствием донорной и акцепторной группы (рисунок 1).

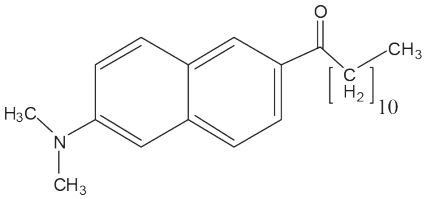


Рис. 1. Структурная формула молекулы лаурдана

Молекула является амфифильным флуоресцентным зондом, спектры флуоресценции которого чувствительны к полярности окружения. Исследование её спектральных свойств начинается с начала 80-х годов и продолжается по настоящее время [2].

Стоит отметить, что лаурдан обладает структурной нежесткостью [3]. Полученная оптимизированная структура молекулы – плоская. Возможны структуры с изменением угла поворота групп углеводородной цепочки. При этом энергия флуоресцентного состояния изменяется на 1000 см$^{-1}$ (24880–25870 см$^{-1}$), максимум полосы флуоресценции в циклогексане соответствует 25500 см$^{-1}$.

Для учета влияния межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные свойства молекулы необходимо знать свойства самой исследуемой молекулы (дипольные моменты основного S_0 и возбужденного S_1 состояний), возможные центры взаимодействия с растворителем различной химической природы.

При оценке влияния растворителей использовались эмпирические параметры растворителей Catalana [4]. Для оценки общих эффектов рассматривались растворители с близкими по величине диэлектрической проницаемостью (ε) и нулевыми по значению параметрами кислотности

(SA). Для оценки вклада Н-связи рассматривались пары растворителей с близкими ε и параметрами основности (SB) и различными значениями SA.

Изучена флуоресценция в бинарных смесях растворителей (циклогексан + этилацетат, циклогексан + изопропанол, циклогексан + ацетон). Анализ полученных экспериментальных данных показал, что основной вклад в смещение полосы флуоресценции в бинарных смесях и гидроксилсодержащих растворах дают общие эффекты растворителя. Общий сдвиг флуоресценции в растворителях составляет 5000 см$^{-1}$. Величина сдвига за счет Н-связи определяется параметром кислотности спирта и в ряду изопропанол-этанол-метанол составляет 1140, 1630, 2020 см$^{-1}$, соответственно.

Для бинарной смеси (циклогексан + изопропанол) наблюдается нелинейная зависимость, как для смещения полосы, так и для интенсивности. Такая зависимость наблюдается при добавлении до 2 % изопропанола. При этом значение ε бинарного растворителя меняется незначительно.

Дипольный момент состояния S_0, рассчитанный в рамках метода TDDFT/B3LYP (пакет программ GAMESS) для плоской структуры молекулы в газовой фазе и в различных растворителях варьируется от 6,39 D до 9,22 D, соответственно. Величина дипольного момента при переходе во флуоресцентное состояние зонда увеличивается примерно в два раза для всех растворителей (интервал от 12,41 до18,91 D).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ-1305.2014.2).

Список литературы

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов.– М.: Мир, 1989.– 500 с.
2. Brozis M., Tomin V.I., Heldt J. // Chemical Physics, 2003.– Vol.58a.– P.109–117.
3. Titova T.Yu., Artykhov V.Ya., Zharkova O.M., Morozova Ju.P. // OSpectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014.– Vol.124.– P.64–69.
4. Catalan J., J. Phys. Chem. B. 2009.– Vol.113.– P.5951–5960.

Указатель

Аблажей Н.М. 17
Аксенова Ю.В. 165, 169
Аксютин П.В. 13
Алексенко И.А. 15
Алпысбай Л.А. 129
Альбаева И.И. 75
Антихович И.В. 17
Аринова А.Б. 19
Асташкина А.П. 194
Балмашнов М.А. 41, 104
Баннов А.Г. 120
Баталов Н.Н. 80
Батанина А.А. 167
Башкирцев Д.Е. 169
Бегларян А.А. 29
Ботальцева Ю.С. 22
Ботянова И.В. 41
Буйко О.В. 209
Булычева Е.В. 171, 220
Буркова С.Л. 165
Буянкина А.С. 173
Вахрамеева Н.В. 23
Вершинин Н.О. 203
Ветрова О.В. 193
Вишенкова Д.А. 175
Власова С.Г. 80
Волкова А.В. 73
Волкова А.Ю. 25, 27
Воронова О.А. 171, 220
Габдулкагирова Р.В. 177
Габриелян А.А. 29
Гаспарян Л.А. 60
Герасимова Е.Р. 75
Глотова В.Н. 157
Головина А.А. 143
Головнина И.В. 31
Голуб А.Я. 177
Гондарев А.А. 33
Гончарова Т.В. 123
Григорян Т.В. 60
Гришичева Е.В. 35
Громов М.В. 125
Грязнова Е.Н. 37
Гусельникова О.А. 125
Данг Нян Тхонг 39
Данилова Т.В. 179
Демчук Е.Н. 181
Долинина А.С. 41, 104
Душкина М.А. 43
Дьяченко Е.Н. 183
Ежов А.М. 45
Елсуфьев Е.В. 216
Ергалиева А.Б. 137
Ермолина Е.Г. 165
Естаева М.Т. 131
Жукова Ю.Р. 177
Загоруйко А.Н. 7
Затонская Л.В. 127
Здрачек Е.А. 185
Ибраева С.С. 129
Ибраимбек А.К. 145
Ивлентиева В.А. 187
Иженбина Т.Н. 157
Измайлов Р.Р. 92, 110
Ильин А.А. 49, 84
Исаева У.Б. 145
Исахова М.М. 87
Исмагулова А.Ж. 137

Какимова А.О. 137
Калина С.А. 151
Камбалина М.Г. 189
Камышная К.С. 47
Касанова А.Ж. 131
Киселев А.Е. 49, 84
Кичеева Н.А. 191, 212
Климова В.В. 51
Клюйкова Ю.И. 53
Ковалева Е.Ю. 143
Ковязина И.С. 55
Козыбакова Э.Б. 87
Коновалов К.Б. 193
Константинова Т.А. 57
Кочарян Г.Л. 60
Кривощеков С.В. 187
Крупко И.В. 62
Кряжов А.Н. 214
Куанышбеков Е.Е. 100
Куатбекова Ж.К. 129
Кузнецова А.С. 133, 155, 163
Куксенок В.Ю. 135
Куманова А.К. 135
Курмангалиев Н.С. 66
Кускова И.С. 167
Кучугуров А.В. 75
Лапшина М.В. 64
Леонов К.А. 194
Лепихин М.С. 66
Лундовская О.В. 196
Май Тхюи До 64
Маланова Н.В. 68
Малмакова А.Е. 137
Марченко Р.Д. 224
Матевосян А.Б. 60
Мачехина К.И. 70
Миролюбов В.Р. 108
Михайлова О.А. 198
Моисеев А.В. 200
Нагорная М.О. 139
Назарова А.В. 203
Назаров В.А. 185
Нгуен Т.Т.Х. 141
Неволина К.А. 203
Непорожнева О.В. 143
Нестеров А.А. 205
Никонова А.Ю. 206
Овчинникова О.К. 167
Олчонова С.Ю. 72
Омурбекова К.Р. 73
Оробьёва А.С. 209
Оськина Ю.А. 211
Отеш А.Ж. 145
Пальчевская Е.С. 212
Пальчевская Е.С. 191
Панова С.М. 214
Парамонова А.М. 75
Парфёнова В.В. 216
Паршикова К.А. 218
Пашков Д.А. 77
Першина С.В. 80
Петрейкина Н.С. 82
Петрова Е.В. 220
Полторанина А.П. 53
Полутина Е.С. 82
Поляков И.В. 49, 84
Прокопенко А.А. 222
Проскурдина О.А. 22
Пугачева С.Е. 41
Рамазанова Э.Н. 87
Расковалов А.А. 80
Рыбалко И.В. 88
Рюмина Е.М. 90
Рюмина О.М. 90
Садырбаева Ф.М. 145
Саетова Н.С. 80
Санжиев А.Н. 224
Сейсенова А.А. 100
Семёнов О.В. 157
Сергиенко Н.В. 92

Скобелкина А.В. 41
Скреботун Е.А. 147
Смирнова Н.А. 149
Соколов А.А. 151
Соколова А.Д. 93
Соловьев А.И. 226
Станкевич К.С. 228
Стрельцова А.А. 93
Сухушина А.В. 95
Сысоев А.В. 153
Талдыкина Д.С. 155, 163
Терзян А.М. 29
Тимофеева А.А. 120
Тимофеева Е.В. 98
Титова Н.Г. 157
Токарева Д.Н. 159
Трусов И.А. 66
Турганалы Р.М. 66
Туртубаева М.О. 100
Уахитова С.Р. 129
Усольцева Н.В. 41, 102, 104
Утепбаева Ш.А. 106
Фаттахова И.Я. 161
Хохлова И.Ю. 159, 191, 212
Хохлун Н.Л. 108
Церих Ю.В. 110
Цыганкова А.Р. 196
Цыретарова С.Ю. 112
Черепанова А.И. 114
Черноскутова Е.Р. 75
Шарафеев Ш.М. 116
Шебунина Т.В. 151
Шевченко А.А. 118
Штрыкова В.В. 135
Шубина Л.Г. 22
Шупыро Ю.А. 133, 155, 163
Юсин С.И. 120
Bělohlav Zdeněk 3
Kratochvíl B. 5

Содержание

Пленарные доклады **3**

Assessment of Raw Materials for Hydrocarbon Steam Cracking
Zdeněk Bělohlav 3

Pharmaceutical Cocrystals
B. Kratochvíl 5

Лекции ведущих ученых **7**

Современные технологии снижения атмосферных выбросов соединений серы на предприятиях нефтегазовой отрасли
А.Н. Загоруйко 7

Секция 1. Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов **13**

Фторирование фторидом аммония титаномагнетита в статических условиях
П.В. Аксютин 13

Влияние концентрации хлорида натрия на скорость разрушения титана при электрохимическом окислении на переменном токе
И.А. Алексенко 15

Влияние перемешивания и ультразвука на формирование начальной фазы никелевого покрытия, электроосажденного из глицинатных электролитов
И.В. Антихович, Н.М. Аблажей 17

Разработка способа определения фторид-ионов в глубокообессоленных водах ТЭС и АЭС
А.Б. Аринова 19

Повышение прочности пористой алюмооксидной керамики пропиткой образцов борной кислотой
Ю.С. Ботальцева, Л.Г. Шубина, О.А. Проскурдина 22

Получение сорбента в виде таблеток
Н.В. Вахрамеева 23

Строительные материалы на основе вспученного перлита и магнезиального вяжущего
А.Ю. Волкова 25

Технология получения гранулированного пеностеклокристаллического материала на основе трепела Потанинского месторождения
А.Ю. Волкова 27

Гидротермальный синтез β-волластонита на основе кремнезема, полученного из серпентинов
А.А. Габриелян, А.А. Бегларян, А.М. Терзян 29

Получение магнезиальных материалов на основе природного сырья
И.В. Головнина 31

Электрохимическое окисление кадмия под действием переменного тока в растворах ацетата натрия
А.А. Гондарев 33

Активирование спекания керамических материалов системы ZrO_2–Al_2O_3–SiO_2 цинксодержащей добавкой
Е.В. Гришичева 35

Синтез катализатора на основе модифицированного нановолокнистого оксигидроксида алюминия
Е.Н. Грязнова 37

Способ получения высокочистых аморфных диоксида кремния и углерода пиролизом рисовой шелухи
Данг Нян Тхонг 39

Закономерности процесса электрохимического окисления на переменном токе металлических меди и кадмия
А.С. Долинина, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов, С.Е. Пугачева, А.В. Скобелкина, И.В. Ботянова 41

Влияние железосодержащих добавок на процесс синтеза стеклогранулята для пеностеклокристаллических материалов
М.А. Душкина 43

Флотационное обогащение модельной смеси кварцевый песок-пирит
А.М. Ежов 45

Получение пористой упрочненной алюмоциркониевой керамики для использования в медицине
К.С. Камышная 47

Активация катализаторов $K_2O \cdot nFe_2O_3$ в реакции конверсии CO
А.Е. Киселев, А.А. Ильин, И.В. Поляков 49

Разработка и исследование стеклокристаллических покрытий для стоматологии
В.В. Климова 51

Пути утилизации золы углей Кузбасса
Ю.И. Клюйкова, А.П. Полторанина 53

Синтез и исследование возможности использования натрий-иттрий-силикатных/фосфатных стекол в качестве основы для химических источников тока
И.С. Ковязина 55

Металлизация покрытия на цирконии и его сплавах, сформированного методом микроплазменного оксидирования
Т.А. Константинова 57

Стеклообразные материалы функционального назначения на основе оксифторидных боратных систем
Г.Л. Кочарян, Т.В. Григорян, А.Б. Матевосян, Л.А. Гаспарян 60

Пути утилизации керамзитовой пыли
И.В. Крупко 62

Кислотно-основные свойства гидратированного ZrO_2, полученного золь-гель методом в присутствии крахмала
М.В. Лапшина, Май Тхюи До (Вьетнам) 64

Интеркаляция лития в тонкие углеродные пленки
М.С. Лепихин, Н.С. Курмангалиев, И.А. Трусов, Р.М. Турганалы 66

Умягчение воды с применением микропузырьковой обработки и аммиачного раствора
Н.В. Маланова 68

Сорбционные и мембранные методы разделения коллоидных систем для очистки подземных вод
К.И. Мачехина 70

Получение сорбентов методом экструзии
С.Ю. Олчонова 72

Разработка состава и технологии получения высокотеплопроводной керамики на основе нитрида алюминия методом прессования из гранулята
К.Р. Омурбекова, А.В. Волкова 73

Исследование возможности использования местного кварцсодержащего сырья для производства стеклянных изделий
А.М. Парамонова, Е.Р. Герасимова, И.И. Альбаева, А.В. Кучугуров, Е.Р. Черноскутова 75

Особенности спекания стеклокерамических материалов для электронной техники
Д.А. Пашков 77

Влияние введения дополнительного стеклообразователя SiO_2 на транспортные свойства стекла $LiPO_3$
С.В. Першина, Н.С. Саетова, А.А. Расковалов, С.Г. Власова, Н.Н. Баталов 80

Шликеры для изготовления высокопористой ячеистой биокерамики
Е.С. Полутина, Н.С. Петрейкина 82

Термодинамические свойства катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$
И.В. Поляков, А.Е. Киселев, А.А. Ильин 84

Исследование технологии получения фосфорсодержащего биоудобрения
Э.Н. Рамазанова, Э.Б. Козыбакова, М.М. Исахова 87

Разрушение меди в растворах ацетата натрия под действием переменного тока промышленной частоты
И.В. Рыбалко 88

Исследование процесса получения мазевых основ из геля гидроксида алюминия с добавлением поверхностно-активных веществ
О.М. Рюмина, Е.М. Рюмина 90

Биокомпозит на основе карбонатгидроксилапатита и желатина
Н.В. Сергиенко, Р.Р. Измайлов 92

Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость
А.Д. Соколова, А.А. Стрельцова 93

Жидкость затворения для гидравлических магнезиальных вяжущих
А.В. Сухушина 95

Получение магнезиальных вяжущих веществ на основе природного сырья
Е.В. Тимофеева 98

Термодинамические свойства нового кобальто-манганита $LaMg_2CoMnO_6$
М.О. Туртубаева, А.А. Сейсенова, Е.Е. Куанышбеков 100

Пути интенсификации процесса неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия
Н.В. Усольцева 102

Характеристика пористой структуры продуктов переменнотокового окисления меди и алюминия
Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов, А.С. Долинина..... 104

Получение сорбентов гранулированием в жидкой среде
Ш.А. Утепбаева 106

Фильтрация пульпы после солянокислого выщелачивания железоникелевого концентрата
Н.Л. Хохлун, В.Р. Миролюбов 108

Изучение Sr-содержащего гидроксилапатита, полученного из прототипа синовиальной жидкости человека
Ю.В. Церих, Р.Р. Измайлов 110

Колебательные спектры фазы переменного состава $Na_{1-x}Mg_{1-x}Sc_{1+x}(MoO_4)_3$ $(0 \le x \le 0,5)$ со структурой насикона
С.Ю. Цыретарова 112

Применение нанопорошков для окрашивания керамических поверхностей
А.И. Черепанова..... 114

Исследование процессов фтораммонийной обработки магнийсодержащих силикатов
Ш.М. Шарафеев 116

Применение процесса ГЖС в технологии дисперсных материалов
А.А. Шевченко..... 118

Синтез нанокомпозитных электродов на основе углеродных материалов и оксидов металлов для суперконденсаторов
С.И. Юсин, А.Г. Баннов, А.А. Тимофеева 120

Секция 2. Химия и химическая технология органических веществ и материалов 123

Синтез бис(имидазол-1-ил)алканов и комплексов N гетероциклических дикарбенов на их основе
Т.В. Гончарова 123

Магнитоуправляемый реагент на основе поливалентного иода как медиатор окисления спиртов
М.В. Громов, О.А. Гусельникова 125

Получение солей моно- и дипиразолия из иодпроизводных пиразола
Л.В. Затонская 127

Возможности направленного синтеза производных пиперидина с заданным биологическим действием
С.С. Ибраева, Ж.К. Куатбекова, С.Р. Уахитова, Л.А. Алпысбай 129

Синтез и исследование свойств арил- и гетероарилдиазоний трифторметансульфонатов
А.Ж. Касанова, М.Т. Естаева 131

Новый способ получения 6-амино-4-галоген-2,1,3-бензоксадиазолов
А.С. Кузнецова, Ю.А. Шупыро 133

Разделение оптических изомеров 2-N-метиламино-5-хлорбензгидрола
А.К. Куманова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксенок 135

Разработка потециальных антибактериальных средств на основе производных биспидина
А.Е. Малмакова, А.Б. Ергалиева, А.О. Какимова, А.Ж. Исмагулова 137

Синтез нового дигликозида изо-Virgaureoside A
М.О. Нагорная 139

Получение производных бензимидазола и бенкоксазола для синтеза комплексов с металлами
Т.Т.Х. Нгуен 141

Исследование препаративных способов получения физиологически активных производных аденозин-5’-карбоновой кислоты и ациклических аналогов
О.В. Непорожнева, Е.Ю. Ковалева, А.А. Головина 143

Биологически активные амиды иминодибензила и карбазола
А.Ж. Отеш, А.К. Ибраимбек, Ф.М. Садырбаева, У.Б. Исаева 145

Исследование процесса конденсации нитробензола с м толуидином в присутствии хлорида тетраметиламмония
Е.А. Скреботун 147

Кинетика реакции анилина с нитробензолом в присутствии гидроксидов тетраалкиламмония
Н.А. Смирнова 149

Новый электрохимический способ синтеза замещенных пиридо[1,2-α]бензимидазолов
А.А. Соколов, Т.В. Шебунина, С.А. Калина 151

Синтез азометиновых производных 3,6-дигидразино-s-тетразина
А.В. Сысоев 153

Синтез производных 2,1,3-бензоксадмазолов, содержащих атом галогена, удаленный от карбоцикла
Д.С. Талдыкина, Ю.А. Шупыро, А.С. Кузнецова 155

Растворимость лактида и гликолида
Н.Г. Титова, О.В. Семёнов, Т.Н. Иженбина, В.Н. Глотова 157

Определение продукции пиоцианина на разных стадиях роста *Pseudomonas aeruginosa*
Д.Н. Токарева, И.Ю. Хохлова 159

Синтез новых ацетанилидпроизводных пиримидина, содержащих тиетановый цикл в различных степенях окисления серы
И.Я. Фаттахова 161

Синтез некоторых 4-арилокси-6-амино-2,1,3-бензоксадиазолов
Ю.А. Шупыро, Д.С. Талдыкина, А.С. Кузнецова 163

Секция 3. Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии 165

Фотоника и сенсорные свойства ряда борфторидных комплексов дипирролилметенов
Ю.В. Аксенова, Е.Г. Ермолина, С.Л. Буркова 165

Применение атомной спектроскопии для исследования лекарственных растений флоры Сибири – концентраторов микроэлементов и оценка возможности создания лекарственных средств на их основе
А.А. Батанина, И.С. Кускова, О.К. Овчинникова 167

Спектрально-люминесцентные характеристики цинковых и борфторидных комплексов с дипирролилметенами
Д.Е. Башкирцев, Ю.В. Аксенова 169

Люминесцентный анализ бактериальной загрязненности природной воды
Е.В. Булычева, О.А. Воронова 171

Выделение микроорганизмов – эффективных деструкторов полиароматических углеводородов из почв города Томска
А.С. Буянкина 173

Электрохимическое определение 6-аминопурина
Д.А. Вишенкова 175

Сорбционное разделение меди и цинка на тиокарбамоилированном полисилоксане
А.Я. Голуб, Р.В. Габдулкагирова, Ю.Р. Жукова 177

Определение мышьяка с использованием графитовых электродов модифицированных железом
Т.В. Данилова 179

Исследование термолюминесцентных свойств необлученных образцов археологической керамики
Е.Н. Демчук 181

Определение золота методом инверсионной вольтамперометрии с использованием графитового электрода модифицированного висмутом
Е.Н. Дьяченко 183

Метод оценки коэффициента диффузии ионов в фазе мембраны ионселективных электродов
Е.А. Здрачек, В.А. Назаров 185

Исследование оптических свойств гуминовых кислот верховых видов торфа томской области
В.А. Ивлентиева, С.В. Кривощеков 187

Выбор метода определения концентрации кремния в природных водах разных типов
М.Г. Камбалина 189

Оптимизация условий культивирования *Pseudomonas aeruqinosa*
Н.А. Кичеева, Е.С. Пальчевская, И.Ю. Хохлова 191

Использование гуминовых сорбентов для предварительного концентрирования ионов металлов (Pb^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+}) из водных сред
К.Б. Коновалов, О.В. Ветрова 193

Газохроматографический анализ остаточных углеводородов при исследовании степени биодеструкции нефти
К.А. Леонов, А.П. Асташкина 194

Анализ соединений европия, иттрия и лантана методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
О.В. Лундовская, А.Р. Цыганкова 196

Оптическое поглощение природных вод
О.А. Михайлова 198

Анализ сероорганической части дизельных топлив методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии
А.В. Моисеев 200

Исследование фотохимических превращений фенолкарбоновых кислот при облучении в проточном реакторе
К.А. Неволина, Н.О. Вершинин, А.В. Назарова 203

Электроокисление бинарных электролитических осадков, содержащие родий в хлоридных средах
А.А. Нестеров 205

Спектрально-люминесцентные свойства, фото- и термостабильность метил- и фенилзамещенных дипирринатов и азадипиррината цинка(II)
А.Ю. Никонова 206

Кремнезем, модифицированный полимерными полиаминами для концентрирования хлоридных комплексов некоторых платиновых металлов
А.С. Оробьёва, О.В. Буйко 209

Определение рения методом инверсионной вольтамперометрии
Ю.А. Оськина 211

Изучение комплекса антибиотиков феназинового ряда
Е.С. Пальчевская, Н.А. Кичеева, И.Ю. Хохлова 212

Определение Au и цветных металлов в горных породах и рудах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой кюветой
С.М. Панова, А.Н. Кряжов 214

Сорбция рения(VII) из растворов хлористоводородной кислоты с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами
В.В. Парфёнова, Е.В. Елсуфьев 216

Исследование люминесцентных характеристик природных вод
К.А. Паршикова 218

Одновременное определение окисленной и восстановленной формы коэнзима Q_{10} методом вольтамперометрии
Е.В. Петрова, О.А. Воронова, Е.В. Булычева 220

Изучение спектрально-люминесцентных свойств комплекса цинка с дипирролилометенами
А.А. Прокопенко 222

Градиентное обращеннофазное разделение витаминов группы В в системе, содержащей муравьиную кислоту
А.Н. Санжиев, Р.Д. Марченко 224

TD-DFT расчеты электронных спектров поглощения интермедиатов фотохимических реакций диэтилдитиокарбаматного комплекса меди(II) в хлороформе
А.И. Соловьев..... 226

Модификация поверхности материалов на основе высокомолекулярной полимолочной кислоты с целью придания биологической активности
К.С. Станкевич..... 228

Роль общих эффектов растворителя и водородной связи в спектрах флоуресценсии лаурдана
Т.Ю. Титова 230

Авторский указатель 232

Научное издание

«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ»

Материалы XV Международной научно-практической
конференции студентов и молодых ученых
имени профессора Л.П. Кулёва

Том 1

г. Томск, 26–29 мая 2014 г.

Редактор *Ивашкина Е.Н.*
Компьютерная верстка *Жуков В.В.*
Дизайн обложки *Юрьев Е.М.*

Отпечатано в издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, www.tpu.ru

СИБУР

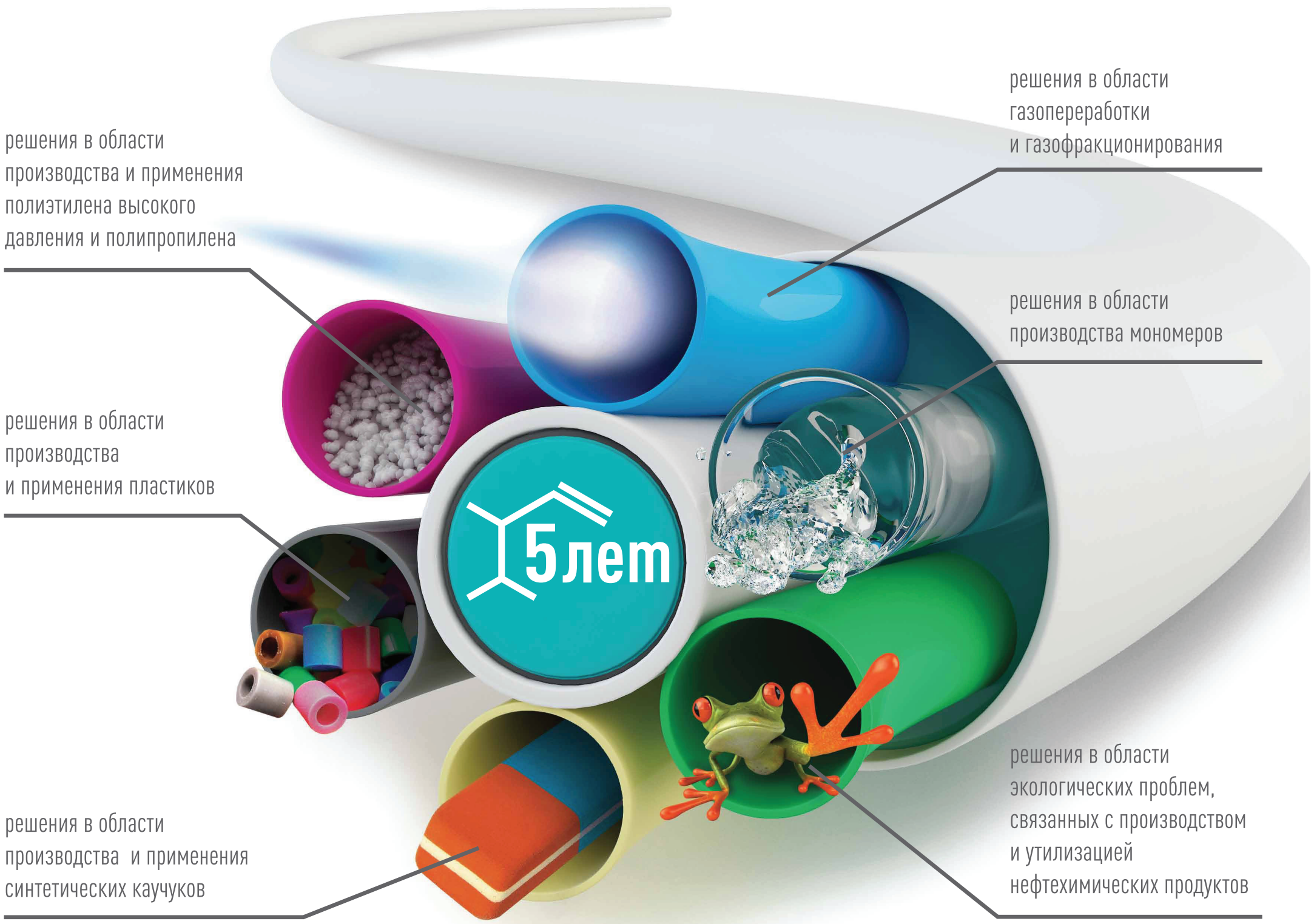
объявляет о проведении

V-го Международного конкурса идей

IQ-CHem

6 НОМИНАЦИЙ
в различных областях

6 МИЛЛИОНОВ
рублей призового фонда



I место – 500 000
II место – 300 000
III место – 200 000

Прием заявок - до 31 октября 2014

Узнать подробнее о конкурсе
и скачать заявку на участие Вы можете
на сайте компании в разделе Конкурс идей

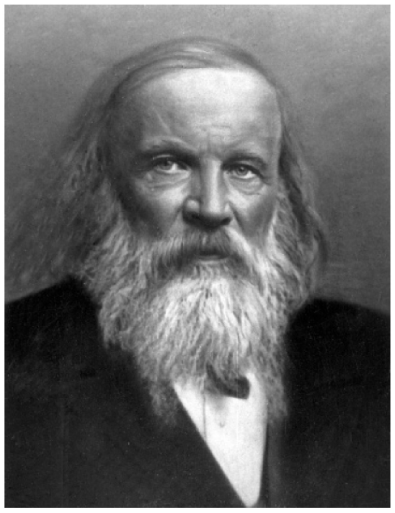
По всем вопросам конкурса можно обращаться к Елене Сергиенко (495) 777-55-00
sergienkoea@sibur.ru

www.sibur.ru/idei

ХХТ

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

1896



При поддержке:

СИБУР

V Международный конкурс идей

IQ-CHem

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

РФФИ

Министерство образования и науки РФ
Томский политехнический университет

Институт природных ресурсов
Институт физики высоких технологий
Физико-технический институт