

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий

Направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»

Кафедра общей химии и химической технологии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
«Исследование физико-химических свойств красителей трифенилметанового ряда спектральными и электрохимическими методами»

УДК 667.289:543.4:543.55

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Соколова Вера Алексеевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Эрдман С.В.	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	к.т.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Назаренко О.Б.	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ОХХТ	Тихонов В.В.	к.т.н.		

Томск – 2016 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Запланированные результаты обучения по программе
18.04.01 «Химическая технология»

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов	Требования ФГОС (ПК-2, 10, 12, 22, 23), Критерий 5 АИОР (п. 1.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P2	Применять <i>глубокие</i> знания в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач	Требования ФГОС (ПК-2, 4-7, ОК-4), Критерий 5 АИОР (пп. 1.1, 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-2, 17, 20), Критерий 5 АИОР (пп. 1.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке	Требования ФГОС (ПК-1, 17-21), Критерий 5 АИОР (п. 1.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий	Требования ФГОС (ПК-14-16, ОК-2-6), Критерий 5 АИОР (п. 1.4), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

P6	Внедрять, эксплуатировать современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды	Требования ФГОС (ПК-1, 10), Критерий 5 АИОР (п. 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
<i>Универсальные компетенции</i>		
P7	Использовать <i>глубокие знания по проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной инженерной деятельности</i> с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности	Требования ФГОС (ПК-3, 8, 13), Критерий 5 АИОР (п. 2.1), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P8	<i>Активно владеть иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности	Требования ФГОС (ПК-7, ОК-3), Критерий 5 АИОР (п. 2.2), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре организации</i>	Требования ФГОС (ПК-9, ОК-4, 5), Критерий 5 АИОР (пп. 1.6, 2.3), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>	Требования ФГОС (ПК-5, 6, 10), Критерий 5 АИОР (пп. 2.4, 2.5), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-11, ОК-1, 2, 6), Критерий 5 АИОР (2.6), согласованный с требованиями международных стандартов <i>EUR-ACE</i> и <i>FEANI</i>

Взаимное соответствие целей ООП и результатов обучения и кредитная стоимость результатов обучения представлены в следующих таблицах.

Взаимное соответствие целей ООП и результатов обучения

Результаты обучения	Цели ООП				
	Ц1	Ц2	Ц3	Ц4	Ц5
P1	+	+	+	+	+
P2	+	+		+	
P3	+	+	+	+	+
P4				+	
P5			+		+
P6	+	+		+	
P7		+			
P8			+		+
P9		+			
P10		+	+		
P11			+	+	+

Кредитная стоимость результатов обучения

<i>Профессиональные компетенции выпускника – 100 кредитов ECTS</i>							<i>Универсальные компетенции выпускника – 20 кредитов ECTS</i>				
Кредиты	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
	19	20	9	19	21	12	2	4	6	4	4

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий

Направление подготовки 18.04.01 «Химическая технология»

Кафедра общей химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(подпись) _____ (дата) Тихонов В.В.
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Соколовой Вере Алексеевне

Тема работы:

Исследование физико-химических свойств красителей трифенилметанового ряда спектральными и электрохимическими методами	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	От 22.01.2016 № 283/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	В качестве объектов исследования взять красители трифенилметанового ряда (фуксин, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый), провести литературный обзор по тематике научно-исследовательской работы, в экспериментальной части описать использованное оборудование, предоставить методики проведения экспериментов, проанализировать полученные результаты, сделать выводы.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Введение, литературный обзор, методика проведения экспериментов, изучение электрохимических свойств красителей, изучение оптических свойств красителей, финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение, социальная ответственность, заключение.
Перечень графического материала	Принципиальные схемы устройства лабораторного анализатора ТА – 2 и спектрофотометра Cary 60

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент кафедры МЕН, к.т.н., Криницына Зоя Васильевна
Социальная ответственность	Профессор кафедры ЭБЖ, д.т.н., Назаренко Ольга Брониславовна
Раздел на иностранном языке	Доцент кафедры ИЯПР Сыскина Анна Александровна

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:
1.2 Красители трифенилметанового ряда

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ОХХТ	Эрдман С.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Соколова В.А		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Соколовой Вере Алексеевне

Институт	ИФВТ	Кафедра	ОХХТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология неорганических веществ и материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Амортизация специального оборудования составила 59460 рублей, итоговая плановая себестоимость НИ 238854 рублей.
2. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений	Отчисления на социальные нужды (30,5 %) составили 22543 рубля.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	1.1. Потенциальные потребители результатов исследования 1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения 1.3. Диаграмма Исикавы 1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации 1.5. Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования
2. Планирование научно-исследовательских работ	2.1. Структура работ в рамках исследования 2.2. Организационная структура проекта
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	3.1. Иерархическая структура работ проекта 3.2. Определение трудоемкости выполнения работ 3.3. Разработка графика научного исследования 3.4. Бюджет научного исследования 3.5. Основная зарплата исполнителей работы 3.6. Страховые отчисления 3.7. Накладные расходы 3.8. Формирование бюджета затрат НТИ
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	4.1 Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

- Карта сегментирования рынка
- Диаграмма Исикавы
- Иерархическая структура работ проекта
- Временные показатели проведения научного исследования
- Диаграмма Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына З.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Соколова В.А.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ4В	Соколовой Вере Алексеевне

Институт	ИФВТ	Кафедра	ОХХТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология неорганических веществ и материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования	<i>Исследование физико-химических свойств красителей трифенилметанового ряда спектральными и электрохимическими методами</i>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность –	1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: – механические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность; – пожаробезопасность.
2. Экологическая безопасность:	– выполнить анализ воздействия объекта на окружающую среду;
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. Расчет освещения.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ЭБЖ	Назаренко Ольга Брониславовна	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Соколова Вера Алексеевна		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа _____ 125 _____ с., _____ 54 _____ рис., _____ 32 _____ табл.,
_____ 44 _____ источников, _____ 1 _____ прил.

Ключевые слова: вольтамперометрия, спектрофотометрия, ртутно-пленочный электрод, малахитовый зелёный, фуксин основной, фуксин кислый, бриллиантовый зеленый, электровосстановление

Объектом исследования являются красители трифенилметанового ряда, а именно фуксин основной, фуксин кислый, малахитовый зеленый и бриллиантовый зеленый.

Цель работы исследовать физико-химические свойства красителей трифенилметанового ряда спектральными и электрохимическими методами

В процессе исследования проводилось изучение оптических и электрохимических свойств красителей трифенилметанового ряда (фуксина основного, фуксина кислого, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого) спектральными и электрохимическими методами.

В результате исследования изучено поведение красителей трифенилметанового ряда на различных поверхностях электродов в зависимости от pH, природы фонового электролита, получены спектры поглощения красителей в различных условиях. Подобраны условия регистрации для определения красителей

Степень внедрения: результаты исследования будут использованы для определения электрохимически неактивных соединений, таких как гепарин

Введение	15
Условные обозначения и сокращения.....	19
Глава 1. Литературный обзор.....	20
1.1 Теория цветности органических соединений.....	20
1.1.1 Физические основы цветности	20
1.1.2 Поляризующие заместители.....	22
1.1.3 Хромофоры и ауксохромы.....	23
1.1.4 Классификация и номенклатура красителей.....	26
1.2 Красители трифенилметанового ряда.....	27
1.2.1 Строение трифенилметановых красителей.....	40
1.2.2 Классификация и свойства трифенилметановых красителей	42
1.3 Методы анализа трифенилметановых красителей.....	44
1.3.1 Качественный анализ.....	45
1.3.1.1 Хроматография красителей на бумаге.....	45
1.3.1.2 Ямр-спектроскопия синтетических красителей.....	46
1.3.1.3 Масс-спектрометрия.....	46
1.3.2 Количественный анализ.....	47
1.3.2.1 Спектрофотометрическое измерение	
концентраций трифенилметановых красителей.....	48
Глава 2. Экспериментальная часть.....	49
2.1 Аппаратура, химическая посуда, электрохимические ячейки и	
электроды.....	49
2.2 Реактивы.....	53
2.3 Объект исследования.....	53
2.4 Методы исследования.....	54
2.4.1 Исследование электрохимических свойств красителей	
трифенилметанового ряда.....	54
2.4.2 Исследование оптических свойств красителей	
трифенилметанового ряда.....	55

Глава 3. Результаты и их обсуждения.....	57
3.1 Исследование электрохимических свойств фуксина основного.....	57
3.1.1 Исследование влияния материала индикаторного электрода на электрохимические свойства фуксина основного.....	57
3.1.2 Исследование влияния pH и природы фонового электролита на электрохимические свойства фуксина основного.....	58
3.2 Исследование электрохимических свойств фуксина кислого.....	61
3.2.1 Исследование влияния материала индикаторного электрода на электрохимические свойства фуксина кислого.....	61
3.2.2 Исследование влияния pH и природы фонового электролита на электрохимические свойства фуксина кислого.....	63
3.3 Исследование электрохимических свойств малахитового зеленого.	66
3.3.1 Исследование влияния материала индикаторного электрода на электрохимические свойства малахитового зеленого.....	66
3.3.2 Исследование влияния pH и природы фонового электролита на электрохимические свойства малахитового зеленого.....	68
3.3.3 Исследование электрохимических свойств фуксина основного в комплексе с гепарином.....	71
3.4 Исследование оптических свойств красителей трифенилметанового ряда.....	72
3.4.1 Исследование оптических свойств фуксина основного.....	72
3.4.2 Исследование оптических свойств фуксина кислого.....	75
3.4.3 Исследование оптических свойств бриллиантового зеленого.....	77
3.4.4 Исследование оптических свойств малахитового зеленого..	79
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	82

4.1	Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	82
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования.....	81
4.1.2	Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	83
4.1.3	Диаграмма Исикава.....	84
4.1.4	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	85
4.1.5	Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	86
4.2	Контрольные события проекта.....	87
4.2.1	Инициация проекта.....	87
4.2.2	Организационная структура проекта.....	88
4.2.3	Ограничения и допущения проекта.....	89
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	89
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта.....	89
4.3.2	Контрольные события проекта.....	90
4.3.3	План проекта.....	91
4.3.4	Бюджет научного исследования.....	94
	4.3.4.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования.....	94
	4.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы.....	95
4.3.5	Организационная структура проекта.....	100
4.3.6	Матрица ответственности.....	101
4.3.7	План управления коммуникациями проекта.....	102
4.3.8	Реестр рисков проекта.....	102
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	103

4.4.1	Оценка сравнительной эффективности исследования.....	103
	Глава 5. Социальная ответственность.....	106
5.1	Профессиональная социальная безопасность.....	107
5.2	Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований....	108
5.2.1	Химический.....	108
5.2.2	Микроклимат.....	109
5.2.3	Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов.....	110
5.2.4	Электрический ток.....	111
5.3	Экологическая безопасность.....	112
5.3.1	Перечень возможных ЧС на объекте техногенного характера.....	112
5.3.2	Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.....	113
5.3.3	Пожаробезопасность.....	114
5.4.	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.....	116
5.4.1	Характерные для проектируемой рабочей зоны правовые нормы трудового законодательства.....	116
5.4.2	Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.....	116
5.4.3	Расчет освещения.....	116
	Заключение.....	119
	Список публикаций студента.....	121
	Список используемых источников.....	122
	Приложение А.....	126

Введение

Красителями или красящими веществами называются интенсивно окрашенные органические соединения, обладающие способностью придавать окраску различного рода материалам. [1]

Исключительное применение красителей минерального, растительного, или животного происхождения охватывает период, начиная с зарождения человечества и вплоть до 1859 г. Применение искусственных красителей началось с открытия мовеина в 1856 г [2]. Трифенилметановые красители являются одними из первых синтетических красителей, до сих пор сохранивших большое значение в различных областях человеческой деятельности. Спектр применения красителей этого класса весьма широк, в основном их используют для окраски шелка, хлопка, кожи и бумаги, как кислотно-основные индикаторы, кроме того, некоторые из них обладают мощными антигрибковыми, антибактериальными и антипаразитарными свойствами, благодаря чему нашли применение в медицине.

Изучение физико-химических свойств красителей необходимо для прогнозирования устойчивости окраски в различных средах, для исследования возможностей использования их в процессе комплексообразования с электрохимически и оптически неактивными соединениями и их определения. С точки зрения экологии, физико-химические свойства являются основой для количественного определения содержания красителей в рабочих зонах текстильной промышленности.

Существуют различные исследования оптических и электрохимических свойств красителей трифенилметанового ряда для различных целей [3-13], однако они полностью не описывают их поведения при различных условиях и не включают в себя структурированную информацию о их свойствах.

Цель работы: Исследовать физико-химических свойства красителей трифенилметанового ряда спектральными и электрохимическими методами для дальнейшего создания унифицированного подхода при их анализе.

Для достижения данной цели в работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать электрохимические свойства фуксина основного, фуксина кислого, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого на различных материалах электродов (РПЭ, СУЭ, УСЭ, ГЭ).
2. Изучить электрохимические свойства красителей трифенилметанового ряда (фуксина основного, фуксина кислого, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого) в зависимости от pH и природы фонового электролита.
3. Оценить возможность использования красителей трифенилметанового ряда в качестве модификаторов поверхности электродов для определения электрохимически неактивных соединений.
4. Исследовать оптические свойства красителей трифенилметанового ряда (фуксина основного, фуксина кислого, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого) в различных растворителях.
5. Изучить влияние pH среды на оптические свойства трифенилметановых красителей.

Научная новизна

Получена новая информация об электрохимических и оптических свойствах ФО, ФК, БЗ и МЗ. Выявлено влияние различных факторов (pH электролита, материал электрода, природа фонового электролита) на аналитические сигналы от красителей трифенилметанового ряда.

Выполнено электрохимическое определение гепарина методом вольтамперометрии в комплексе с ФО на РПЭ при pH=9,18.

Установлено, что гепарин с трифенилметановыми красителями катионной природы, образуют комплексы, аналитический сигнал которых

можно использовать для количественного определения гепарина в лекарственных формах.

Практическая значимость

В настоящее время существует множество исследований свойств красителей трифенилметанового ряда, которые используются для различных целей [3-13], однако ни одно из них полностью не описывают электрохимические и оптические свойства красителей и не включают в себя структурированную информацию об их поведении при различных условиях. Кроме этого, известно ограниченное число работ по исследованию электрохимических свойств гепарина, с целью его дальнейшего определения в лекарственных препаратах и биологических объектах. В этом отношении новые данные, полученные в настоящем исследовании, представляют собой несомненный практический интерес. Определены оптимальные условия для количественного определения гепарина в комплексе с фуксином основным. Результаты исследований могут быть использованы для разработки косвенного метода определения гепарина как в лекарственных препаратах, так и в биологических объектах.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XVI и XVII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2015, 2016)

Публикации

Результаты проведенных исследований отражены в 3 печатных работах, 1 из которых опубликована в базе данных Scopus.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 125 страницах, содержит 32 таблицы, 54 рисунка и библиографию из 44 наименований. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений.

Во введении раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор, в котором рассмотрены общие сведения о красителях трифенилметанового ряда, их строение и физико-химические свойства. Изложены основные методы определения красителей.

Во второй главе описаны условия эксперимента, способы приготовления растворов и электродов, представлены данные об используемом оборудовании, химической посуде, реактивах и объекте исследования.

Третья глава посвящена исследованию электрохимических и оптических свойств трифенилметановых красителей. Выявлено влияние различных факторов (природа фоновых электролитов, pH раствора, материал электрода) на электрохимический сигнал и полосы поглощения. Подобраны оптимальные условия определения исследуемых красителей.

В четвертой главе научная разработка рассмотрена со стороны ресурсоэффективности и ресурсосбережения. Приведены базовые и углубленные профессиональные расчеты в области проектного и финансового менеджмента соответствующего направлению подготовки.

Пятая глава содержит социальные, правовые, экологические и культурные аспекты, вопросы охраны здоровья и безопасности жизнедеятельности в рамках направления специальности.

Условные обозначения и сокращения

ФО – фуксин основной

ФК – фуксин кислый

МЗ – малахитовый зелёный;

БЗ – бриллиантовый зеленый

РПЭ – ртутно-пленочный электрод;

СУЭ – стеклоуглеродный электрод;

ХСЭ – хлорид серебряный электрод;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;

ПМР – парамагнитный резонанс;

ИК – инфракрасный;

УФ – ультрафиолетовый;

ЭД – электродоноры;

ЭА – электроакцепторы;

ТФМК – трифенилметановые красители;

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Теория цветности органических соединений

Цвет красителей является следствием их взаимодействия со светом, в результате которого происходит поглощение части световых лучей определенной длины волны. Поэтому предметом теории цветности красителей является изучение процессов поглощения световых лучей в видимой и ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

1.1.1 Физические основы цветности

Световой луч – это поток фотонов, т.е. отдельных порций (квантов) электромагнитной энергии E (кДж), величина которой выражается уравнением Планка:

$$E = h \cdot \nu \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-37}$ кДж·с;

ν – частота электромагнитных колебаний, с^{-1} .

Частота колебаний связана с длиной волны и скоростью света:

$$\nu = c / \lambda \quad (1.2)$$

где λ – длина волны в нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$);

c – скорость света, равная в вакууме $3 \cdot 10^8 \text{ м/с} = 3 \cdot 10^{17} \text{ нм/с}$.

Глаз человека способен воспринимать лишь лучи с длиной волны от 400 до 760 нм, являющиеся видимой областью спектра. Они обладают энергией от $2,5 \cdot 10^{-22}$ до $5 \cdot 10^{-22}$ кДж. Свет с длиной волны менее 400 нм называют ультрафиолетовым, а с длиной волны более 760 нм – инфракрасным. Световые лучи с длиной волны менее 400 и более 760 нм не воспринимаются глазом человека. При действии на зрительный аппарат смеси световых лучей с длинами волн от 400 до 760 нм возникает ощущение белого света. Раздельное действие световых лучей в узких интервалах длин волн производит ощущение окрашенного света, характер которого зависит от длин волн лучей. Ниже приведены границы 6 интервалов длин волн монохроматических световых лучей (так называемые спектральные цвета) и

вызываемые этими лучами цветовые ощущения (дополнительные цвета), которые возникают в зрительном аппарате человека, если из белого луча вычитается (поглощается) какой-либо из спектральных цветов (таблица 1) [14].

Таблица 1. – Интервалы длин волн монохроматических световых лучей

Длина волн, нм	Спектральный цвет (поглощенное излучение)	Дополнительный цвет (цвет тела)
400-435	Фиолетовый	Зелено-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синевато-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Зеленовато - желтый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синевато-зеленый
730-760	Пурпурный	Зеленый

Если, например, тело избирательно поглощает лучи с длиной волны 580-595 нм, которые при действии на глаз человека вызвали ощущение спектрального желтого цвета, то воздействие оставшихся лучей видимой части спектра с длинами волн от 400 до 580 нм и от 595 до 760 нм вызывают ощущение дополнительного синего цвета. Значит, дополнительный цвет является смешанным цветом, который образовался смешением всех непоглощенных цветовых лучей. Следовательно, причиной окраски (цвета) любого тела (в том числе и красителя) является избирательное поглощение им световых лучей с определенными длинами волны из общего светового потока в видимой области электромагнитного спектра. Таким образом, при взаимодействии белого (солнечного) света с различными телами могут происходить следующие явления [15].

1. Все лучи видимой области полностью отражаются непрозрачной поверхностью или полностью проходят сквозь прозрачное тело. В этом случае непрозрачное тело нам кажется белым, а прозрачное – бесцветным.

2. Белый цвет полностью поглощается телом; тело кажется черным.
3. Все лучи видимой части спектра частично поглощаются телом, а частично отражаются им; тело имеет серый цвет.
4. Тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой части спектра, остальные лучи отражаются или проходят сквозь тело. В таком случае тело представляется окрашенным и имеет цвет, дополнительный к поглощенному.

1.1.2 Поляризующие заместители

Молекулы органических соединений могут содержать различные заместители. Все заместители делятся на две группы: электродонорные (ЭД) и электроакцепторные (ЭА). Заместители, имеющие неподеленные пары электронов, оказывают на молекулу с сопряженными двойными связями поляризующее действие, вызывая постоянное, не зависящее от действия света, смещение π -электронов. ЭД-заместители способны отталкивать электроны. К ним относятся группы $-\ddot{\text{O}}:\text{H}$, $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{O}}\text{R}$, $-\ddot{\text{S}}$ и некоторые другие. Эти заместители, имеющие неподеленные пары электронов, оказывают на молекулу с сопряженными двойными связями поляризующее действие, вызывая постоянное, не зависящее от действия света, смещение π -электронов. ЭА-заместителями называют такие заместители, которые способны притягивать к себе электроны. Они содержат двойную связь, и их влияние на углубление окраски особенно сильно сказывается в том случае, если они связаны с сопряженной системой двойных связей. К ним относятся группы NO_2 , $-\text{N}=\text{O}$, $=\text{C}=\text{O}$.

Второе положение теории цветности.

Введение в молекулу органического соединения с сопряженными двойными связями поляризующих ЭД- и ЭА- заместителей облегчает смещение электронов в сопряженной системе и приводит к углублению цвета соединения (т.е. к сдвигу поглощения в сторону более длинных волн) и увеличению интенсивности окраски [16].

1.1.3 Хромофоры и ауксохромы

Насыщенные молекулы обычно не поглощают света, исключая дальнего ультрафиолетового. Действие введенного хромофора сдвигает поглощение в области меньших частот. Все окрашенные органические соединения имеют ненасыщенный характер, и хромофор можно охарактеризовать как группу, содержащую одну или несколько кратных связей. Отдельная хромофорная группа, например виниленовая (—CH=CH—), поглощает в ультрафиолетовой части спектра, и для того, чтобы вызвать видимую окраску соединения, необходимо два или более сопряженных хромофора. Ненасыщенность в молекулах красителя обычно ассоциируется с атомами кислорода и азота, которые связывают отдельные звенья молекулы в единую сопряженную цепь. Поэтому в молекуле красителя хромофорная система или системы являются более важными, чем одиночные хромофоры. При увеличении числа хромофоров и замене слабых хромофоров более сильными, как это будет показано далее, происходит углубление цвета [17].

Дать определение ауксохромов значительно сложнее, чем хромофоров, и в вопросе о природе и роли ауксохромов была некоторая путаница. Витт употреблял этот термин для таких групп, как amino- и гидроксильная группа, которые являются «слабо солеобразующими», обуславливают красящие свойства окрашенных соединений и усиливают действие хромофора. Эти два эффекта различны и самостоятельны и их необходимо рассматривать отдельно. Одна из функций ауксохромов — способность образовывать соли. После того, как отказались от методов, при которых нерастворимый краситель наносился на текстильный материал в виде пигмента, содержащего смоляную связку, крашение текстильного волокна стали проводить в водных растворах. Поэтому молекула красителя должна содержать группу, обеспечивающую его растворимость в воде (в нейтральной, кислой или щелочной среде), непосредственно или после предварительной химической обработки, например восстановления гидросульфитом и щелочью или сернистым натрием. Красители поэтому содержат солеобразующие группы

или группы, которые могут быть превращены в солеобразующие перед крашением. В числе ауксохромов, указывавшихся Виттом, были сульфогруппа, карбоксил, четвертичные аммониевые группы и т. д., роль которых состоит в том, чтобы окрашенное соединение можно было использовать в качестве красителя; влияние этих групп на окраску молекул могло быть разнообразным [18].

Вспомогательные группы, не являющиеся солеобразующими и поэтому не относящиеся к категории ауксохромов, могут вводиться в молекулы красителей с целью увеличения сродства к текстильному волокну, или «субстантивности». В этом смысле такие группы могли бы быть включены в число ауксохромов. Примером их является амидная (—CO—NH—)-группа.

С точки зрения цветности органических соединений ауксохром лучше всего определить как замещающий атом или группу, которая повышает интенсивность (ϵ) поглощения света, вызываемого хромофором. Ауксохром может также и сдвигать главную полосу поглощения ($\lambda_{\text{макс.}}$) в длинноволновую область так же, как и второй хромофор, сопряженный с первым, может повышать интенсивность и сдвигать полосу в длинноволновую область. Поэтому имеются совершенно одинаковые доводы как в пользу того, чтобы связывать хромофоры с батохромным эффектом, а ауксохромы — с гиперхромным эффектом, так и наоборот — связывать хромофоры с гиперхромным, а ауксохромы с батохромным эффектом.

Введенный ауксохром может повысить интенсивность поглощения только определенных хромофоров и только в том случае, когда он находится в подходящем положении к ним; тот же заместитель может понизить поглощение других хромофоров. Поэтому термин «ауксохромный эффект» является более выразительным, чем «ауксохром», поскольку атом или группа могут функционировать как «ауксохром» только в определенных условиях. Из этого следует, что эффект ауксохромов и хромофоров должен быть согласованным, и Брукер поэтому предложил общий термин

ауксохромофорная система для точного определения сочетаний ауксохромов и хромофоров [19].

Разница между ауксохромом и хромофором в поглощении света скорее количественная, чем качественная, так как ауксохромы, за исключением алкильных групп и атомов хлора, имеющих особенности, которые будут обсуждаться отдельно, вызывают сильное поглощение в ультрафиолетовой области.

Способность алкильных заместителей в хромофорных системах усиливать поглощение, согласуется с их *o*- и *n*-ориентацией при замещении в бензольном кольце. Метальная группа в бензольном кольце увеличивает электронную плотность в *o*- и *n*-положениях. По мере роста объема алкильных групп от метила к этилу и т. д. батохромный эффект становится меньше [20].

В трифенилметановых красителях роль хромофора играет образующееся хиноидное кольцо, роль ауксохромов — аминогруппы или окси-группы.

При действии щелочи на такой краситель хиноидная структура превращается обратно в бензоидную и окраска красителя исчезает.

Например, малахитовый зеленый: первой стадией получения этого красителя является взаимодействие бензальдегида с двумя молекулами диметиланилина в присутствии концентрированной серной кислоты:

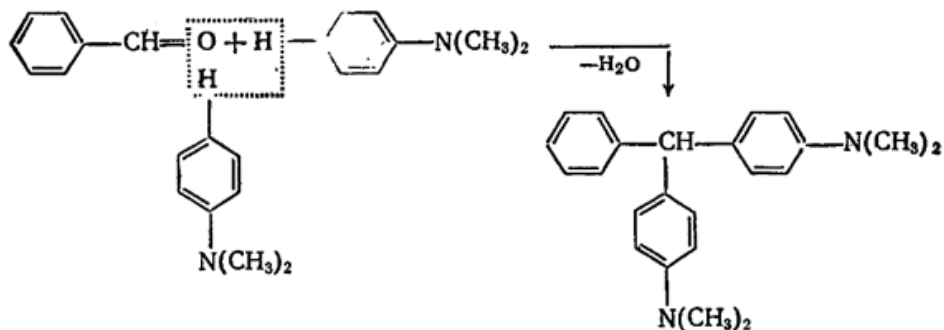


Рисунок 1.1 – Первая стадия получения малахитового зеленого

Как видно из структурной формулы полученного соединения, в нем нет хромофора. Поэтому это соединение не окрашено. Соединения такого типа носят название лейкооснований красителя. Они обладают основными свойствами [20].

Полученное лейкооснование красителя окисляют перекисью свинца в кислой среде. При этом оно превращается в псевдооснование, или иначе, карбинольное основание:

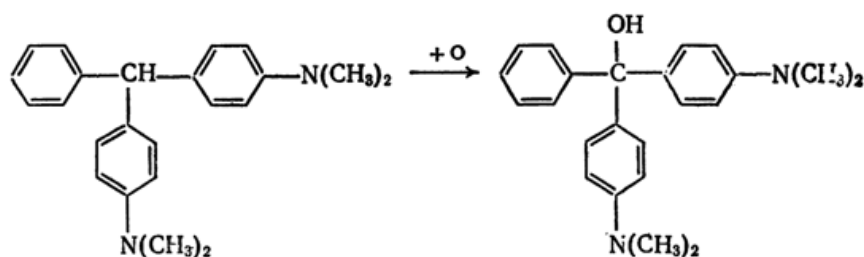


Рисунок 1.2 – Карбонильное соединение в процессе получения малахитового зеленого

Это соединение, так же как и предыдущее, не окрашено, но действием кислоты может быть превращено в окрашенное соединение— краситель малахитовый зеленый:

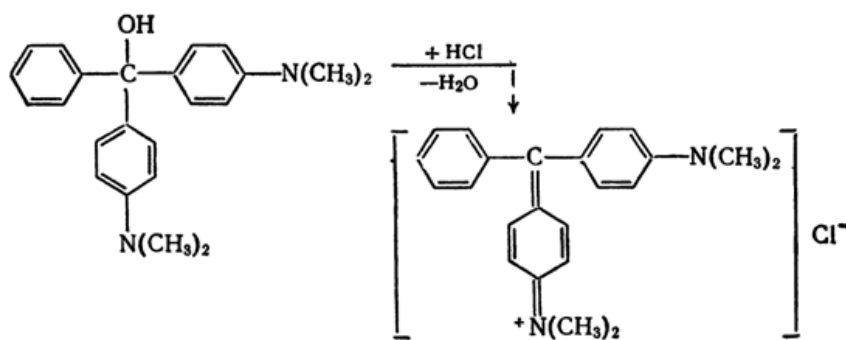


Рисунок 1.3 – Малахитовый зеленый

1.1.3 Классификация и номенклатура красителей

Число марок синтетических красителей, выпускаемых промышленностью, исчисляется сотнями. Такое многообразие красителей вызвало необходимость создания их классификации. Существуют две системы классификации красителей: химическая и техническая. Химическая классификация объединяет красители в отдельные классы по сходству

строения молекул, методам получения и химическим свойствам. Сюда относятся, например, такие классы: нитрокрасители, содержащие электроакцепторный заместитель нитрогруппу $-\text{NO}_2$, нитрозокрасители, содержащие электроноакцепторный заместитель нитрогруппу $-\text{NO}$, азокрасители, содержащие азогруппу $-\text{N}=\text{N}-$, антрахиноновые – производные антрахинона, индигоидные (индиго и его производные), азометиновые, характеризующиеся наличием азометиновой группы $>\text{C}=\text{N}-$ и другие. Химическая классификация удобна при изучении химии и технологии получения красителей [18].

1.2 Красители трифенилметанового ряда

Трифенилметановые красители являются главной подгруппой основных красителей. Многие из них сохраняют свое значение и в наше время, несмотря на появление новых более совершенных красителей других классов. Малахитовый зеленый (CI 42000, Основной зеленый 4) (2) производят конденсацией двух молекул диметиланилина с одной молекулой бензальдегида. При этом получается лейкооснование 1, которое окисляют в краситель с помощью окислительных агентов с высоким электрохимическим потенциалом, например двуокисью свинца [21]:

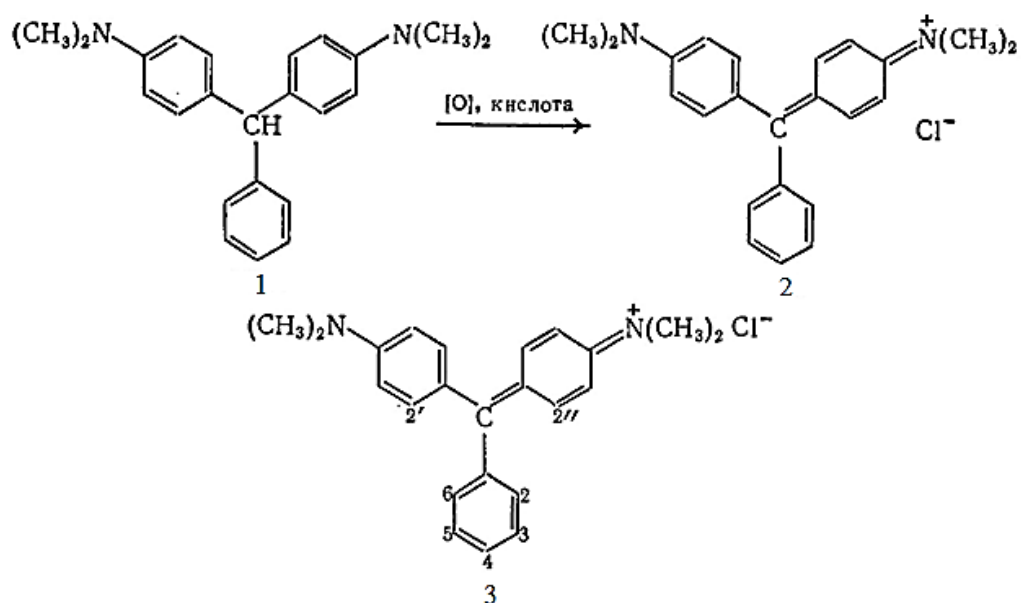


Рисунок 1.4 – Структурные формулы: 1 – дметиламинотрифенилметан, 2,3 – малахитовый зеленый

Выход Малахитового зеленого зависит от скорости добавления окислителя к 4'',4''-диметиламинотрифенилметану (1). Быстрое прибавление приводит к почти количественному выходу красителя 2, а при медленном выход падает до 35% [21]; это объясняется образованием гидратированной формы, которая легко поддается окислительному разрушению.

Фторзамещенные Малахитового зеленого, у которых фтор находится в положениях 2,3, 2,4, 2,5 и 2,6, получают конденсацией соответствующих фторзамещенных бензальдегидов с более чем двойным мольным количеством диметиланилина в присутствии хлористого цинка. После конденсации следует окисление и обработка кислотой. Таким образом, можно получить и 2',2''- дифторпроизводное красителя реакцией между двумя молекулами 3-фтордиметиланилина с одной молекулой бензальдегида в присутствии хлористого цинка. Производные, содержащие фтор в незамещенном кольце, дают синие или синевато-зеленые окраски с довольно высокой светопрочностью, но 2',2''- дифторпроизводное имеет желтоватый оттенок и неустойчиво к свету. Введение в ортоположение к центральному углеродному атому трифенилметановых красителей других заместителей, например хлора, нитро- и аминогрупп, также приводит к снижению светопрочности [21].

Растворимые в воде производные диаминотрифенилметана, например 5, могут быть легко получены конденсацией соответствующего диметоксикарбинола (4) с ароматической аminosульфокислотой [18]:

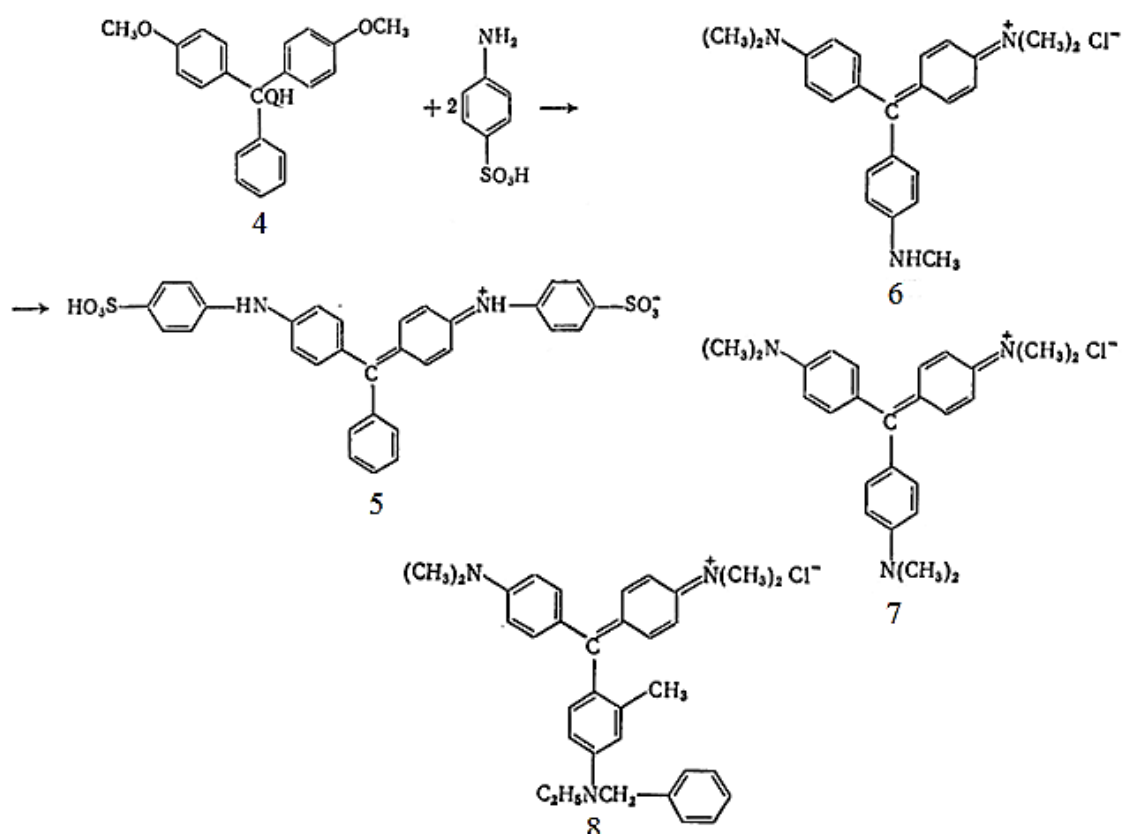


Рисунок 1.5 – Структурные формулы: 4 – дметоксикорбинол, 5 – производное диаминотрифенилметана, 6 – метиловый фиолетовый, 7 – кристаллический фиолетовый;

Применение основных красителей для крашения полиакрилонитрильных волокон привело к появлению новых методов их получения. Метиловый фиолетовый (CI42535, Основной фиолетовый 1) (6), который обычно получают окислением диметиланилина воздухом в присутствии сульфата меди в качестве катализатора и разбавителей — фенола и соли, можно приготовить в более чистом виде и с хорошим выходом при проведении окисления диметиланилина в присутствии эмульгаторов [20]. Например алкилнафталинсульфоната натрия (алканол 13), октилового спирта, дибутилфталата или додецилтриметиламмонийхлорида (ониксан S, арганад 12).

Кристаллический фиолетовый (CI 42555, Основной фиолетовый 3) (7) образуется также при реакции паров диметиланилина с хлористым алюминием в вакууме [16]. Конденсацией гидрола Михлера с N-этил-N-

бензил-*m*-толуидином в присутствии серной кислоты и окислением двуокисью свинца получают трифенилметановый краситель 8, дающий яркое синие окраски неотбеленной обработанной сульфитом целлюлозы, древесной пульпы и этилцеллюлозы [21].

Красители для акриловых волокон получают также обработкой 4,4',4''-тригалогентрифенилкарбинола (9) аммиаком или первичными ароматическими аминами.

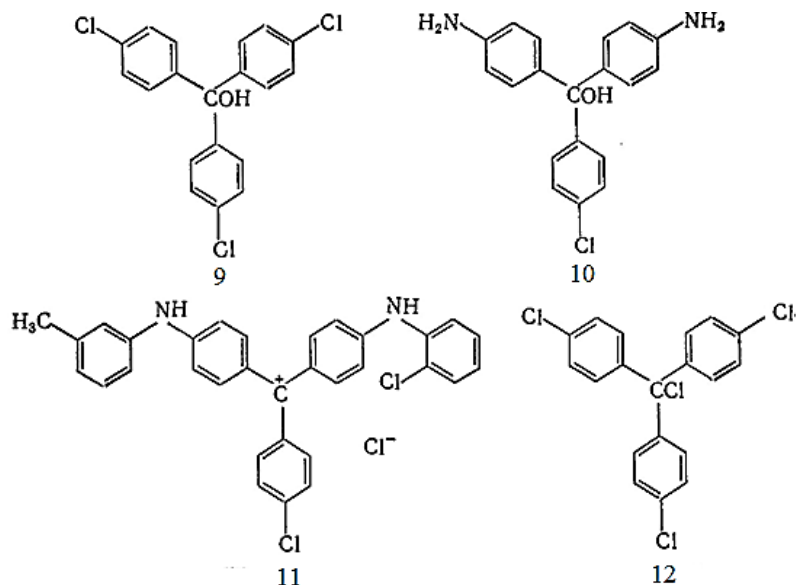


Рисунок 1.6 – Структурные формулы: 9 – карбинол, 10 – диаминокарбинол, 11 – несимметричный краситель, 12 – алюминиевый комплекс;

Карбинол 9 образуется из *p*-хлорбензотрихлорида и хлорбензола в присутствии хлористого алюминия или хлорного железа при 80—100 °С. Нагреванием в автоклаве до 195—200 °С в течение 10—12 ч 182 ч. карбинола с 2 ч. порошка металлической меди, 10 ч. сульфата меди и 600 ч. 25%-ного аммиака получают диаминокарбинол 10 в виде слегка окрашенного порошка.

При взаимодействии с кислотами диаминокарбинол дает красно-фиолетовый краситель, который окрашивает полиакрилонитрильное волокно в цвет бордо из разбавленной уксуснокислой ванны при кипячении. Аналогичным образом из карбинола 9 и анилина получают трифенилрозанилин. Красители, полученные из карбинола 9, — это симметричные замещенные трифенилметана. И симметричные и

несимметричные хлориды 4-галоген-4'4''-диариламинотрифенилметана, например 11, можно получить из комплекса 4,4',4''-тригалогентрифенилметилхлорида (12) с хлористым алюминием, который, в отличие от карбинола 9, способен реагировать с ариламинами последовательно в несколько стадий [21]. Например, при взаимодействии алюминиевого комплекса 12 с одной молекулой *m*-толуидина при 95—110 °С в инертном органическом растворителе получается комплексная соль 4,4'-дигалоген-4''-(3''-метилфениламино) трифенилметана, которая реагирует с избытком второго ариламина (например, *o*-хлоранилина). После обработки разбавленной кислотой получается несимметричный краситель 11. Яркий зеленовато-голубой краситель 13 для модифицированного акрилового волокна был синтезирован нагреванием *o*-хлорбензальдегида с двумя молекулами *N*-метил-*N*-(2-цианоэтил) анилина в изопропиловом спирте в присутствии серной кислоты или *n*-толуолсульфокислоты и мочевины и окислением образовавшегося лейкопроизводного двуокисью свинца. Этот краситель дает устойчивые к изменению pH окраски. Из бензальдегида и *N*-этил-*N*-(2-цианоэтил)-*m*-толуидина получают аналогичный краситель (14), окрашивающий полиакрилонитрил в желтовато-зеленый цвет [21].

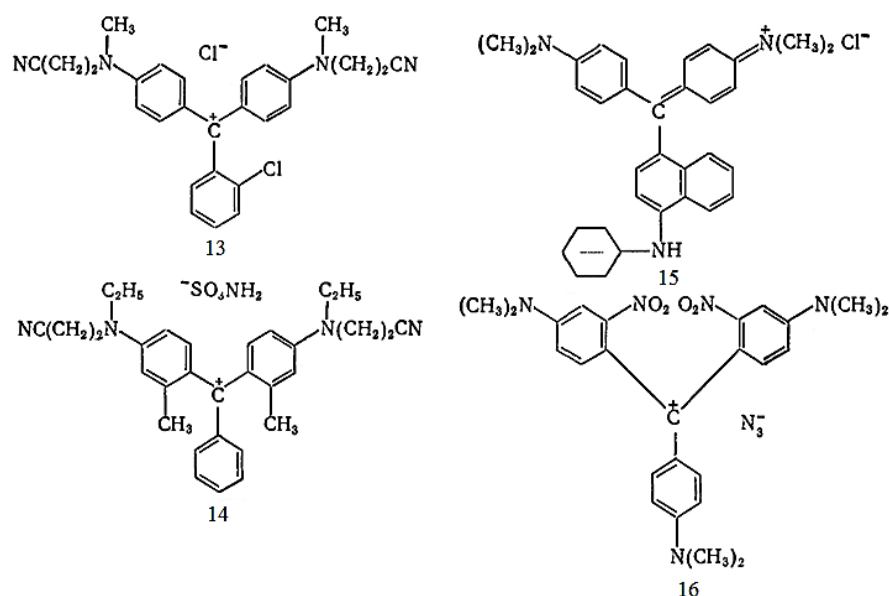


Рисунок 1. 7 – Структурные формулы: 13 – зеленовато-голубой краситель, 15 – синий спирторастворимый краситель, 16 – динитропроизводное кристаллического фиалетового;

Многие новые трифенилметановые красители нашли применение в фотографии, изготовлении копировальных материалов и в флексографической печати. Синие спирторастворимые красители, например 15, употребляют в производстве копировальной бумаги и для офсетной печати, а также для окрашивания нитро- целлюлозных лаков, восков и пластика. Этот краситель получают конденсацией кетона Михлера с N-циклогексил-1-нафтиламином в присутствии хлорокиси фосфора. Циклогексильное кольцо можно заменить алифатическими группами. Эти красновато-синие красители лучше растворимы, чем Виктория синий В (CI 44045, Основной синий 26) и не выпадают в осадок из спиртовых растворов даже при продолжительном стоянии [18].

Если нанести на бумагу раствор азида динитропроизводного Кристаллического фиолетового (16), то при проявлении его ацетоном, содержащим 25% воды, или каолином получают интенсивно окрашенные рисунки [21].

Нейтральные или слегка щелочные растворы трис-4-[бис(4-Диметиламинофенил)метиламино]фенилметана (17) бесцветны. Но если такой раствор добавить в покрытие для копировальных материалов или лент для пишущих машинок и применять их вместе с пропитанными кислотой листами, то немедленно появляется темно-синее окрашивание. В присутствии окислителя получается красноватый оттенок, который с синим дает фиолетовый цвет, и таким образом можно получать копии и синего и фиолетового цвета. Соединение 17 получают конденсацией 3 ч. гидрола Михлера с 1 ч. трис(*n*-аминофенил) метана, полученного восстановлением Парарозанилина [20].

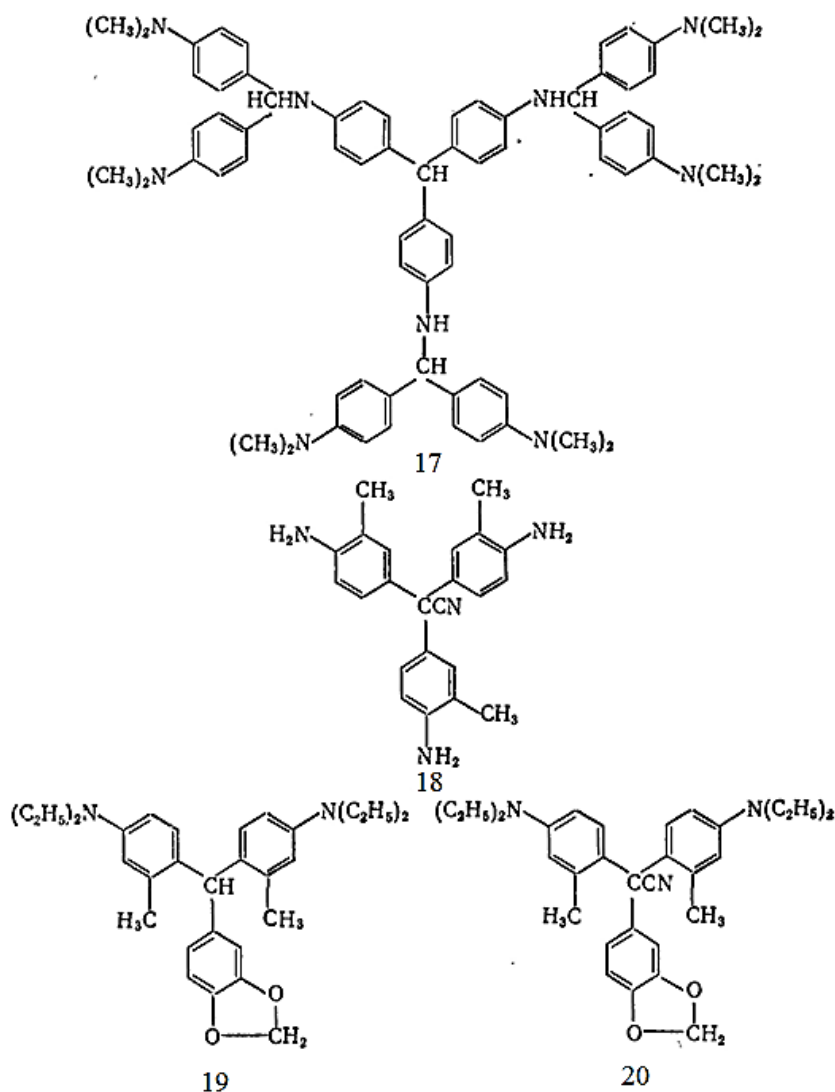


Рисунок 1.8 – Структурные формулы: 17 – трис-4-[бис(4-Ди-метиламинофенил)метиламино]фенилметан, 18 – маджента новый, 19 – производное трифенилметана серого цвета, 20 – производное трфенлметана черного цвета;

Цианистые производные красителей типа Маджента новый (CI 42520, Основной фиолетовый 2) (18) представляют собой бесцветные светочувствительные продукты, которые применяют в актинометрии, фотографии и в процессе фотодублирования [21].

Соединение 18 синтезируют обработкой раствора Маджента нового (25 ч. в 350 ч. воды) раствором 95%-ного цианистого натрия (53 ч. в 25 ч. воды). Очистку проводят растворением в три-этилфосфате и разбавлением водой при 25 °С. Все операции необходимо производить без доступа УФ-света. Бесцветные светочувствительные цианзамещенные

трифенилметановые красители можно также получать нагреванием исходных красителей с избытком цианистого натрия или калия до 100°C.

Светочувствительные производные трифенилметана серого или черного цвета, например 19 и 20, которые находят применение в текстильной и полиграфической промышленности, могут быть приготовлены конденсацией пиперонала с двойным мольным количеством N,N-диэтил-*m*-толуидина в присутствии кислотного катализатора. Цианистое производное 20 получают обработкой соединения 19 цианистым натрием. Если окрасить бумагу смесью соединения 19, димера 2-(2-хлорфенил)-4,5-дифенилимидазолина в растворе метилового спирта и диметилформаида, высушить в инфракрасном свете и подвергнуть облучению светом с длиной волны 253,7—420 нм, то на облученном участке появляется рисунок серого или черного цвета. Аналогичные результаты получаются при применении цианистого производного 20.

Производные трифенилметана, содержащие гетероциклические системы, например 21, который можно получить из фурфурола и N,N-диэтил-*m*-толуидина, применяют в фотографических процессах.

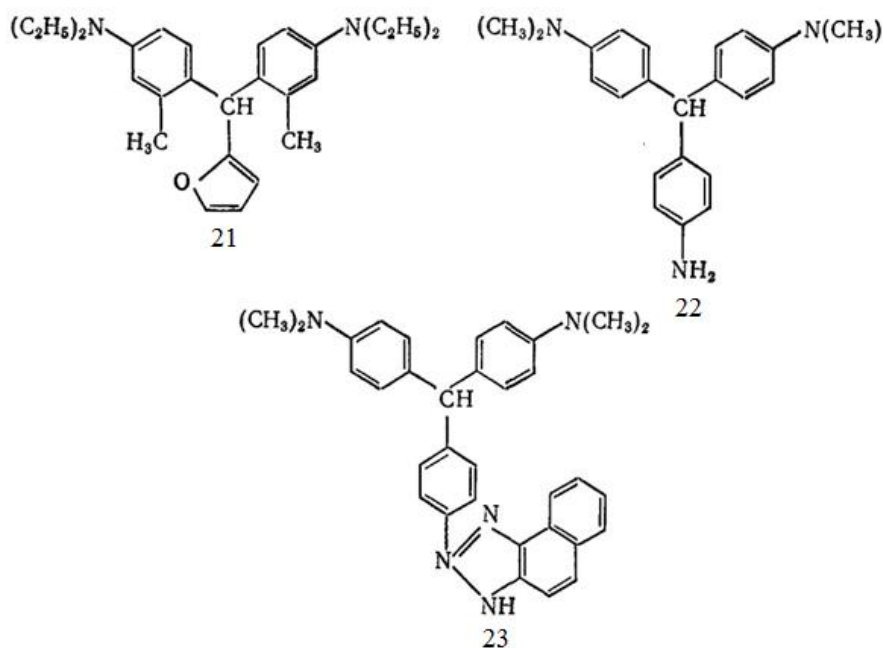


Рисунок 1.9 – Структурные формулы: 21 – производное трифенилметана с гетероциклической системой, 23 – соль красителя 23;

Краситель получают окислением соответствующего лейкосоединения, например из 21 образуется темно-зеленый краситель [21].

Производные трифенилметана, содержащие нафтотриазольные группы, готовят диазотированием трифенилметанового соединения, содержащего свободную аминогруппу, сочетанием с 2-нафтиламином, окислением в триазол ацетатом меди в пиридине и дальнейшим окислением двуокисью свинца в карбинол, который с кислотами дает соль красителя. Таким образом, из соединения (22) получают соль красителя (23), т. пл. 212—215°C [20].

Ферроценовый аналог Малахитового зеленого (24) был получен при действии *n*-диметиламинофениллития (который синтезируют из *n*-бром-*N,N*-диметиланилина) на метилферроценоат в эфирном растворе.

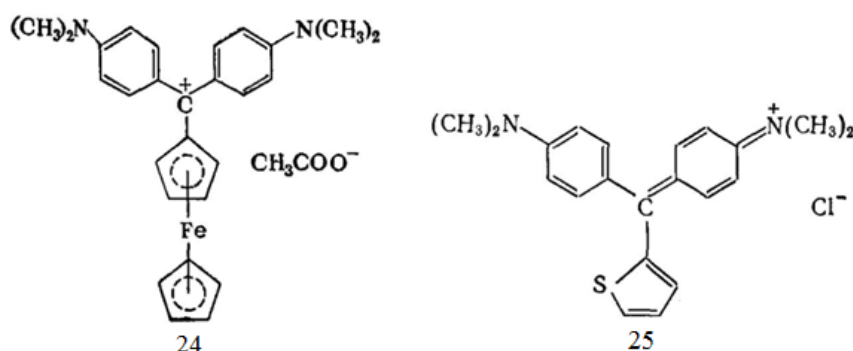


Рисунок 1.10 – Структурные формулы: 24 – ферроценовый аналог малахитового зеленого, 25 – тиофеновый аналог малахитового зеленого;

Основание красителя, т. пл. 155—156°C, с уксусной кислотой дает соль XLVI, которая быстро обесцвечивается (полупериод около 10 мин). Добавление к уксусной кислоте 10% этилового спирта заметно стабилизирует краситель.

Замена фенильной группы в Малахитовом зеленом (22) ферроценильной приводит к заметному батохромному сдвигу второй полосы поглощения. Тот же эффект дает и введение сильной электронодонорной метоксигруппы в свободное параположение в Малахитовом зеленом [21]. Ниже приведены максимумы поглощения Малахитового зеленого и его производных:

Таблица 1.2 – Максимумы поглощения малахитового зеленого и его производных

	$\lambda_{1,\text{нм}}$	$\varepsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{2,\text{нм}}$	$\varepsilon_2 \cdot 10^{-4}$
Малахитовый зеленый	621	10,4	427	2,0
<i>n</i> -Метоксипроизводное Малахитового зеленого	608	10,6	465	3,4
Ферроценовое производное	607	5,2	457,5	1.8

Тиофеновый аналог (Номер) синтезирован конденсацией 2-тенилового альдегида и диметиланилина в присутствии хлористого цинка и окислением полученного лейкооснования в краситель 25.

Алкил- или галогензамещенные 2-тениловые альдегиды дают соответствующие триарилметановые красители. Замена в Малахитовом зеленом (2) фенильной группы 2-тиенильной вызывает заметный батохромный сдвиг второй полосы (у-полосы) спектра поглощения. Основная полоса поглощения Малахитового зеленого (х-полоса) обусловлена осцилляцией электронного облака в молекуле между двумя ауксохромными группами. Вторая полоса (у-полоса) соответствует осцилляции внутри фенильной группы, а третья полоса (х'-полоса) связана с вторичной осцилляцией более широкой амплитуды. Ниже приведены максимумы полос поглощения Малахитового зеленого и его тиофенового производного в уксусной кислоте:

Таблица – 1.3 максимумы полос поглощения Малахитового зеленого и его тиофенового производного в уксусной кислоте

	$\lambda_{x,\text{нм}}$	$\varepsilon_x \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{y,\text{нм}}$	$\varepsilon_y \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{x',\text{нм}}$	$\varepsilon_{x'} \cdot 10^{-4}$
Малахитовый зеленый	620	9,58	428	1,88	320	1,76
Тиофеновое производное малахитового зеленого	629	8,60	469	2,85	312	1,46

Батохромный эффект от введения 2-тиенильной группы вместо фенильной в Малахитовый зеленый, по-видимому, объясняется более

высокой электродонорной способностью тиофенового кольца по сравнению с бензольным. Тиофеновое кольцо отдает электроны центральному углеродному атому, повышая основность атомов азота, и в результате происходит понижение частоты поглощения. Электродонорную способность тиофенового кольца можно изобразить с помощью резонансных структур 26а-26в. Аналоги Малахитового зеленого 27-29, содержащие 3-тиофеновое, 2-тионафтенное, 3-тионафтенное кольца, можно получить из соответствующих альдегидов [21].

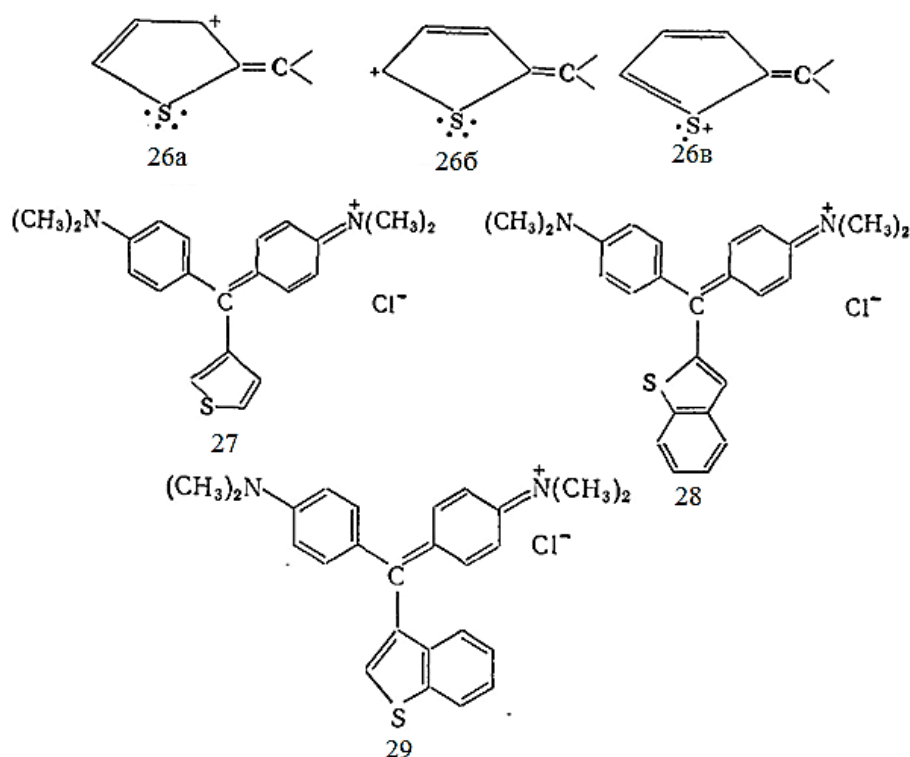


Рисунок 1.11 –26а-26в – резонансные структуры тиофенового кольца, 27-29 – аналоги малахитового зеленого;

Синтезированы также многие другие триарилметановые красители, содержащие две замещенных фенильных группы и одну гетероциклическую — производные пиридина, хинолина, 2-метилин-дола, карбазола, бензотиазола, бензоселеназола, фенотиазина, феноксазина, феноселеназина и сульфонилдифениламинов [20]. Некоторые из этих красителей применяют для приготовления светофильтров и противоореольных слоев для фотоматериалов. Конденсацией карбазола и диметил карбазола с кетоном Михлера получены фиолетовые красители (30, R = Н или CH₃), пригодные

для крашения шелка и хлопка [21] Прочно-голубой для шерсти FBL (CI 44510, Кислотный голубой 123), (включенный в Colour Index, 2-е издание, является производным индола; Хромоксан коричневый 5R (CI 44525, Протравной коричневый 26) (31) — производное пиразолона. Его получают конденсацией формальдегида с 2,3-крезотиновой кислотой и совместным окислением полученного продукта и 3-метил-1-фенил-5-пиразолона азотистой кислотой [18]. Эти красители из-за высокой стоимости не нашли широкого применения.

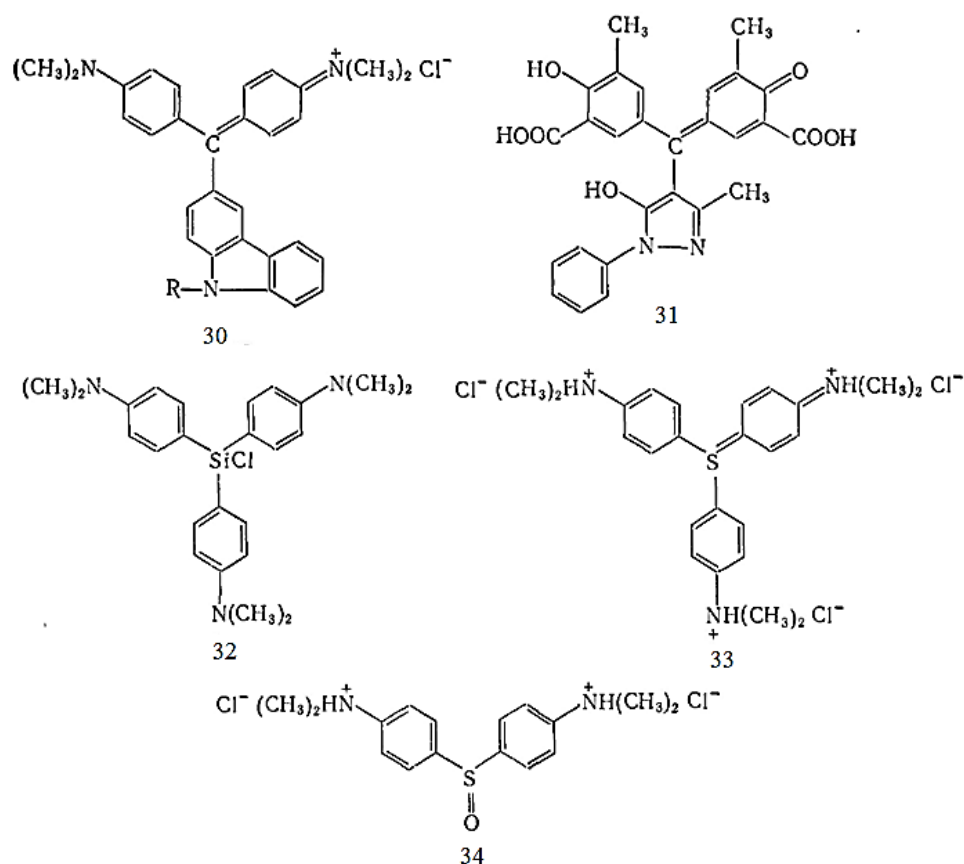


Рисунок 1.12 – 30 – фиолетовый краситель, 31 – производное пиразолона, 32 – аналог кристаллического фиолетового, 34 – сульфоксид трифенилметана;

Кремневый аналог Кристаллического фиолетового 32, т. пл. 230—232°C, был получен взаимодействием *n*-диметиламинофениллития с точно рассчитанным количеством хлорида кремния [21]. Соединение 32 пытались перевести в ионизированное состояние, растворяя в жидкой двуокиси серы и в органических растворителях, но катион R_3Si^+ получить не удалось. Ультрафиолетовый и инфракрасный спектры соединения 32 свидетельствуют

о том, что оно не имеет ионного характера и поэтому резко отличается от Кристаллического фиолетового.

Аналог Кристаллического фиолетового 33, содержащий в качестве центрального атома не углерод, а серу, представляет собой синий краситель и структура его подобна структуре трифенилметановых красителей. Он был получен взаимодействием сульфоксида 34 с диметиланилином в присутствии хлорокиси фосфора [18].

Краситель 33 окрашивает хлопок по танниновой протраве и шелк в чистые синие тона, но светопрочность окрасок хлопка невысока. При действии щелочи образуется основание, которое снова можно перевести в краситель действием кислот. Обработкой замещенных фенолов тионилхлоридом и хлористым алюминием получают другие трисульфонийхлориды, например 35 [21]. Сульфонийхлориды образуют с кислотными красителями нерастворимые соли.

Аналог Кристаллического фиолетового, содержащий вместо диметиламиногрупп метилмеркаптогруппы, получают взаимодействием двух молекул тиаанизилмагнийбромидов с одной молекулой эфира *n*-диметиламинобензойной кислоты и обработкой полученного продукта разбавленной серной кислотой. По цвету и другим свойствам этот краситель 36 напоминает Кристаллический фиолетовый. Он очень устойчив к гидролизу. Карбинолы 37 и 38 образуют с сильными кислотами окрашенные соли, которые, однако, легко гидролизуются. Поэтому можно сделать вывод, что замена метилмеркаптогруппы в 38 диметиламиногруппой приводит к стабилизации соли, благодаря увеличению мезомерного эффекта.

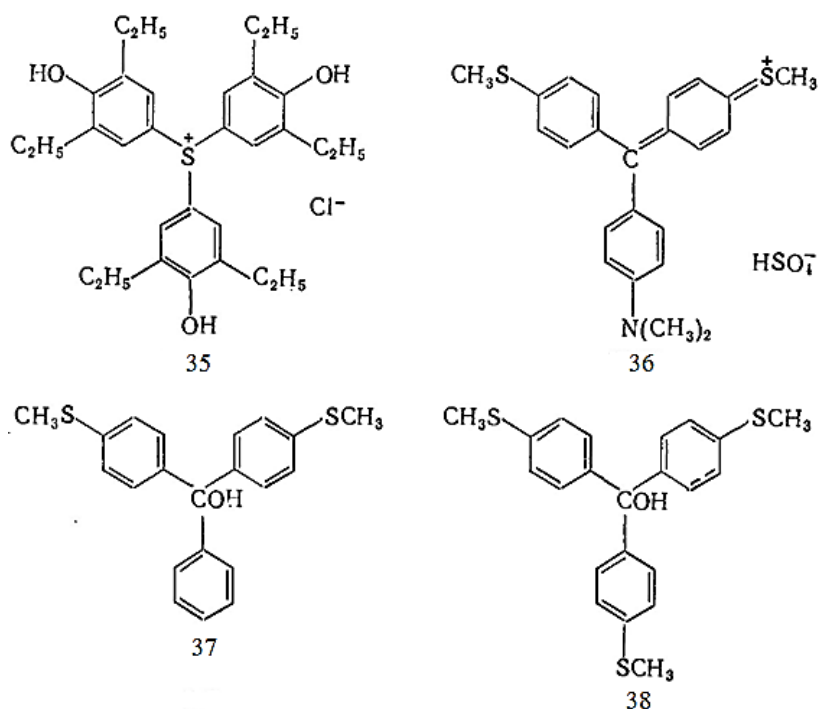


Рисунок 1.13 – 35 – трисульфонийхлорид, 36 – аналог кристаллическому фиолетовому, 37, 38 – карбинолы.

1.2.1 Структура трифенилметановых красителей

Все красители этого ряда являются производными углеводорода — трифенилметана и третичного спирта — трифенилкарбинола, которые являются бесцветными соединениями. Для превращения их в красители необходимо наличие одной или нескольких первичных, вторичных или третичных аминогрупп или оксигрупп, находящихся в пара-положении к центральному атому углерода. Если бесцветный *n*-аминотрифенилкарбинол (1) обработать соляной кислотой, то выделяется молекула воды, происходит образование соли и получается оранжево-красный краситель (2). При введении еще одной аминогруппы во второе бензольное ядро соединения II в пара-положение к центральному атому углерода образуется краситель Фиолетовый Дейбнера. Этот краситель, подобно красителю 2, не имеет практического значения. Введение же двух аминогрупп в пара-положения к центральному атому углерода в оба незамещенные бензольные ядра 2 дает Парарозанилин [22].

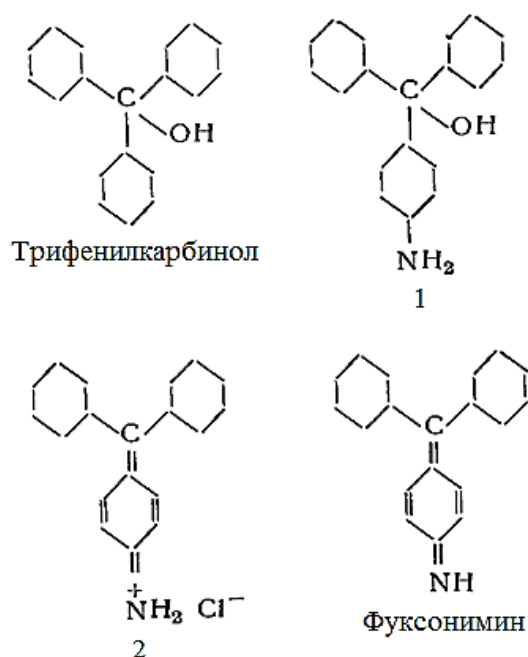


Рисунок 1.14 – 1 – *n*-аминотрифенилкарбинол, 2 – парарозанилин;

При восстановлении краситель переходит в бесцветное лейкосоединение, окисление которого (например, двуокисью свинца) приводит к карбинольному основанию. Оно образуется также при изомеризации нестойкого основания красителя, которое получается в первой стадии реакции Парарозанилина с едким кали. Карбинольное основание легко соединяется с кислотами, превращаясь в Парарозанилин [22].

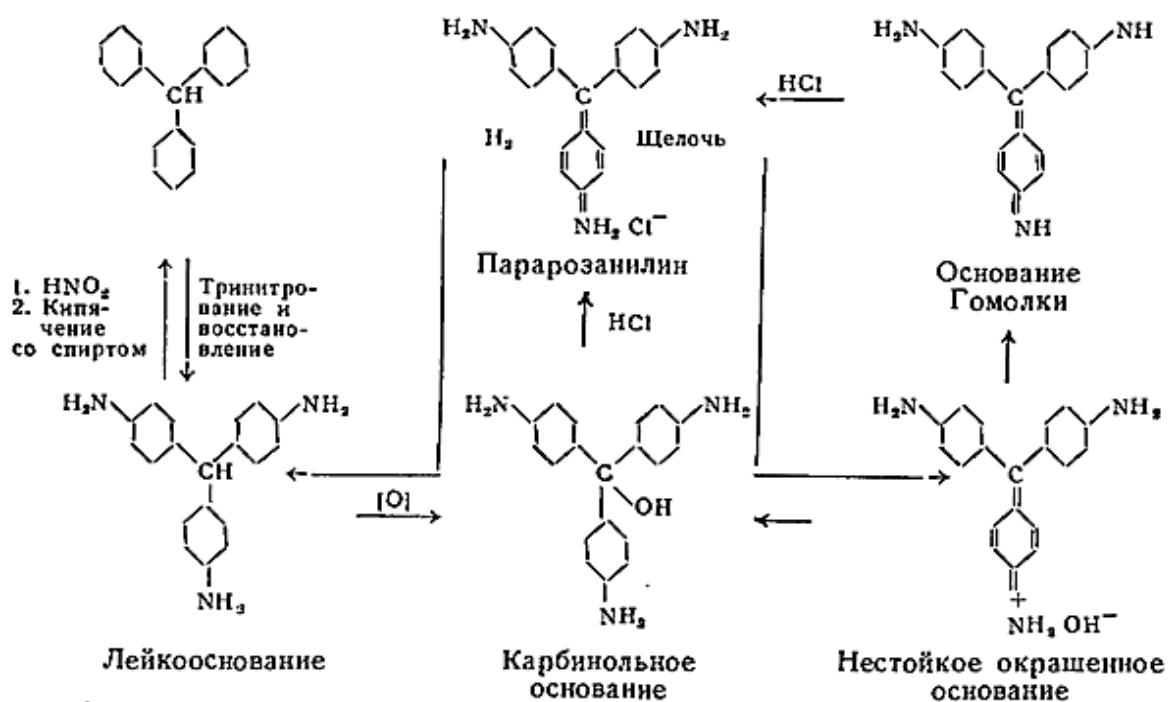


Рисунок 1.15 – Реакции Парарозанилина

Трифенилметан (т. пл. 92°) может быть синтезирован конденсацией бензола с четыреххлористым углеродом; при этом образуется комплексное соединение хлористого алюминия с трифенилметилхлоридом (хлористым тритилом— $(C_6H_5)_3CCl$), которое затем восстанавливается до углеводорода действием эфира. Как видно из рисунка 1.15, можно осуществить взаимное превращение Парарозанилина и трифенилметана.

Трифенилметановые красители являются резонансными гибридами; в большинстве входящих в них структур положительный заряд несет один из атомов азота или центральный атом углерода. Поэтому для них наиболее подходит формула 2.

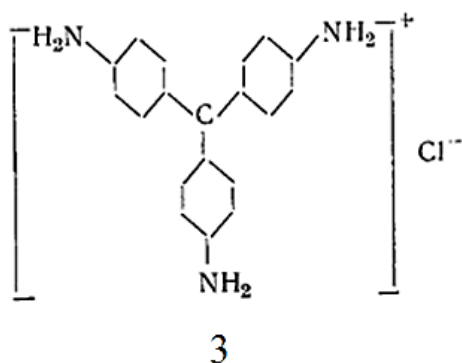


Рисунок 1.16 – формула трифенилметановых красителей

Однако удобнее писать формулы (рисунок 1.15), в которых положительный заряд приписывается одному из атомов азота.

1.2.2 Классификация и свойства трифенилметановых красителей

Трифенилметановые красители могут быть разбиты на три группы[22].:

1. Красители группы Малахитового зеленого (с двумя аминогруппами в молекуле).
2. Красители группы Розанилина (с тремя аминогруппами в молекуле).
3. Красители группы Розоловой кислоты (с тремя гидроксильными группами в молекуле).

В молекулах красителей всех трех групп амино- или оксигруппы находятся в разных бензольных кольцах, в пара-положении к центральному

атому углерода. Типичные оттенки трифенилметановых красителей — красный, фиолетовый, синий и зеленый. Они отличаются интенсивностью и яркостью. По применению трифенилметановые красители делятся на четыре класса:

- а) основные красители для крашения хлопка по танниновой протраве и для крашения шерсти и шелка из слабо кислой ванны;
- б) кислотные красители для шерсти и шелка;
- в) протравные красители для протравного крашения шерсти и для цветной печати по хлопку с протравкой солями хрома;
- г) лаки основных и кислотных красителей, например, с фосфорно-молибденово-вольфрамовой кислотой.

Основные красители обычно выпускаются в виде двойных солей с хлористым цинком, хлоргидратов или оксалатов. Не содержащие цинка красители используются для окрашивания бактериологических и гистологических препаратов и с успехом применяются в некоторых процессах крашения и печатания. Растворимость некоторых основных красителей улучшается при переводе их во фторгидраты, и сульфаматы, фосфаты или глицерофосфаты. Большинство основных красителей трифенилметанового ряда — красивые кристаллические соединения, отражающие цвет, часто дополнительный к их цвету в растворе. Цвет водных растворов изменяется под действием кислот [22].. Со щелочами они образуют бесцветные карбинолы, а при действии восстановителей — бесцветные лейкосоединения. Подобно другим основным красителям, трифенилметановые красители мало прочны к свету и щелочам, но благодаря дешевизне, большой яркости и чистоте оттенка они до сих пор широко используются и особенно ценятся в ситцепечатании. Для крашения шерсти они имеют меньшее значение, так как существуют кислотные красители, более прочные, чем основные красители, и не уступающие им в других отношениях.

Механизм выцветания трифенилметановых красителей под действием солнечного света и воздуха исследовался Ивамото. Малахитовый зеленый и Кристаллический фиолетовый превращаются в к-диметиламинобензофенон и, соответственно, в кетон Михлера. При выставлении красителей на солнечный свет без доступа воздуха красители образуют только соответствующие лейкосоединения; следовательно, в выцветании этих красителей процесс окисления играет важную роль [22].

1.3 Методы анализа трифенилметановых красителей

Исследования по изучению физико-химических свойств различных трифенилметановых красителей проводились и ранее [3-5].

Наибольший интерес, для настоящего исследования, представили работы по электрохимии и исследованию оптических свойств малахитового зеленого, бриллиантового зеленого и фуксина. Так, например, авторы [6] изучали электрохимическое поведение малахитового зеленого на стеклоуглеродном электроде и его взаимодействие с ДНК, для последующего детектирования ДНК на электроде модифицированном малахитовым зеленым, в работе [7] проводилось электрохимическое изучение малахитового зеленого с использованием железного электрода, кроме того известны работы по приготовлению полималахитовой зеленой пленки на поверхности углеродных электродов с дальнейшим применением таких электродов для определения допамина, НАДН, аскорбиновой кислоты [8], [9] *Jia-Yi Chen* с коллегами проводил совместное определение ДНК оснований с использованием нового графенового электрода электрохимически модифицированного фуксином [10].

В настоящее время, большинство исследований оптических свойств красителей трифенилметанового ряда направлены на изучение возможностей использования их в качестве вспомогательного вещества. Так например, в работе [11] авторы исследуют оптические свойства фуксина кислого и фуксина основного для анализа влияния ПАВ на скорость реакции фуксина с гидроксид ионом. Для анализа сточных вод предприятий цветной

металлургии, природных вод и т.п. рядом авторов рекомендуется экстракционно-фотометрический метод с применением красителя бриллиантового зеленого. [12] Кроме этого существует методика, спектрофотометрического измерения концентраций трифенилметановых красителей в воздухе рабочей зоны[13].

1.3.1 Качественный анализ

Для идентификации и определения структуры трифенилметановые красители относят к красителям с делокализованным зарядом. Катионный заряд в таких красителях делокализован между атомами азота двух гетероциклов, связанных сопряженной углеродной цепью, в которой одна или несколько метиновых групп могут быть заменены атомами азота.

1.3.1.1 Хроматография красителей на бумаге

К бумажной хроматографии красителей обычно применимы закономерности распределительной хроматографии[23]. Для проведения эксперимента необходимы подходящая хроматографическая бумага, система растворителей, камера для проявления хроматограмм, микропипетка и пульверизатор для опрыскивания реактивами с целью обнаружения бесцветных соединений.

Разработаны теоретические основы выбора стационарной и подвижной фаз при хроматографии красителей. Для получения точных и воспроизводимых результатов необходима определенная хроматографическая бумага. Для трифенилметановых красителей пригодна обычная хроматографическая бумага, потому что они почти всегда содержат группы COOH [23].

При хроматографическом анализе свойства анализируемого красителя сравнивают со стандартом (например, эквивалентный по CI краситель с другим торговым наименованием).

Трифенилметановые красители можно хроматографировать как в виде карбинольных оснований, так и в виде красителей (оксалаты, перхлораты, хлориды). В кислой среде происходит протонирование аминогрупп у

трифенилметановой основы молекулы, приводящее к изменению свойств, например цвета. По этой причине основные трифенилметановые красители целесообразно хроматографировать в аммиачной среде, в которой красители превращаются в карбинольные основания. Поскольку эти основания, как и сами красители, легко растворимы в спирте, в качестве стационарной фазы применяют лауриловый спирт (2—5% раствор в этаноле), а в качестве подвижной метанол— аммиак (1:1).

1.3.1.2 Ямр-спектроскопия синтетических красителей

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса имеет большое значение для установления строения синтетических красителей. Исследование красителей методом ЯМР представляет некоторые трудности, которые, хотя и не уникальны для этого класса химических веществ, все же более выражены, чем для многих других классов. Спектры ПМР красителей трифенилметанового ряда имеют соответствующие характерные черты, но несколько изменены из-за присутствия положительно заряженного гетероатома. Обычно при исследовании методом ПМР трифенилметановые красители выделяют в виде иодидов или пикратов, хотя иногда применяют метосульфаты и тетрафторбораты [23].

1.3.1.3 Масс-спектрометрия

Существует два общих подхода к применению масс-спектрометрии для идентификации неизвестного органического вещества. В первом подходе масс-спектр рассматривается как «отпечаток пальца», образ, а идентификация осуществляется методами распознавания образов или сравнением с картотекой или атласом масс-спектров. В другом подходе масс-спектр пытаются проанализировать с тем, чтобы из отношений масс ионов к их зарядам вывести тип соединения, могущего дать такой спектр.

Метод «отпечатков пальцев» имеет несколько недостатков. Наиболее серьезный состоит в том, что при отсутствии в каталоге стандартов спектра исследуемого вещества он не срабатывает. В ограниченном числе случаев можно найти частичные совпадения для весьма близких веществ, что может

способствовать идентификации неизвестного соединения. Однако в масс-спектрометрии подобные ситуации гораздо менее вероятны, чем в таких методах, как ИК-спектроскопия [23].

В масс-спектрах трифенилметановых красителей, по-видимому, никогда не наблюдается ион, по составу отвечающий исходному катиону, а всегда только продукты пиролиза катиона. Во многих случаях может происходить просто отщепление метильной группы, если она была связана с четвертичным атомом азота. Иногда расщепление может быть более сложным. В некоторых случаях отщепляется только протон.

1.3.2 Количественный анализ

Количественные методы анализа красителей имеют как научное, так и практическое значение. Количественный анализ самих красителей, их растворов или дисперсий, а также окрашенных волокон полезен для оценки новых красителей, разработки процессов крашения, исследований прочности красителей или механизмов крашения.

В производстве красителей анализы необходимы для обеспечения желательной концентрации красителя в товарном продукте. При крашении количественный анализ также важен для контроля качества продукции, особенно в автоматизированных процессах.

Красители в твердых образцах и в растворах обычно определяют спектрофотометрическими методами, хотя другие физические методы, элементный и функциональный групповой анализ полезны и иногда необходимы, например, в случае активных красителей, для дополнения спектральных данных.

Содержание красителя на окрашенном волокне обычно определяют спектрофотометрически, используя отраженный или проходящий свет. Предложено определять красители также методом рентгеновской флуоресценции [21].

Количественные методы анализа красителей применялись при изучении миграции красителя в аппретуры и покрытия [23].

Количественному анализу красителей и окрашенных волокон посвящены обзоры [6-12].

1.3.2.1 Спектрофотометрическое измерение концентраций трифенилметановых красителей

В настоящее время, для определения концентрации красителей трифенилметанового ряда в воздухе рабочей зоны существует методика спектрофотометрического измерения [13].

Методика основана на измерении оптической плотности растворов красителей в воде при оптической плотности, соответствующей полосам поглощения определенного красителя. Нижний предел измерения концентрации - 10 мкг/мл в фотометрируемом растворе для всех красителей.

Диапазон измеряемых концентраций - от 2,5 до 24 мг/м³.

Суммарная погрешность измерения не превышает ± 16 %.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Аппаратура, химическая посуда, электрохимические ячейки и электроды

Для изучения электрохимических свойств красителей трифенилметанового ряда был выбран метод вольтамперометрии. Электрохимические исследования проводились на вольтамперометрическом анализаторе ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск). Принцип работы анализатора основан на регистрации зависимости тока, протекающего в цепи электрохимической ячейки, от приложенного к ее электродам поляризующего напряжения. Зависимость тока от напряжения - вольтамперограмма - имеет вид волны для прямой вольтамперометрии, или пика для инверсионной вольтамперометрии. Высота волны или пика пропорциональна концентрации вещества в растворе, а потенциал полуволны или пика характеризует его природу.

Анализатор ТА-2 предназначен для автоматизированного анализа методом вольтамперометрии проб пищевых и сельскохозяйственных продуктов, напитков, экологических и биологических объектов, косметики, лекарственных препаратов, высокочистых материалов, руд, минералов и т.п. Конструктивно представляет собой прибор настольного исполнения. Содержит 3 электрохимические ячейки; ультрафиолетовый облучатель; трёхэлектродную систему, содержащую электрод сравнения, вспомогательный электрод и рабочий электрод; систему для продувки растворов инертным газом; резонансный вибратор; встроенный фильтр озона.

Особенности анализатора: одновременный анализ 3-х разных проб; перемешивание раствора путем стабилизированной вибрации индикаторного электрода; эффективный способ отмывки электрохимической ячейки; возможность обработки анализируемых растворов инертным газом и озоном; программный способ реализации анализа; надежное и удобное крепление электродов, исключающее контакт оператора с рабочей поверхностью

электрода; встроенная УФ - лампа для устранения мешающего влияния O_2 и разрушения органических веществ; возможность работы в двух – и трехэлектродном режимах. Анализатор работает в комплексе с персональным компьютером. Наиболее важные технические характеристики анализатора: чувствительность $5 \cdot 10^{-11}$ А; воспроизводимость аналитических сигналов 1-5 %; продолжительность одновременного анализа трех подготовленных проб 5-30 мин.

Для удаления из исследуемого раствора кислорода, мешающего определению, использовали газообразный азот с массовой долей кислорода не более 0,03%, подаваемый из баллона под давлением в раствор через силиконовый шланг со съемной стеклянной трубкой с узким наконечником.

Взвешивание навески вещества проводили на лабораторных аналитических весах ВЛ-210 фирмы «Госметр» с погрешностью взвешивания $\pm 0,0002$ г.

В работе использовали мерную лабораторную стеклянную посуду: колбы наливные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0 и 1000,0 $см^3$; цилиндры вместимостью 5,0 и 10,0 $см^3$.

Добавки исследуемых веществ проводили при помощи дозаторов типа ДП-1-50, ДП-1-200, ДП-1-1000 с дискретностью установки доз 1,0 мкл и погрешностью не более 5 % отн. Для каждого раствора какого-либо вещества использовали отдельную пипетку или сменный наконечник дозатора.

Особое значение отводилось чистоте посуды. Сменные стаканчики из кварцевого стекла отмывали концентрированной серной или азотной кислотами с последующим кипячением в течение 10-15 мин на плитке с закрытой спиралью.

Электрохимические ячейки и электроды:

В работе для проведения экспериментальных исследований на ТА-2 электрохимической ячейкой служил кварцевый стеклянный стаканчик объемом 20 $см^3$, установленный в специальное отверстие на подвижной платформе прибора. Электроды погружались в исследуемый раствор при

поднятии площадки вверх до упора, газ подавался из баллона через специальное отверстие.

В работе использовали следующие электроды:

1. Индикаторные электроды:

а) Ртутный пленочный электрод (РПЭ) с серебряным контактом представлял собой проволочку диаметром 1 мм и длиной 6 мм из чистого серебра, припаянную к медному контактному проводнику. Площадь рабочей поверхности электрода $S=0,196 \text{ см}^2$. На его рабочую поверхность механическим путем наносили тонкую пленку ртути. Процедура амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяли при появлении незаамальгированных участков на поверхности электрода. Готовый РПЭ хранили в бидистиллированной воде. Перед работой электрод протирали фильтровальной бумагой и промывали бидистиллированной водой.

б) Стеклоуглеродный электрод (СУЭ) представлял собой стержень (цилиндр) из стеклоуглерода, диаметром 2 мм, запрессованный и впаянный с медным контактном проводником в инертную трубку (полиэтилен, фторопласт). Площадь рабочей поверхности $S=1,507 \text{ см}^2$. Поверхность электрода перед работой шлифовали на фильтре и выдерживали $2 \div 5$ мин в этиловом спирте для удаления ПАОВ, а так же проводили электрохимическую обработку в рабочей зоне потенциалов. Электрохимически обработанный электрод хранился на воздухе.

2. Электрод сравнения и вспомогательный электрод. Хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) представлял собой полый цилиндр, заполненный насыщенным раствором хлорида калия KCl, в который опущена серебряная проволочка, покрытая труднорастворимой солью хлорида серебра. Вновь приготовленный ХСЭ выдерживали не менее 2 часов в насыщенном растворе KCl для установления равновесного значения потенциала. Готовый ХСЭ хранили в насыщенном растворе KCl и перед работой ополаскивали бидистиллированной водой.

Следует обратить внимание, что для уменьшения ошибки эксперимента, все используемые в работе индикаторные электроды походили предварительную поляризацию в области потенциалов: E от 0 В до -2,0 В для РПЭ, E от +2,0В до -2,0 В для СУЭ и РтЭ в течении 10 минут. Используя метод циклическойвольтамперометрии.

Для изучения оптических свойств красителей трифенилметанового ряда был выбран метод ультрафиолетовой спектроскопии, исследования проводились на спектрофотометре Cary60.

Таблица 2.1 – Технические характеристики AgilentCary 60

Оптический диапазон	190-1100 нм
Спектральное разрешение	<1.5 нм
Ширина щели	Фиксированная 1,5 нм
Оптика	Классическая дуолучевая схема на основе высокоотражающих оптических компонентов с диэлектрическим кварцевым покрытием, стабилизированные оптические потоки
Монохроматор	Высокоскоростной Черни-Тернера
Источник света	Пульсирующая ксеноновая лампа полного спектра, время жизни 3×10^9 вспышек
Детектор	Два сбалансированных силиконовых диода
Скорость сканирования	Максимально 24 000 нм/мин (сканирование всего оптического диапазона менее 3 секунд)
Шаг сбора данных	От 0.15 нм до 5 нм
Фотометрический диапазон	+/- 3.3 Абс
Величина рассеяния света	<0.05%
Фотометрический шум	0.0001 Абс
Скорость сбора кинетических данных	80 точек/сек, возможность менять скорость сбора данных во времени. Макс. кол-во циклов 999, макс. время цикла 9999 мин.
Время интегрирования	От 0.0125 до 999 сек
Кюветное отделение	130x523x123 мм, возможно работать с открытым кюветным отделением
Минимальное количество пробы	5 мкл
Размеры	ШxГxВ 50x59x20.5 см
Масса	21 кг

2.2 Реактивы

Поиск аналитического сигнала красителей трифенилметанового ряда осуществлялся с использованием фоновых растворов, имеющих различные рН. Для приготовления водных фоновых растворов с заданным значением рН использовали набор стандарт-титров рабочих эталонов третьего разряда:

- рН 1,65 - калий тетраоксалат, $0.05\text{M KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- рН 4,01 – калий фталевокислый кислый, $0.05\text{M KHC}_8\text{H}_5\text{O}_4$;
- рН 6,86 – калий фосфорнокислый однозамещенный, $0.025\text{M KNaH}_2\text{PO}_4$, натрий фосфорнокислый двузамещенный, $0.025\text{M Na}_2\text{HPO}_4$;
- рН 9,18 – натрий тетраборнокислый, $0.01\text{M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Все фоновые растворы готовили растворением содержимого ампулы или точно взвешенной навески бидистиллированной водой в колбе на $1000,0\text{ см}^3$.

2.3 Объекты исследования

Объектами исследования служили растворы красителей, приготовленных путем растворения навески вещества (фуксин кислый, фуксин основной, бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый) в различных растворителях (дистиллированная вода, 96%-ный этиловый спирт).

- фуксин основной $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$ квалификацией для микробиологических целей производство Россия.
- фуксин кислый $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$ квалификация ч.д.а.
- малахитовый зеленый $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Китай), квалификация ч.д.а.
- бриллиантовый зеленый $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ квалификация ч.д.а

Растворы исследуемых веществ с концентрацией готовили растворением навесок этих веществ, взвешенных с погрешностью не более $\pm 0,0002\text{ г.}$, в подходящем растворителе. Растворы готовились непосредственно перед работой. Все используемые растворы готовились в

стеклянной или кварцевой посуде с притертыми пробками, утилизировались после проведения эксперимента.

2.4 Методы исследования

2.4.1 Исследование электрохимических свойств красителей трифенилметанового ряда

Методика получения вольтамперных зависимостей не отличалась от принятой постоянно-токовой вольтамперометрии. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.1.

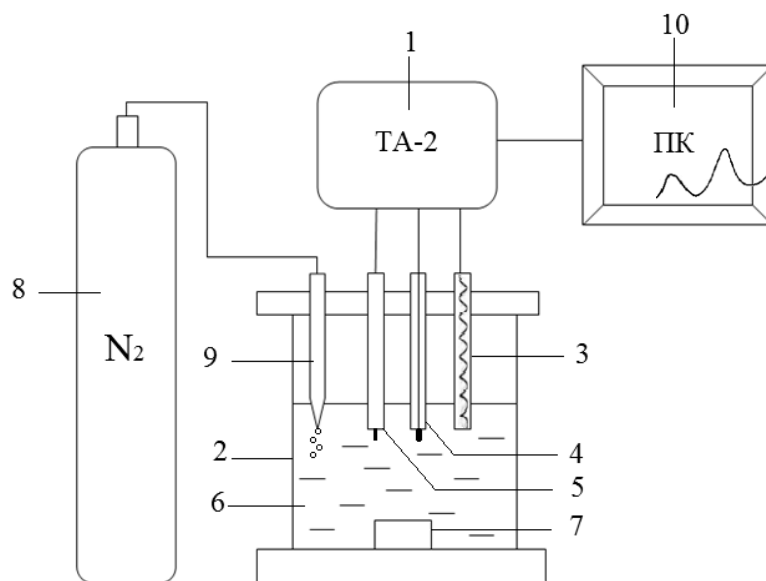


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема экспериментальной установки.

- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1-вольтамперметрический анализатор
ТА-2 | 6-электролит |
| 2-электрохимическая ячейка | 7-магнитная мешалка |
| 3-электрод сравнения (ХСЭ) | 8-баллон с газом (N ₂) |
| 4-индикаторный электрод (РПЭ, СУЭ) | 9-стеклянная трубка |
| | 10-регистрирующее
устройство (ПК) |
| 5-вспомогательный электрод (PtЭ) | |

Раствор фонового электролита объёмом 10см³ помещали в электрохимическую ячейку и перемешивали раствор в течение 50 с

вибрацией электрода на ТА-2. Затем давали 60 секунд для успокоения раствора и снимали вольтамперограмму исследуемого раствора в постоянно-токовом режиме.

Диапазон потенциалов варьировался от 0,25 В до -1,2 В для РПЭ, от 1,2 В до -1,2 В для СУЭ, исследования проводили методами циклической, катодной и анодной вольтамперометрии. Скорость развертки потенциала $W=40$ мВ/с. Далее исследуемый раствор снова перемешивали в течение 50 сек, давали 60 сек для его успокоения, снимали вольтамперные кривые тока. Всю операцию повторяли не менее пяти раз. Благодаря строгому выдерживанию времени и скорости перемешивания и успокоения раствора значительно уменьшалась ошибка эксперимента. После получения доказательств отсутствия загрязнителей в фоновом растворе и воспроизводимой фоновой кривой переходили к работе с исследуемым веществом.

Количественно дозатором вносили определённый объём красителей (фуксина основного, фуксина кислого, бриллиантового зеленого и малахитового зеленого) проводили съёмку вольтамперограмм в соответствии последовательности описанной выше. Далее также количественно вносили объём исследуемого раствора гепарина, снимали вольтамперограммы. По данным анализа строили графики зависимости тока от концентрации в ячейке исследуемого вещества.

2.4.2 Исследование оптических свойств красителей трифенилметанового ряда

В большинстве спектрофотометров, применяемых в аналитической практике, монохроматизация светового потока осуществляется за счет использования диспергирующих (разлагающих свет в спектр) элементов — призм или дифракционных решеток. Разработаны различные конструкции спектрофотометров, работающих как по однолучевой (одноканальной), так и по двухлучевой (двухканальной) схеме.

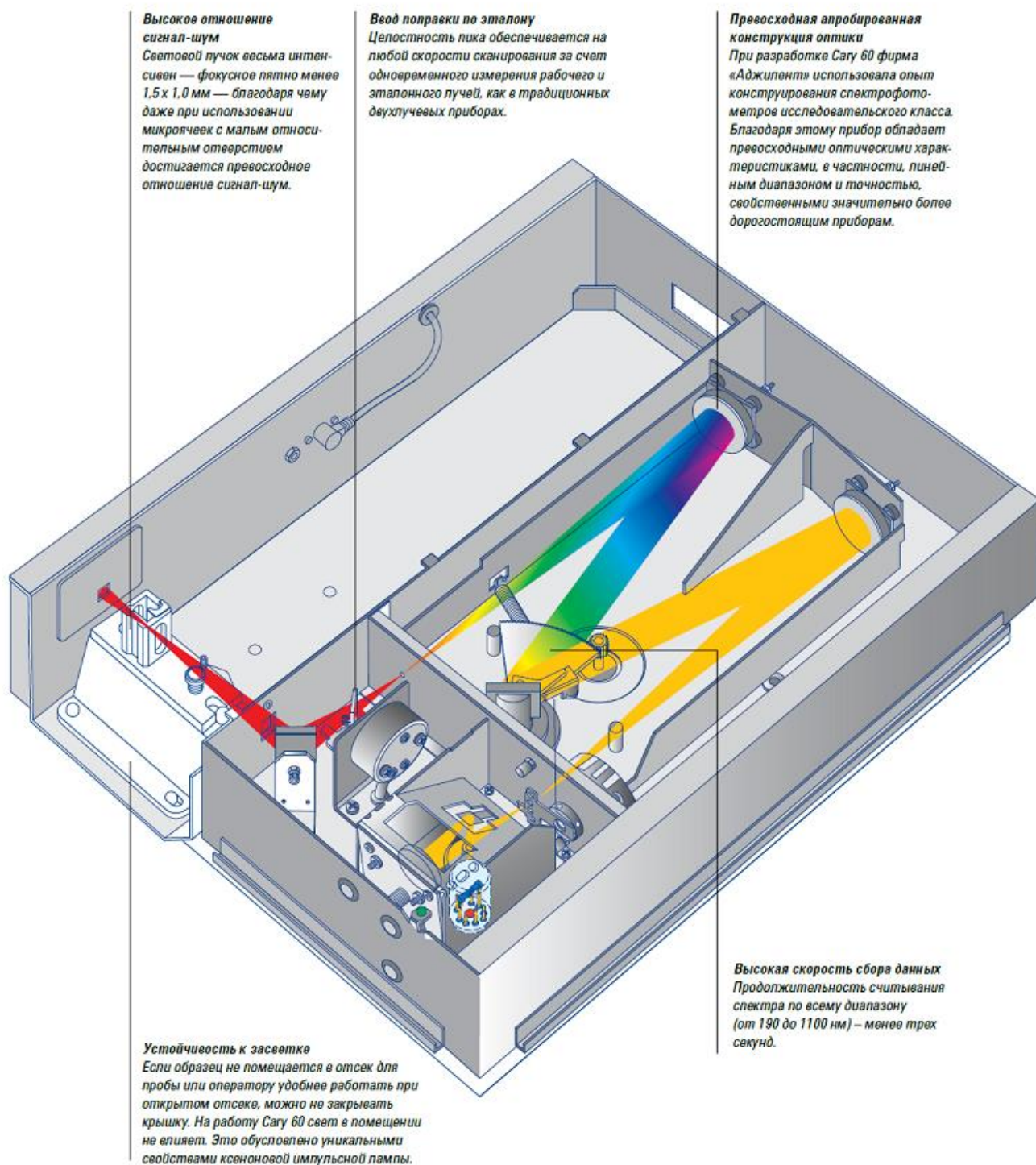


Рисунок 2.2 – Устройство спектрофотометра AgilentCary 60

Кювету с исследуемым раствором помещали в кюветодержатель спектрофотометра. Устанавливали необходимый диапазон сканирования, регулируемый параметр (поглощение) и скорость сканирования.

Глава 3. Результаты и их обсуждения

3.1 Исследование электрохимических свойств фуксина основного

3.1.1 Исследование влияния материала индикаторного электрода на электрохимические свойства фуксина основного

Электрохимические свойства ФО исследовались методами циклической и катодной вольтамперометрии с постоянно-токовой линейной развёрткой потенциала на различных материалах электродов. Электродом сравнения и вспомогательным электродом служили ХСЭ.

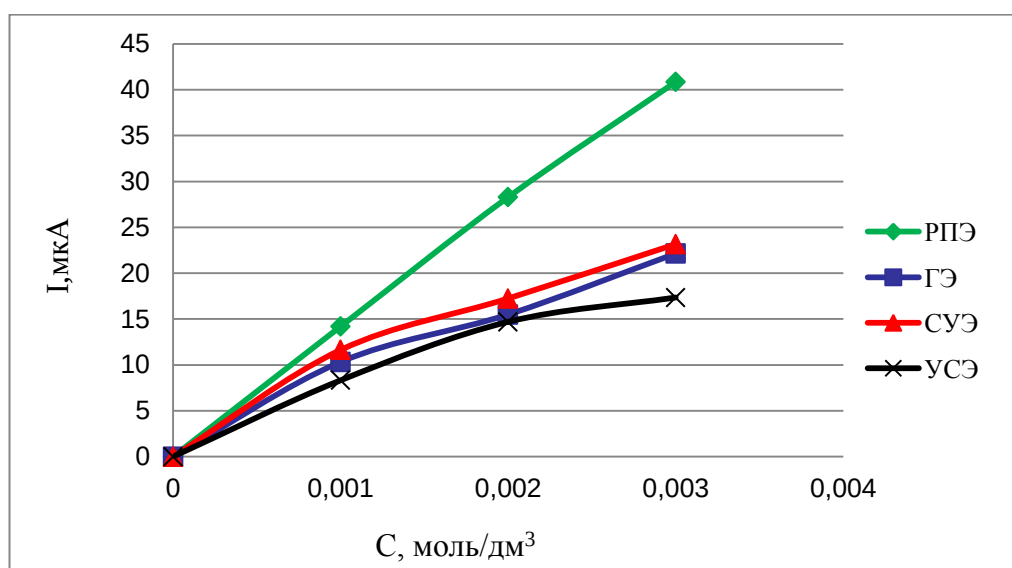


Рисунок 3.1 – Зависимость аналитического сигнала от материала индикаторного электрода фоновый электролит – раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pH=9,18)

Из рисунка 3.1 видно, что наиболее интенсивный и воспроизводимый сигнал ФО был получен с использованием РПЭ. На основании этого все дальнейшие исследования по изучению электрохимических свойств ФО (влияние pH и природы фонового электролита) следует проводить на поверхности РПЭ.

На рис 3.2 представлена циклическая вольтамперная кривая ФО на РПЭ в фоновом электролите с pH равной 9,18.

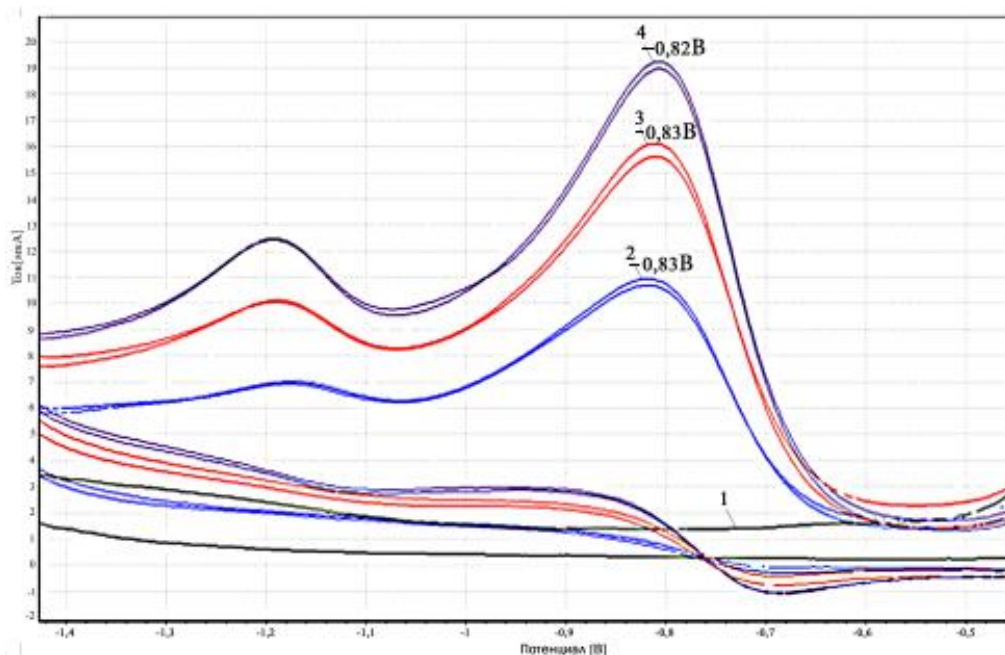


Рисунок 3.2 – Циклическая вольтампераграмма окисления-восстановления фуксина основного на РПЭ; 1 - фоновый электролит; 2 - $2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 3 - $3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; 4 - $6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $W = 60$ мВ/с, pH = 9,18

На рис 3.2 представлена циклическая вольтамперная кривая из которой видно, что фуксин основной электрохимически активен только в катодной области (сигнал электровосстановления ФО при $E \approx -0,8$ В). Электродом сравнения и вспомогательным электродом служили ХСЭ.

3.1.2 Исследование влияния pH и природы фонового электролита на электрохимические свойства фуксина основного

pH фонового электролита - это важный параметр, который может повлиять на электрохимическое поведение исследуемых веществ, поэтому далее в работе исследовалось влияние pH на электрохимическое поведение ФО. Для этого были использованы следующие фоновые растворы стандарт-титров, имеющие различные значения pH: калий тетраоксалат, 0,05M $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH 1,65); натрий фосфорнокислый двузамещенный, 0,025M Na_2HPO_4 (pH 6,86); натрий тетраборнокислый, 0,01M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH 9,18) (рисунок 3.3).

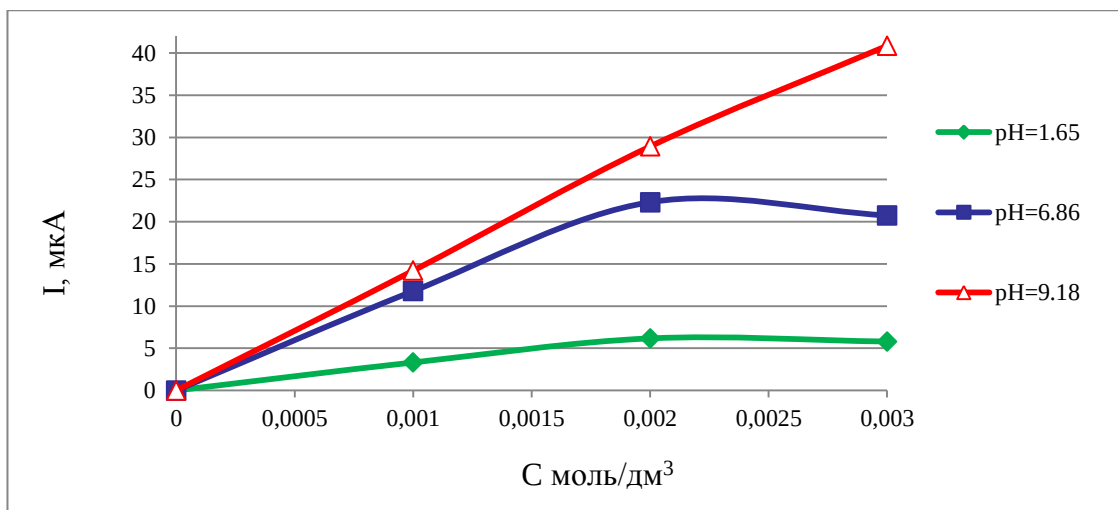


Рисунок 3.3 – Зависимость аналитического сигнала фуксина от его концентрации в системе при различных значениях pH РПЭ (Сравн: ХСЭ; Вспомог: ХСЭ)

Как видно из рисунка 3.3 ФО дает наиболее интенсивный и воспроизводимый сигнал в буферном растворе натрия тетраборнокислого, 0,01М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH 9,18).

Чтобы исключить влияние природы фонового электролита, на сигнал ФО были записаны вольтамперные кривые в универсальном буферном растворе Бриттона-Робинсона в диапазоне pH от 1,95 до 9,27. По полученным данным построены зависимости интенсивности сигналов и изменения потенциалов пиков ФО от pH (рис. 3.4, 3.5).

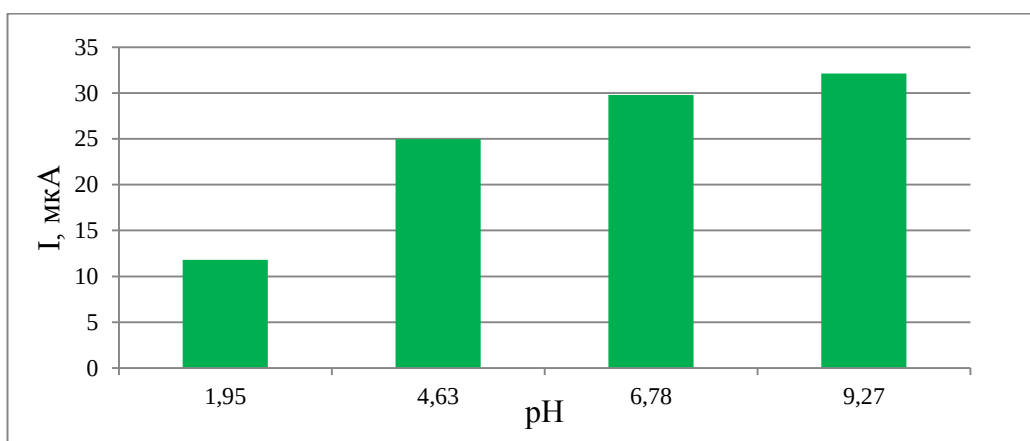


Рисунок 3.4 – Зависимость аналитического сигнала фуксина от различных значений pH (растворы Бриттона-Робинсона) РПЭ (Сравн: ХСЭ; Вспомог: ХСЭ)

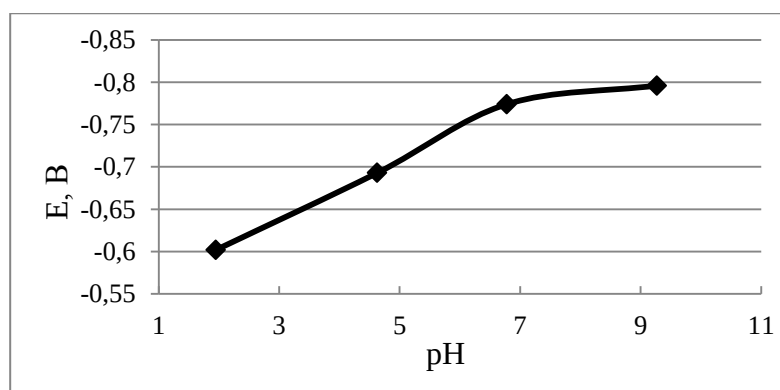


Рисунок 3.5 – Зависимость потенциала пика от pH фоновой электролитической среды (растворы Бриттона-Робинсона)

Из рисунка 3.5 видно, зависимость потенциала пика от pH фоновой электролитической среды видно, что при изменении pH фоновой электролитической среды от щелочной среды (pH=9,18) к кислой (pH=1,65) наблюдается смещение потенциала в более положительную область.

Данное смещение потенциалов можно объяснить на основании уравнения Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\Phi O_{Ox}] \cdot [H^+]}{[\Phi O_{Red}]} \quad (3.1)$$

В кислой среде присутствует большее количество протонов водорода, участвующих в процессе восстановления ФО, чем в щелочной, что в результате и приводит к увеличению значения потенциала, и следовательно, к смещению его в более положительную область.

На основании полученных данных все дальнейшие исследования по изучению электрохимических свойств ФО проводились с использованием буферного раствора с pH 9,18.

Для построения калибровочных кривых были записаны катодные вольтамперограммы с различными концентрациями ФО. Из экспериментальных данных были получены зависимости токов электровосстановления ФО в буферном растворе с pH 9,18 при $W = 60$ мВ/с от их концентрации в электрохимической ячейке (рисунок 3.6).

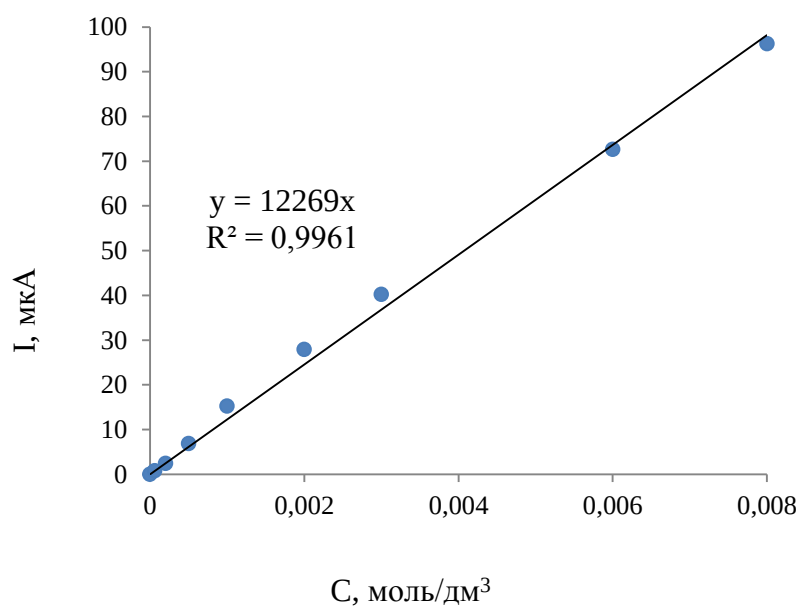


Рисунок 3.6 – Зависимости токов электровосстановления от концентраций и ФО в электрохимической ячейке.

Из рисунка 3.6 видно, что с увеличением концентрации ФО токи пиков увеличиваются линейно от $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($R^2=0,9961$) предел обнаружения ФО составил $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

3.2 Исследование электрохимических свойств фуксина кислого

3.2.1 Исследование влияния материала индикаторного электрода на электрохимические свойства фуксина кислого

Электрохимические свойства ФК исследовались методами циклической и катодной вольтамперометрии с постоянно-токовой линейной развёрткой потенциала на различных материалах электродов.

На рисунке 3.7 представлены зависимости токов электровосстановления ФК от его концентрации в электрохимической ячейке на различных материалах электродов.

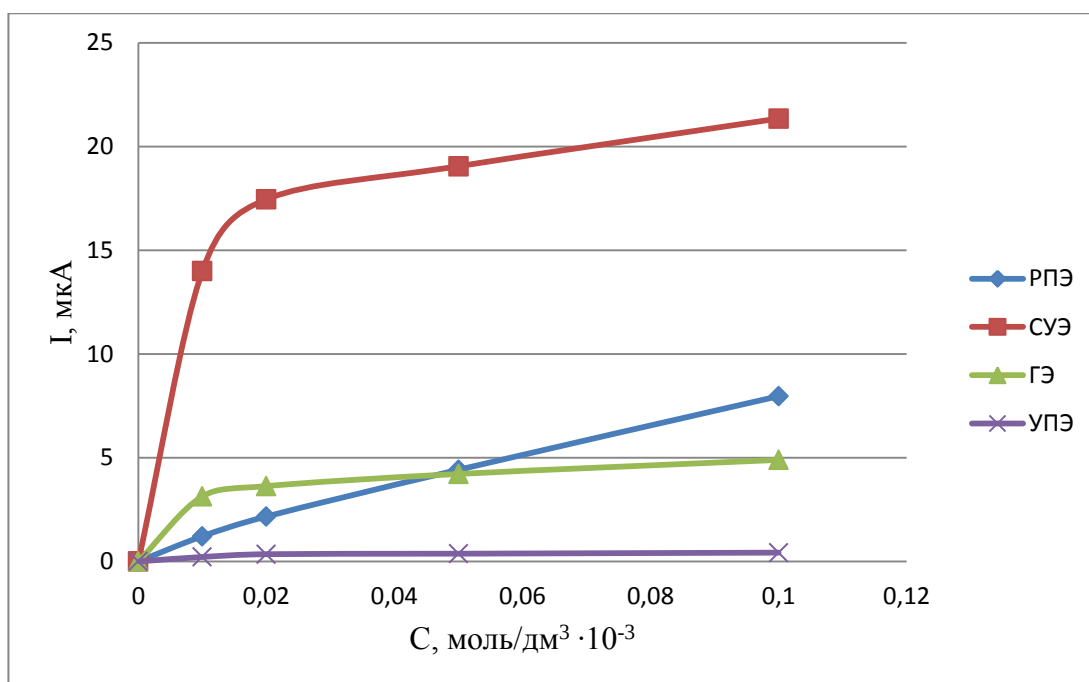


Рисунок 3.7 – Зависимость аналитического сигнала от материала индикаторного электрода фонный электролит – раствор Na_2HPO_4 (pH=6,86)

Из рисунка 3.7 видно, что наиболее интенсивный сигнал ФК получен на СУЭ, однако с повышением концентрации красителя в электрохимической ячейке токи электровосстановления перестают возрастать линейно, что говорит об адсорбции красителя на поверхности СУЭ. Таким образом, наиболее воспроизводимый сигнал ФК был получен с использованием РПЭ. На основании этого все дальнейшие исследования по изучению электрохимических свойств ФК (влияние pH и природы фонового электролита) следует проводить на поверхности РПЭ. Изначально электрохимические свойства ФК изучались методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рисунок 3.8).

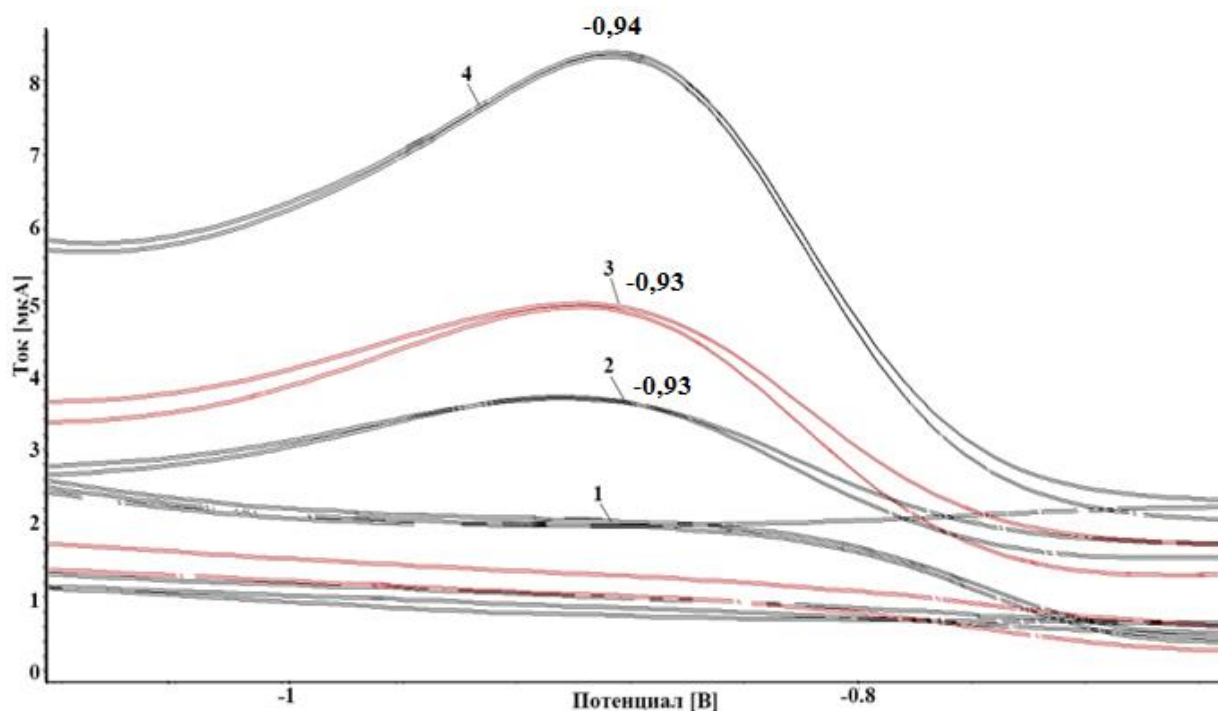


Рисунок 3.8 – Циклическая вольтампераграмма окисления-восстановления фуксина кислого на РПЭ; 1 - фоновый электролит; 2 - 10^{-5} моль/дм³; 3 - $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 4 - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $W = 60$ мВ/с, pH = 6,86

На рис 3.8 представлена циклическая вольтамперная кривая из которой видно, что фуксин кислый электрохимически активен только в катодной области (сигнал электровосстановления ФО при $E \approx -0,9$ В).

3.2.2 Исследование влияния pH и природы фонового электролита на электрохимические свойства фуксина кислого

При исследовании влияния pH электролита на ток восстановления ФК были использованы следующие фоновые растворы, имеющие различные значения pH: калий тетраоксалат, 0,05М $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pH 1,65); натрий фосфорнокислый двузамещенный, 0,025М Na_2HPO_4 (pH 6,86); натрий тетраборнокислый, 0,01М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH 9,18) (рисунок 3.9).

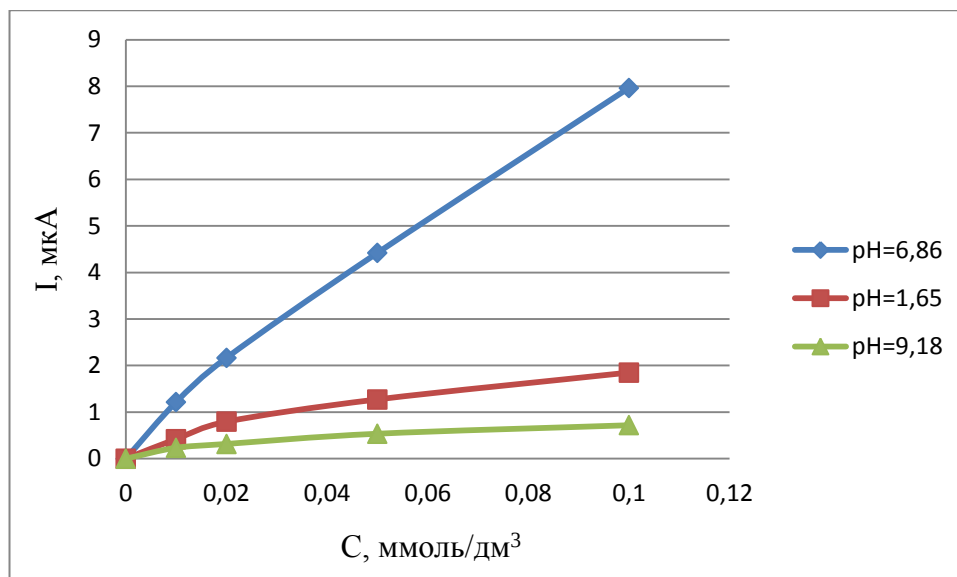


Рисунок 3.9 – Зависимость аналитического сигнала фуксина кислого от его концентрации в системе при различных значениях pH РПЭ (Сравн: ХСЭ; Вспомог: ХСЭ)

Как видно из рисунка 3.9 ФК дает наиболее интенсивный и воспроизводимый сигнал в буферном растворе Na_2HPO_4 (pH 6, 86).

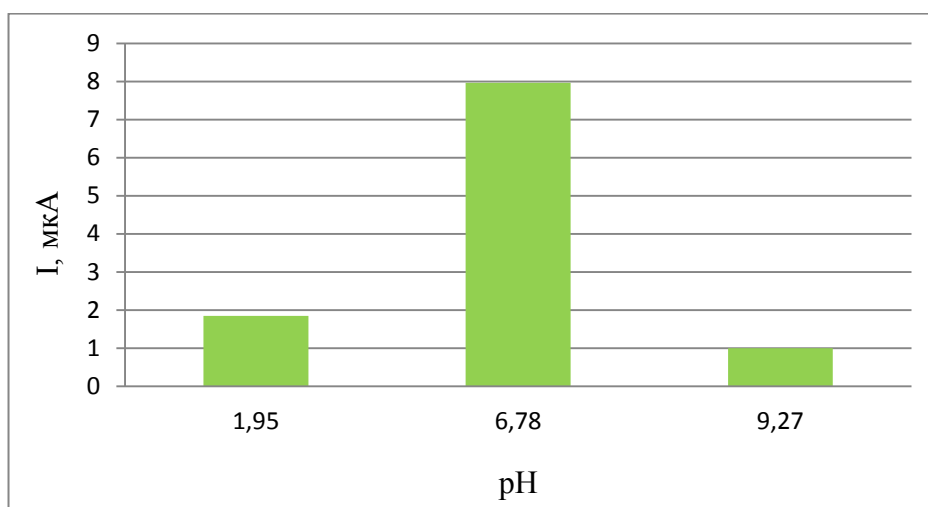


Рисунок 3.10 – Зависимость аналитического сигнала фуксина от различных значений pH (растворы Бриттона-Робинсона) РПЭ (Сравн: ХСЭ; Вспомог: ХСЭ)

Чтобы исключить влияние природы фонового электролита, на сигнал ФК были записаны вольтамперные кривые в универсальном буферном растворе Бриттона-Робинсона с pH, в диапазоне от 1,95 до 9,27. по полученным данным построены зависимости интенсивности сигналов и изменения потенциалов пиков ФК от pH (рис 3.10, 3.11).

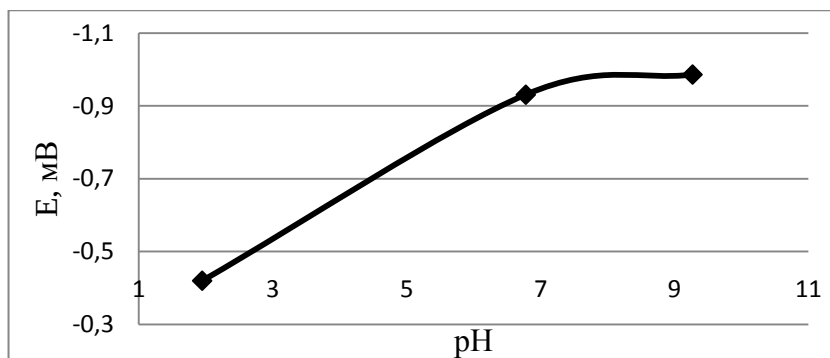


Рисунок 3.11 – Зависимость потенциала пика ФК от рН фонового электролита (растворы Бриттона-Робинсона)

Из рисунков 3.10,3.11 зависимость потенциала пика от рН фонового электролита видно, что при изменении рН фонового электролита от щелочной среды (рН=9,18) к кислой (рН=1,65) наблюдается смещение потенциала в положительную область.

Данное смещение потенциалов можно объяснить на основании уравнения Нернста(3.1).

По полученным экспериментальным данным все дальнейшие исследования по изучению электрохимических свойств ФК проводились с использованием буферного раствора с рН 6,86.

Для построения калибровочных кривых были записаны катодные вольтамперограммы с различными концентрациями ФК. Из экспериментальных данных были получены зависимости токов электровосстановления ФК в буферном растворе с рН 6,86 при $W = 60$ мВ/с от их концентрации в электрохимической ячейке (рисунок 3.12).

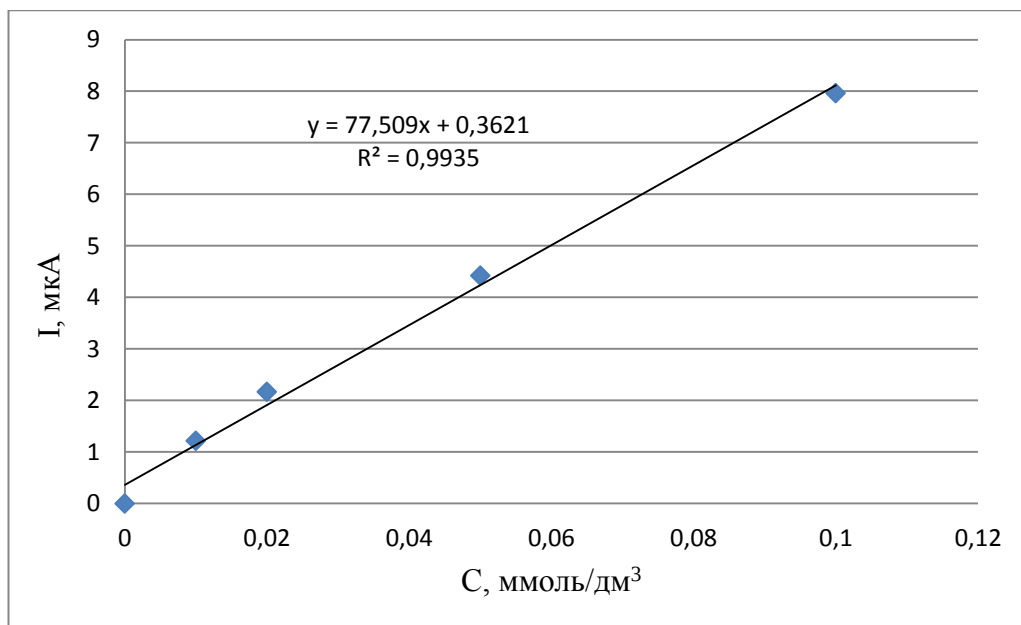


Рисунок 3.12 – Зависимости токов электровосстановления от концентраций и ФК в электрохимической ячейке.

Из рисунка 3.12 видно, что с увеличением концентрации ФК токи пиков увеличиваются линейно от 10^{-5} моль/дм³ до 10^{-4} моль/дм³ ($R^2=0,9935$).

3.3 Исследование электрохимических свойств малахитового зеленого

3.3.1 Исследование влияния материала индикаторного электрода на электрохимические свойства малахитового зеленого

Электрохимические свойства малахитового зеленого изучались методом катодной и циклической вольтамперометрии с постоянно-токовой разверткой, со скоростью развертки $W = 40$ мВ/с. Использовались следующие материалы электродов: РПЭ, СУЭ. В качестве вспомогательного и электрода сравнения был выбран хлорид серебряный электрод (рисунок 3.13).

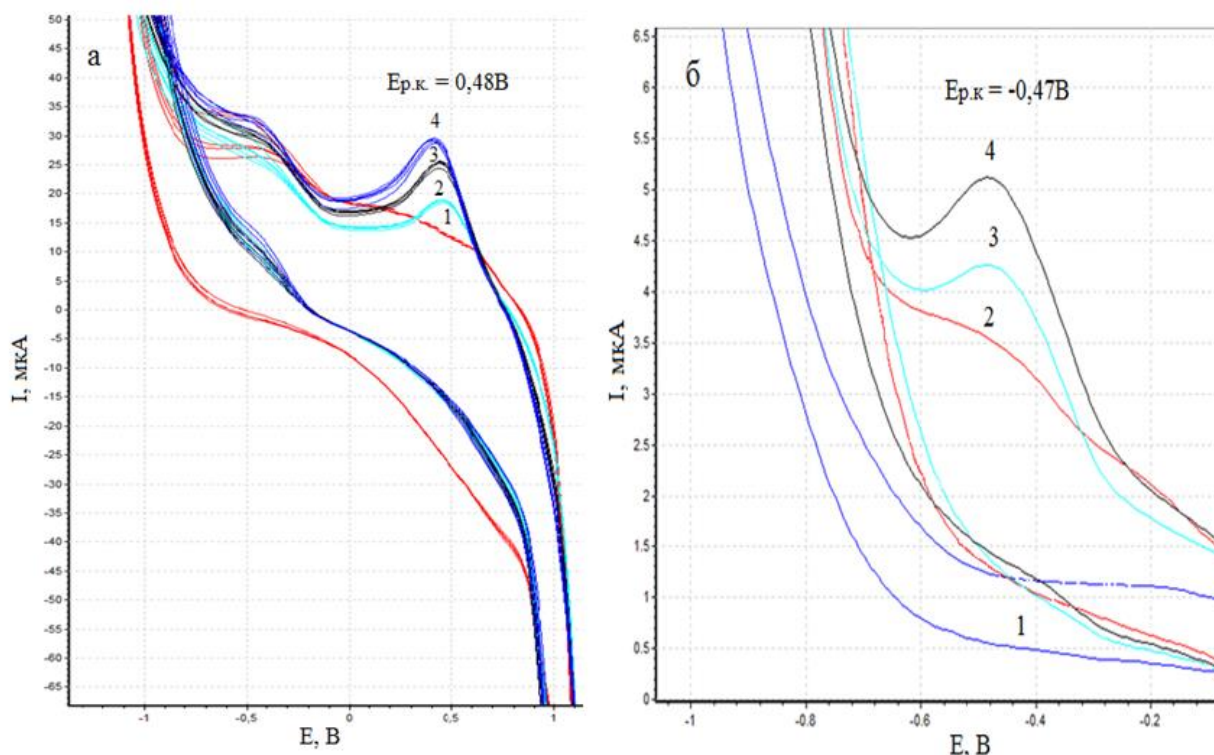
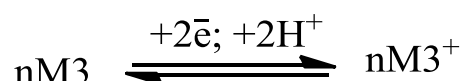


Рисунок 3.13 – Циклические вольтамперограммы МЗ на СУЭ (а) и РПЭ (б): 1- фоновая кривая; 2 - $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ МЗ; 3 - $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ МЗ; 4 - $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ МЗ

Согласно данным представленным, на рисунке 3.13 малахитовый зеленый электрохимически активен только в катодной области.

Так как на циклической вольтамперограмме наблюдается только пик восстановления малахитового зеленого, то можно предположить, что процесс носит необратимый характер. Процесс электровосстановления малахитового зеленого – это двухэлектронный процесс. Таким образом, можно предположить следующий механизм восстановления малахитового зеленого на РПЭ и СУЭ:



В связи с тем, что более стабильный и воспроизводимый сигнал смалахитовый зеленый дает на РПЭ, чем на СУЭ, все последующие исследования по выявлению влияния рН, на сигнал восстановления МЗ, проводились на РПЭ.

3.3.2 Исследование влияния pH и природы фонового электролита на электрохимические свойства малахитового зеленого

При исследовании влияния pH электролита на ток восстановления МЗ фоновыми электролитами служили растворы титров, приготовленные из фиксоналов с pH от кислой (1,65) до щелочной (9,18) (рисунок 3.14).

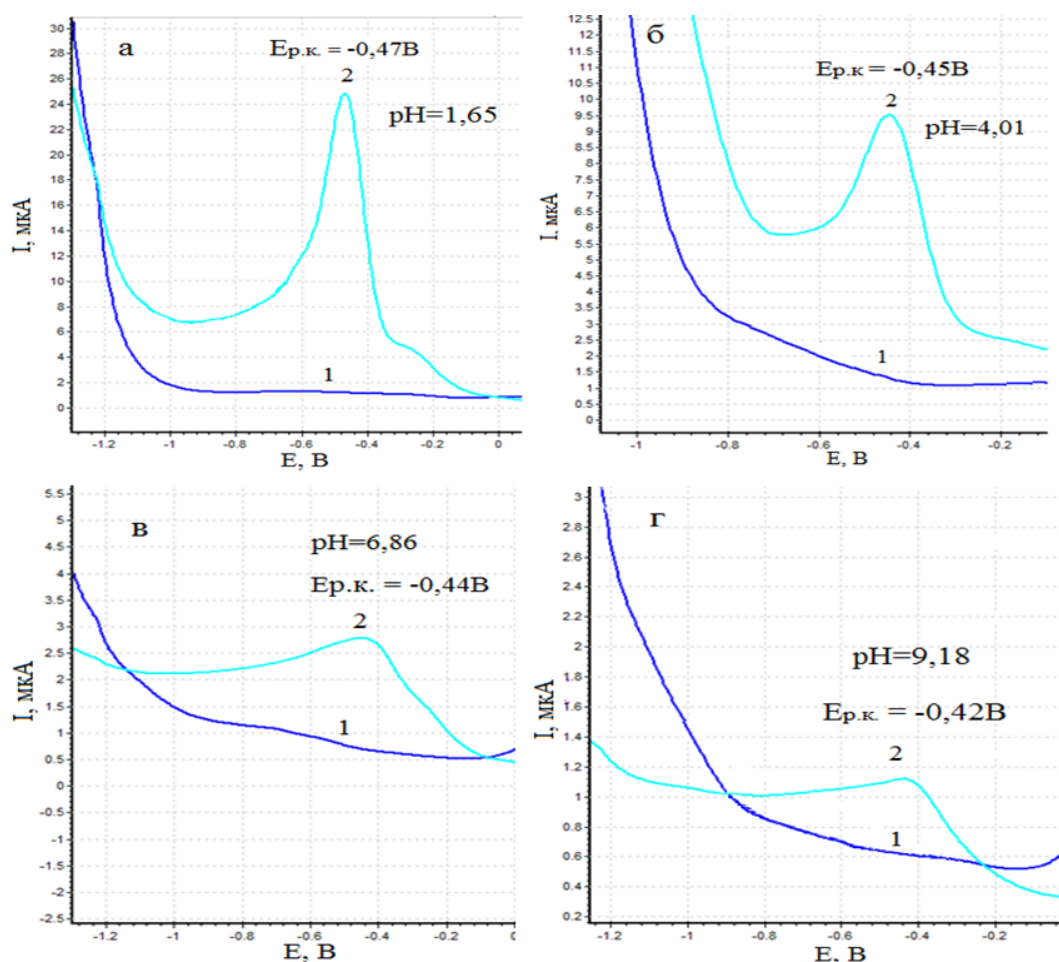


Рисунок 3.14 – Вольтамперограммы электровосстановления МЗ на РПЭ при различных pH: 1 – фоновая кривая, 2 – $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ МЗ. $W=40 \text{ мВ/с}$.

На рисунке 3.14 представлены вольтамперные кривые электровосстановления МЗ на РПЭ при различных pH.

На основании полученных данных была построена зависимость потенциала пика электровосстановления МЗ от pH (рисунок 3.15), на которой видно, что при изменении pH фонового электролита от кислой среды

($\text{pH}=1,65$) к щелочной ($\text{pH}=9,18$) наблюдается смещение потенциала в более положительную область.

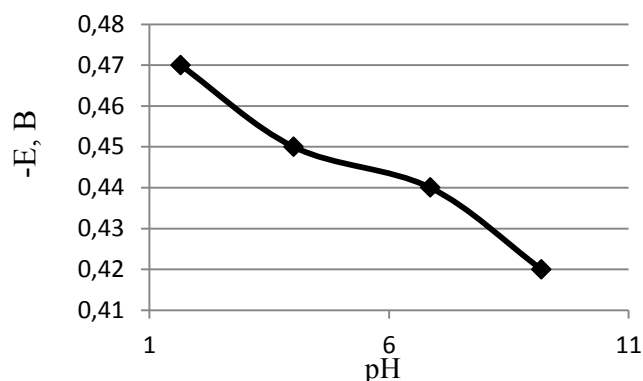


Рисунок 3.15– Зависимость потенциала восстановления МЗ на РПЭ от pH фонового электролита

Учитывая, что реакция идет только в прямом направлении, то по уравнению Нернста увеличение количества протонов в системе приводит к увеличению выхода восстановленной формы МЗ, в результате чего и происходит смещение потенциала в более положительную область при изменении pH среды от кислой к щелочной.

На рисунке 3.16 показана зависимость тока электровосстановления МЗ от pH

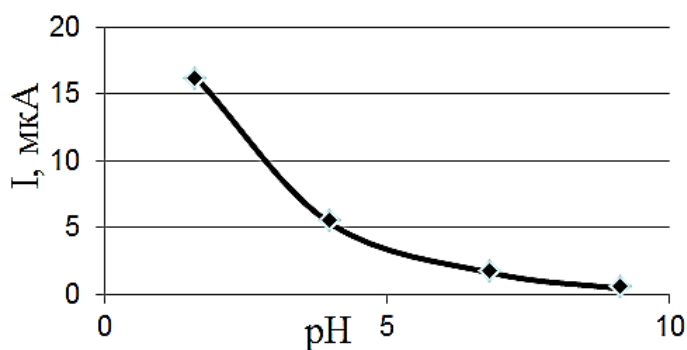


Рисунок 3.16 – Зависимость тока электровосстановления МЗ на РПЭ от pH фонового электролита.

Максимальный ток восстановления МЗ наблюдается в области $\text{pH}=1,65$ в нейтральных и щелочных средах интенсивность сигнала МЗ падает. В дальнейших исследованиях с использованием красителя МЗ pH равное 1,65, было выбрано как оптимальное значение pH.

Чтобы исключить влияние природы фонового электролита, на сигнал МЗ были записаны вольтамперные кривые в универсальном буферном растворе Бриттона-Робинсона с рН в диапазоне от 1,95 до 11,6 по полученным данным построены зависимости интенсивности сигналов и изменения потенциалов пиков МЗ от рН (рис 3.17).

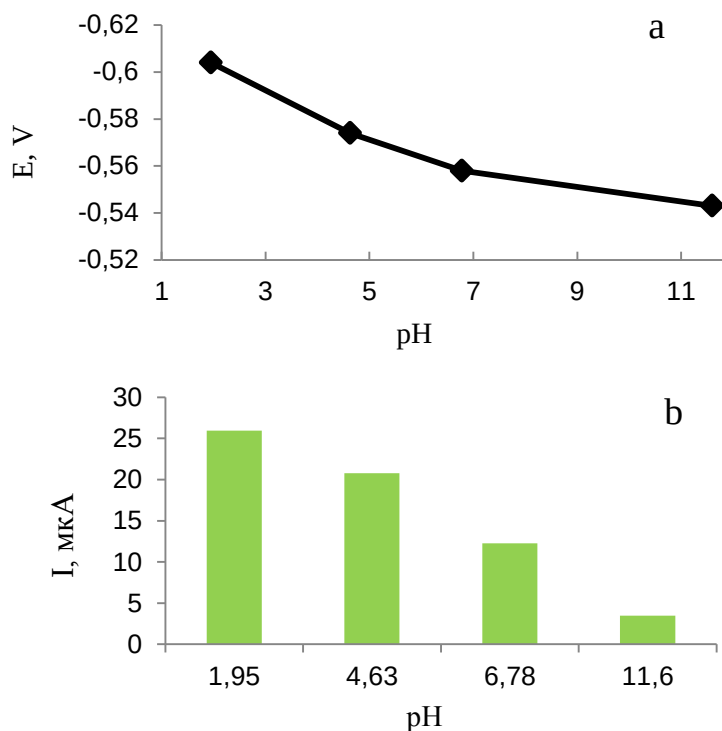


Рисунок 3.17 – Зависимости потенциала пика (а) и тока электровосстановления (б) МЗ на РПЭ от рН буферного раствора Бриттона-Робинсона. С МЗ $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

Наблюдается смещение потенциала в более положительную область и увеличение тока при переходе рН от щелочной среды к кислой.

Изменение тока электровосстановления МЗ можно объяснить тем, что в кислой среде МЗ находится в более активной протонированной форме [13] (рис 3.20)

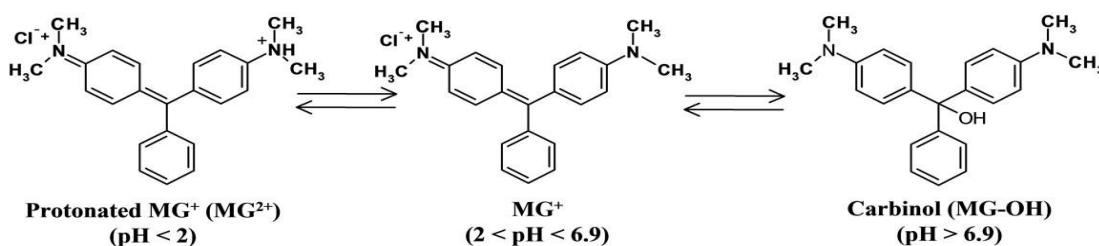


Рисунок 3.18 – Схема влияния рН на структуру МЗ в водных растворах

3.3.3 Исследование электрохимических свойств фуксина основного в комплексе с гепарином

Для подтверждения того, что ФО может быть в дальнейшем использован в качестве датчика для косвенного вольтамперометрического определения электрохимически неактивных соединений, было проведено электрохимическое определение ФО в комплексе с гепарином.

По полученным экспериментальным данным был построен график зависимости токов восстановления комплекса ФО-гепарин от концентрации гепарина в электрохимической ячейке (рисунок 3.19).

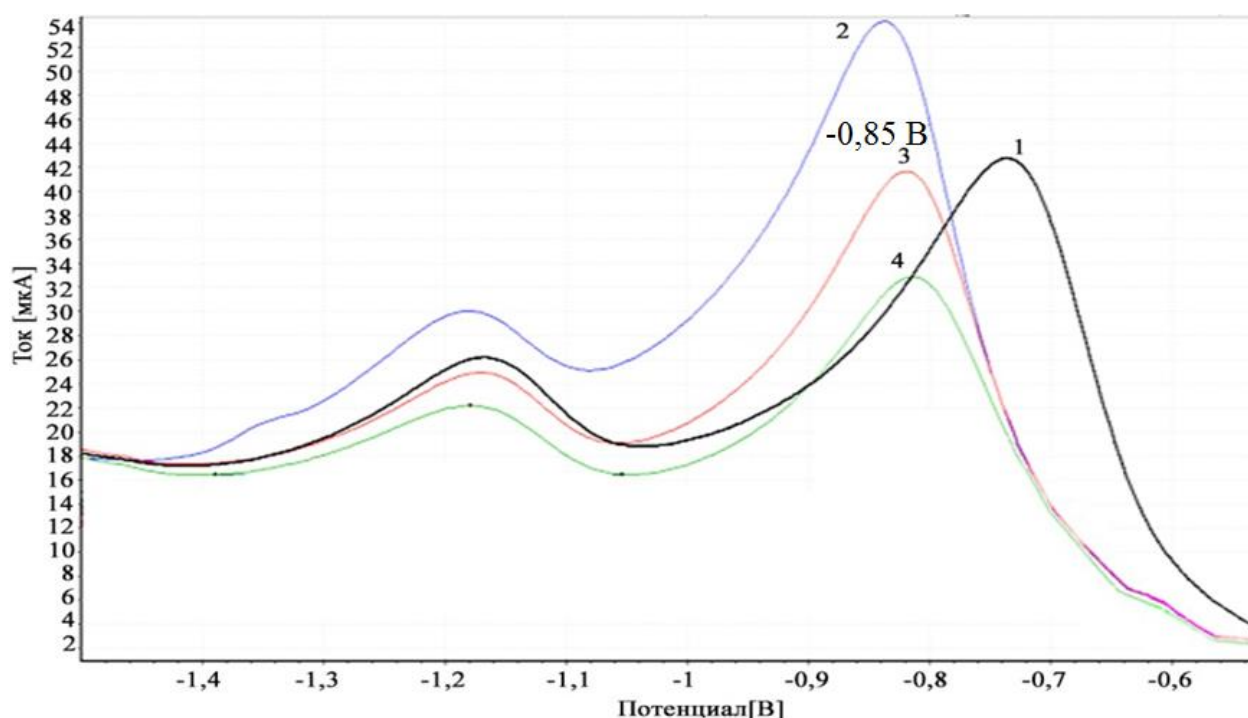


Рисунок 3.19 – Постоянно-токовая вольтамперограмма электровосстановления фуксина в комплексе с гепарином; 1 - 10^{-3} моль/дм³ фуксин; 2 – $2,61 \cdot 10^{-3}$ мг/мл гепарин; 3 – $5,32 \cdot 10^{-3}$ мг/мл гепарин; 4 – $7,98 \cdot 10^{-3}$ мг/мл гепарин;

При добавлении гепарина в электрохимическую систему содержащую ФО, наблюдается смещение потенциала в более отрицательную область ($E = -0,85\text{В}$), и с увеличением концентрации гепарина наблюдается уменьшение интенсивности полученного при данном потенциале сигнала. По уменьшению пика при $E = -0,85\text{ В}$ с увеличением концентрации гепарина была построена градуировочная зависимость (рисунок 3.29).

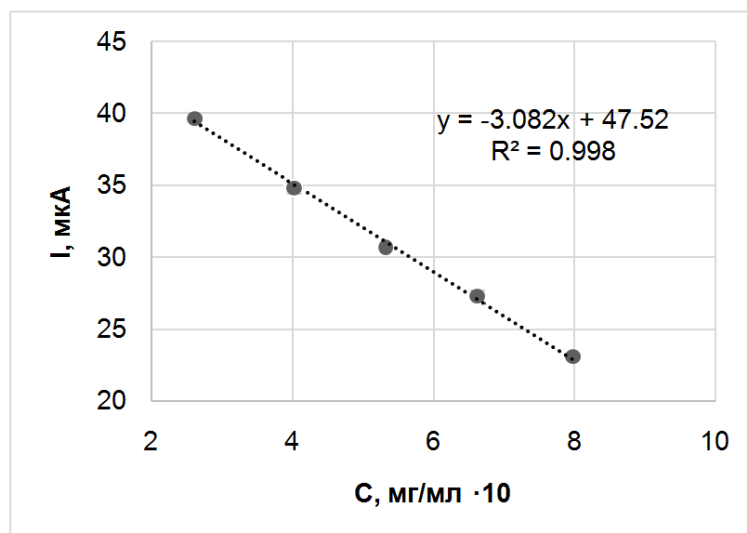


Рисунок 3.20 – Зависимость аналитического сигнала гепарина от его концентрации (см. по 1ой развернутой кривой)

Из графика, представленного на рисунке 3.22 видно, что с увеличением концентрации гепарина в ячейке, уменьшается интенсивность сигнала комплекса ФО-Геп в прямолинейной области концентраций от $2,61 \cdot 10^{-3}$ мг/мл до $7,98 \cdot 10^{-3}$ мг/мл что может быть использовано для исследования свойств и дальнейшего определения гепарина косвенным методом в лекарственных препаратах.

3.4 Исследование оптических свойств красителей трифенилметанового ряда

3.4.1 Исследование оптических свойств фуксина основного

Для изучения оптических свойств фуксина основного были сняты спектры поглощения фуксина в водном и спиртовом растворах в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Были получены сигналы в области длин волн от 500 до 550 нм, что совпадает с литературными данными (рис. 3.21).

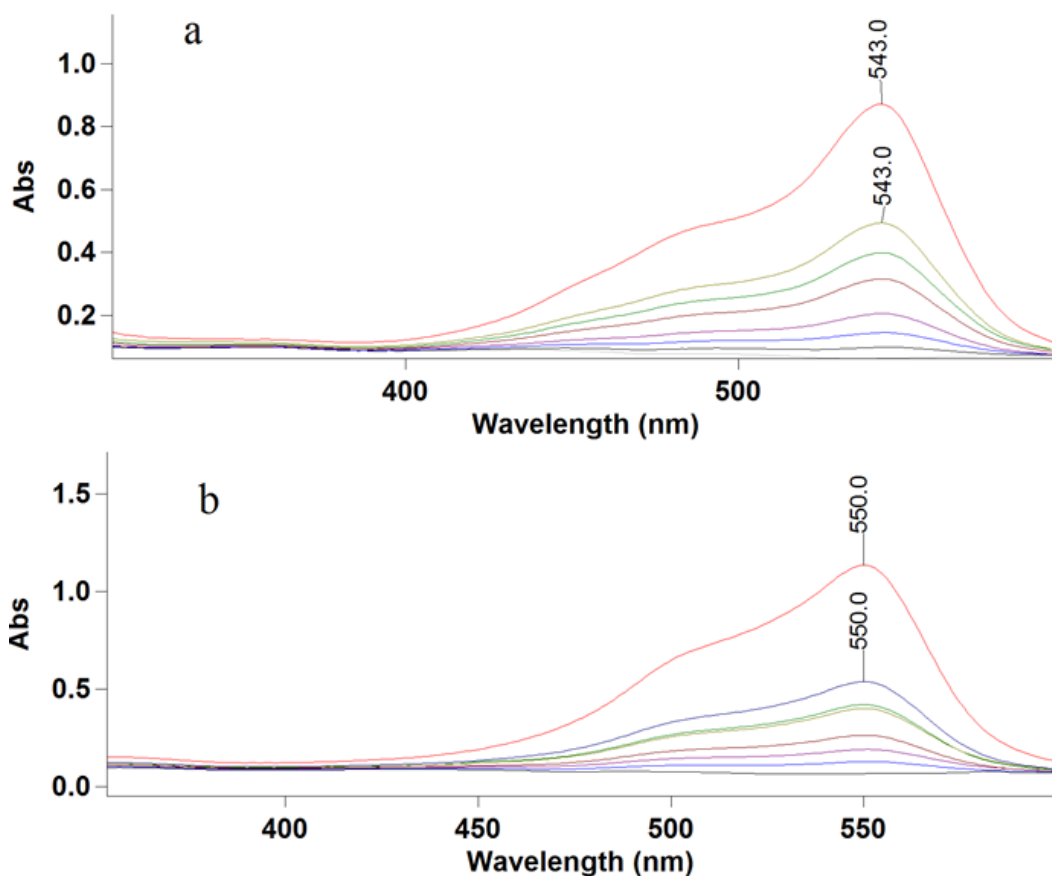
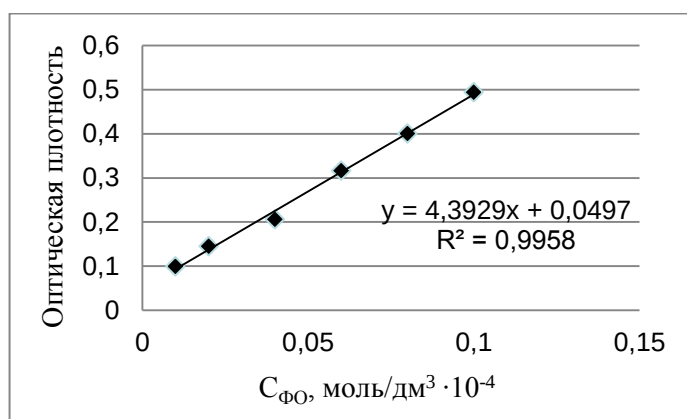


Рисунок 3.21 – Спектры поглощения фуксина а – водный раствор, б– спиртовой раствор

По полученным данным была построена зависимость оптической плотности от концентрации фуксина основного в водном и спиртовом растворах (рис 3.22).



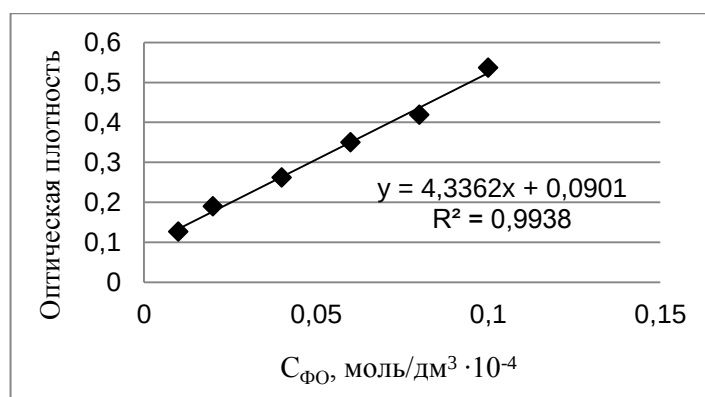


Рисунок 3.22 – Зависимость оптической плотности от концентрации фуксина основного в (а) водном и (б) спиртовом растворах

Из рисунка 3.22 видно, что в зависимости от концентрации фуксина основного, оптическая плотность возрастает линейно, как в водном, так и в спиртовом растворах. Однако зависимость, полученная в водном растворе, носит более линейный характер.

Влияние pH среды на оптические свойства фуксина основного

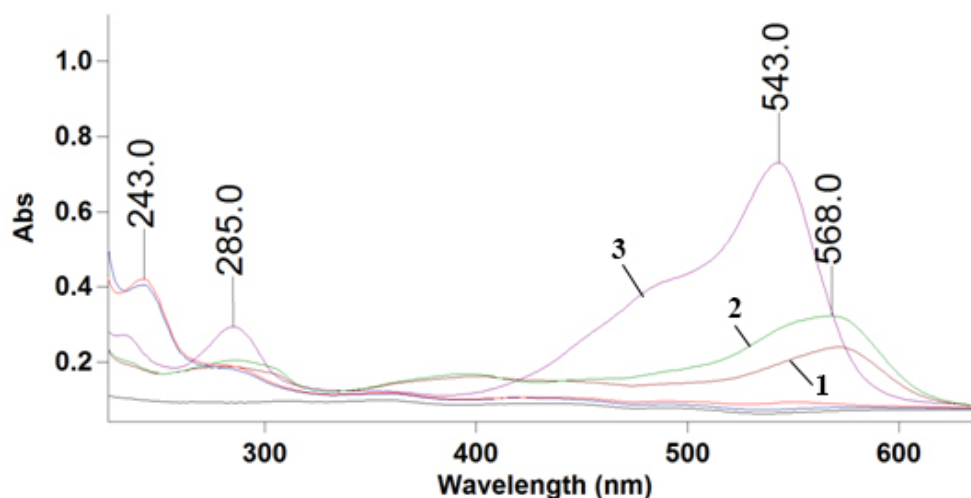


Рисунок 3.23 – Спектры поглощения фуксина основного 1 – щелочная среда (0,05 м NaOH), 2 – кислая среда (0,05 м HCl) 3 – нейтральная среда

Из рисунка 3. 23 видно, что при воздействии кислых и щелочных сред интенсивность полос поглощения фуксина основного падает, это можно объяснить тем, что в трифенилметановых красителях роль хромофора играет образующееся хиноидное кольцо, роль ауксохромов — аминогруппы или окси-группы. При действии щелочи или кислоты на такой краситель

хиноидная структура превращается обратно в бензоидную и окраска красителя исчезает.

3.4.2 Исследование оптических свойств фуксина кислого

Для изучения оптических свойств фуксина кислого были сняты спектры поглощения фуксина в водном и спиртовом растворах в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Были получены полосы поглощения в области длин волн от 500 до 550 нм. (рис.3.24).

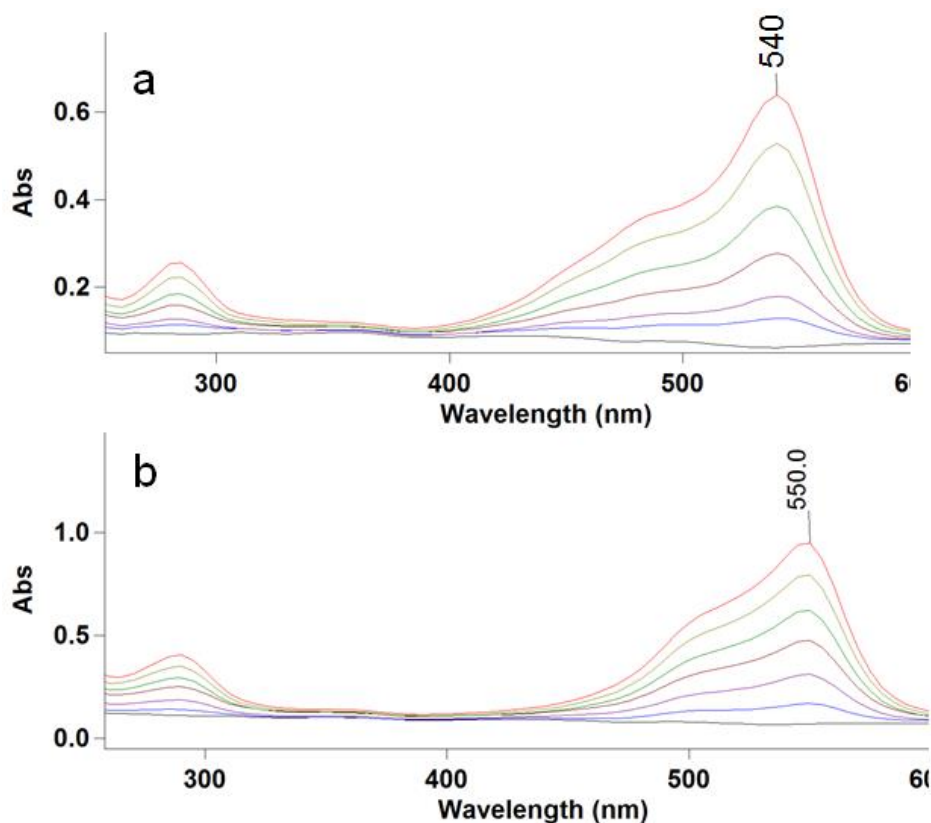


Рисунок 3.24 – Спектры поглощения фуксина кислого в (а) водном и (б) спиртовом растворах

По полученным данным была построена зависимость оптической плотности от концентрации фуксина кислого в водном и спиртовом растворах (рисунок 3.25).

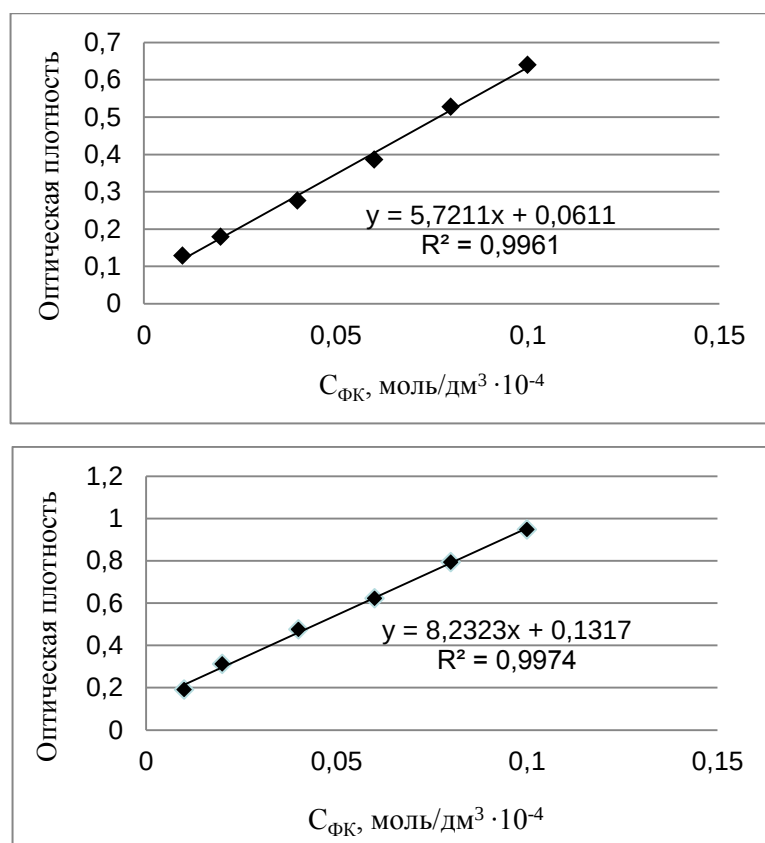


Рисунок 3.25 – Зависимость оптической плотности от концентрации фуксина кислого в (а) водном и (b) спиртовом растворах

Из рисунка 3.25 видно, что в зависимости от концентрации фуксина кислого, оптическая плотность возрастает линейно, как в водном, так и в спиртовом растворах, однако зависимость, полученная в спиртовом растворе носит более линейный характер.

Влияние pH среды на оптические свойства фуксина кислого

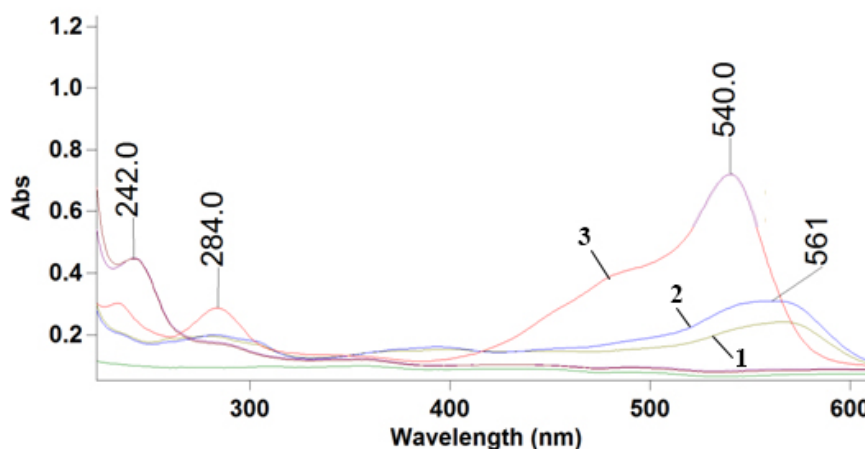


Рисунок 3.26 – Спектры поглощения фуксина кислого 1 – щелочная среда (0,05 м NaOH), 2 – кислая среда (0,05 м HCl) 3 – нейтральная среда

Из рисунка 3. 26 видно, что так же как и фуксин основной, фуксин кислый при воздействии кислых и щелочных сред теряет свой окраску, а значит и интенсивность полос поглощения в связи с превращением хиноидной структуры в бензоидную.

3.4.3 Исследование оптических свойств бриллиантового зеленого

Для изучения оптических свойств бриллиантового зеленого были сняты спектры поглощения в водном и спиртовом растворах в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Были получены три характерные полосы поглощения на 320, 430 и 630 нм (рис. 3.27).

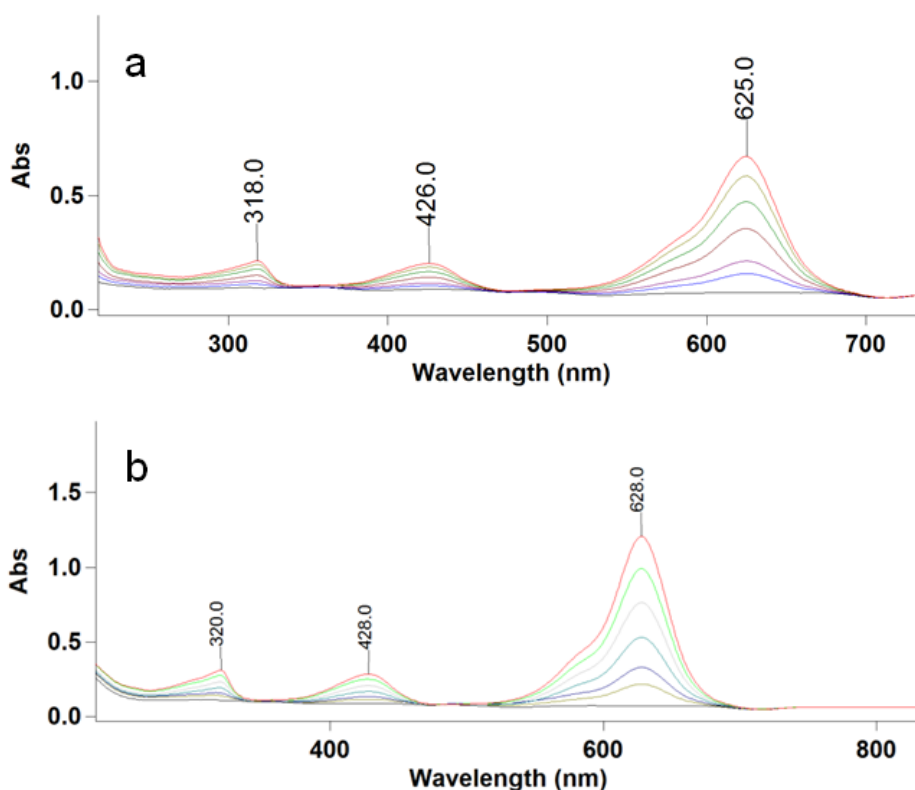


Рисунок 3.27 – Спектры поглощения бриллиантового зеленого в (а) водном и (b) спиртовом растворах

По полученным данным была построена зависимость оптической плотности от концентрации бриллиантового зеленого водном и спиртовом растворах (рисунок 3.28).

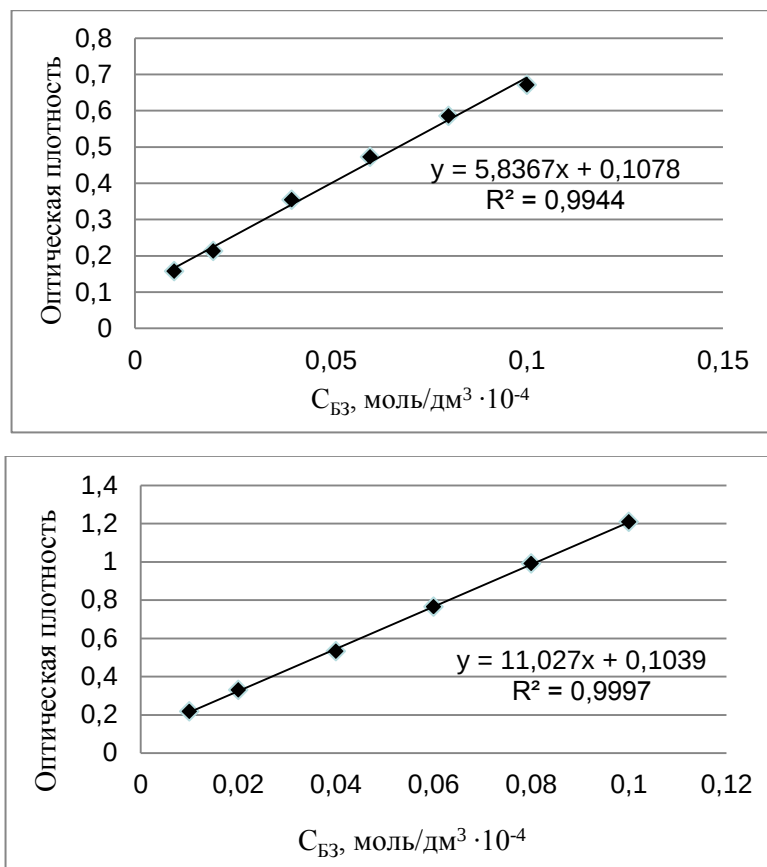


Рисунок 3.28 – Зависимость оптической плотности от концентрации бриллиантового зеленого в (а) водном и (b) спиртовом растворах

Из рисунка 3.28 видно, что в зависимости от концентрации БЗ, оптическая плотность возрастает линейно, как в водном, так и в спиртовом растворах, однако зависимость, полученная в спиртовом растворе носит более линейный характер.

Влияние pH среды на оптические свойства бриллиантового зеленого

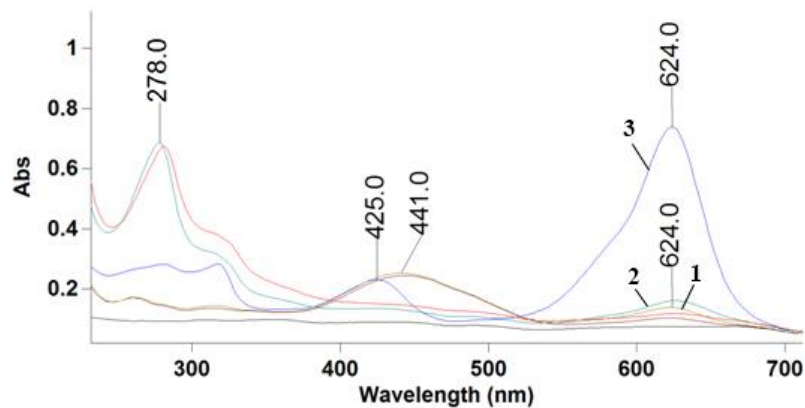


Рисунок 3.29 – Спектры поглощения бриллиантового зеленого 1 – кислая среда (0,05 м HCl), 2 – щелочная среда (0,05 м NaOH) 3 – нейтральная среда

Так как структура исследуемых трифенилметановых красителей сходна, то влияние pH среды на изменение интенсивности полос поглощения (рис.3.29) БЗ происходит по аналогии с ФО и ФК.

3.4.4 Исследование оптических свойств малахитового зеленого

Для изучения оптических свойств малахитового зеленого были сняты спектры поглощения в водном и спиртовом растворах в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. Были получены три характерных сигнала на 320, 430 и 620 нм (рисунок 3.30).

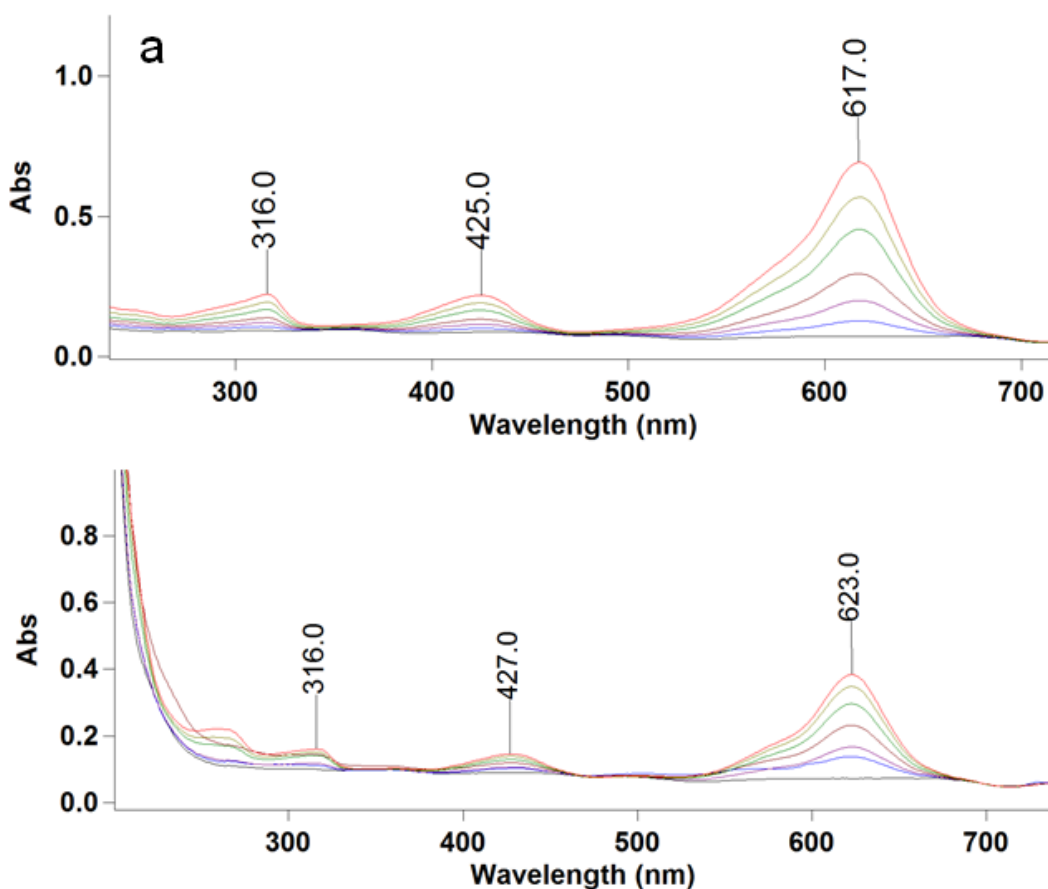


Рисунок 3.30 – Спектры поглощения малахитового зеленого в (а) водном и (b) спиртовом растворах

По полученным данным была построена зависимость оптической плотности от концентрации малахитового зеленого в водном и спиртовом растворах (рисунок 3.31).

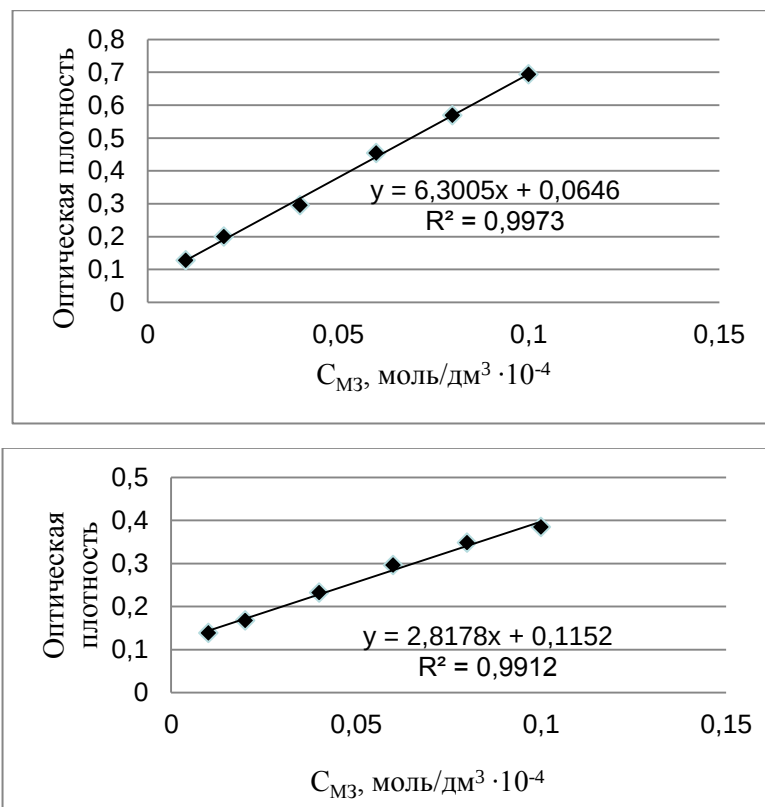


Рисунок 3.31– Зависимость оптической плотности от концентрации малахитового зеленого в (а) водном и (b) спиртовом растворах

Из рисунка 3.31 видно, что в зависимости от концентрации малахитового зеленого, оптическая плотность возрастает линейно, как в водном, так и в спиртовом растворах, однако зависимость, полученная в водном растворе носит более линейный характер.

Влияние рН среды на оптические свойства бриллиантового зеленого

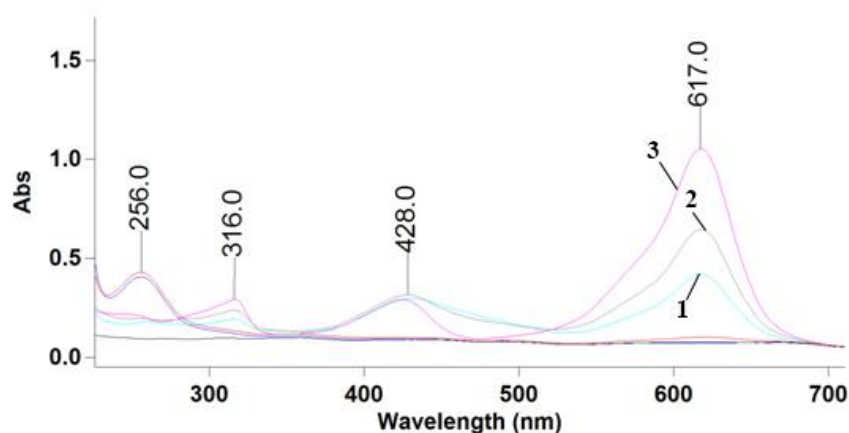


Рисунок 3.32 – Спектры поглощения малахитового зеленого 1 – кислая среда (0,05 м HCl), 2 – щелочная среда (0,05 м NaOH) 3 – нейтральная среда

Так как структура исследуемых трифенилметановых красителей сходна, то влияние pH среды на изменение интенсивности полос поглощения (рис.3.31) МЗ происходит по аналогии с ФО, ФК и БЗ.

Таким образом, по полученным результатам для последующего описания оптических характеристик была сформирована таблица оптических свойств красителей трифенилметанового ряда.

Таблица 3.1 Оптические свойства ТФМК

ТФМК	C, моль/дм ³	λ_{max}			
		Водный раствор	Спиртовой раствор	Кислая среда	Щелочная среда
ФО	$2 \cdot 10^{-5}$	543	550	568	568
ФК	$2 \cdot 10^{-5}$	540	550	561	561
БЗ	$2 \cdot 10^{-5}$	624	628	624	626
МЗ	$2 \cdot 10^{-5}$	617	623	618	620

Из таблицы 3.1. видно, что с помощью УФ-видимой спектроскопии не возможно совместное определение ФО и ФК, а также БЗ и МЗ.

Для сравнения двух методов определения трифенилметановых красителей была сформирована таблица 3.2, в которой отражены диапазоны концентраций и пределы обнаружения исследуемых красителей при подобранных условиях.

Таблица 3.2 Диапазоны определения ТФМК

ТФМК	Вольтамперометрия		Спектрофотометрия	
	Предел обнаружения, моль/ дм ³	Диапазон концентраций, моль/ дм ³	Предел обнаружения моль/ дм ³	Диапазон концентраций, моль/ дм ³
ФО	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$
ФК	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$
БЗ	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
МЗ	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-5}$

Из таблицы 3.2. можно сделать вывод, что для определения концентраций трифенилметановых красителей лучше подходит метод вольтамперометрии, т.к. ограничением метода спектрофотометрии является обязательное подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера, который не позволяет исследовать большой концентрационный диапазон.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Исключительное применение красителей минерального, растительного, или животного происхождения охватывает период, начиная с зарождения человечества и вплоть до 1859 г. Трифенилметановые красители являются одними из первых синтетических красителей, до сих пор сохранивших большое значение в различных областях человеческой деятельности. Спектр применения красителей этого класса весьма широк, в основном их используют для окраски шелка, хлопка, кожи и бумаги, как кислотно-основные индикаторы, кроме того, некоторые из них обладают мощными антигрибковыми, антибактериальными и антипаразитарными свойствами, благодаря чему нашли применение в медицине.

Изучение физико-химических свойств красителей необходимо для прогнозирования устойчивости окраски в различных средах, для исследования возможностей использования их в процессе комплексообразования с электрохимически и оптически неактивными соединениями и их определения. С точки зрения экологии, физико-химические свойства являются основой для количественного определения содержания красителей в рабочих зонах текстильной промышленности. Существуют различные исследования оптических и электрохимических свойств красителей трифенилметанового ряда для различных целей [3-13], однако они полностью не описывают их поведения при различных условиях и не включают в себя структурированную информацию о их свойствах.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Так как, данные, полученные в ходе исследования физико-химических свойств красителей трифенилметанового ряда, будут использоваться в дальнейшей разработке методики определения гепарина, то целесообразно проводить анализ конкурентных технических решений для методов определения гепарина. Данный анализ произведен с помощью оценочной карты, которая приведена в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентно-способность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Чувствительность	0,2	5	5	3	1	1	0,6
2. Простота методики	0,1	5	3	5	0,5	0,3	0,5
3. Отсутствие пробоподготовки	0,2	5	3	3	1	0,6	0,6
4. Простота аппаратного оформления	0,1	4	3	3	0,4	0,3	0,3
Экономические критерии оценки эффективности							
5. Экспресность	0,2	4	3	4	0,8	0,6	0,8
6. Стоимость оборудования	0,2	4	3	3	0,8	0,6	0,6
Итого	1				4,5	3,4	3,4

Б_ф- наша разработка;

Б_{к1}- хроматографические методы

Б_{к2}- спектрофотометрические

К конкурентным преимуществам исследования, можно отнести: чувствительность и быстрота определения.

4.1.3 Диаграмма Исикава

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- Выявление причин возникновения проблемы;
- Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- Оценка причинно-следственных связей.

Сначала формулируется существующая проблема, или дефект качества. Главные категории потенциальных причин – это оборудование, материалы, человек, процессы, менеджмент, измерительные средства и т. д. Для каждой главной категории на диаграмму наносятся все вероятные причины проблемы. Диаграмма Исикавы представлена на рисунке 4.1.

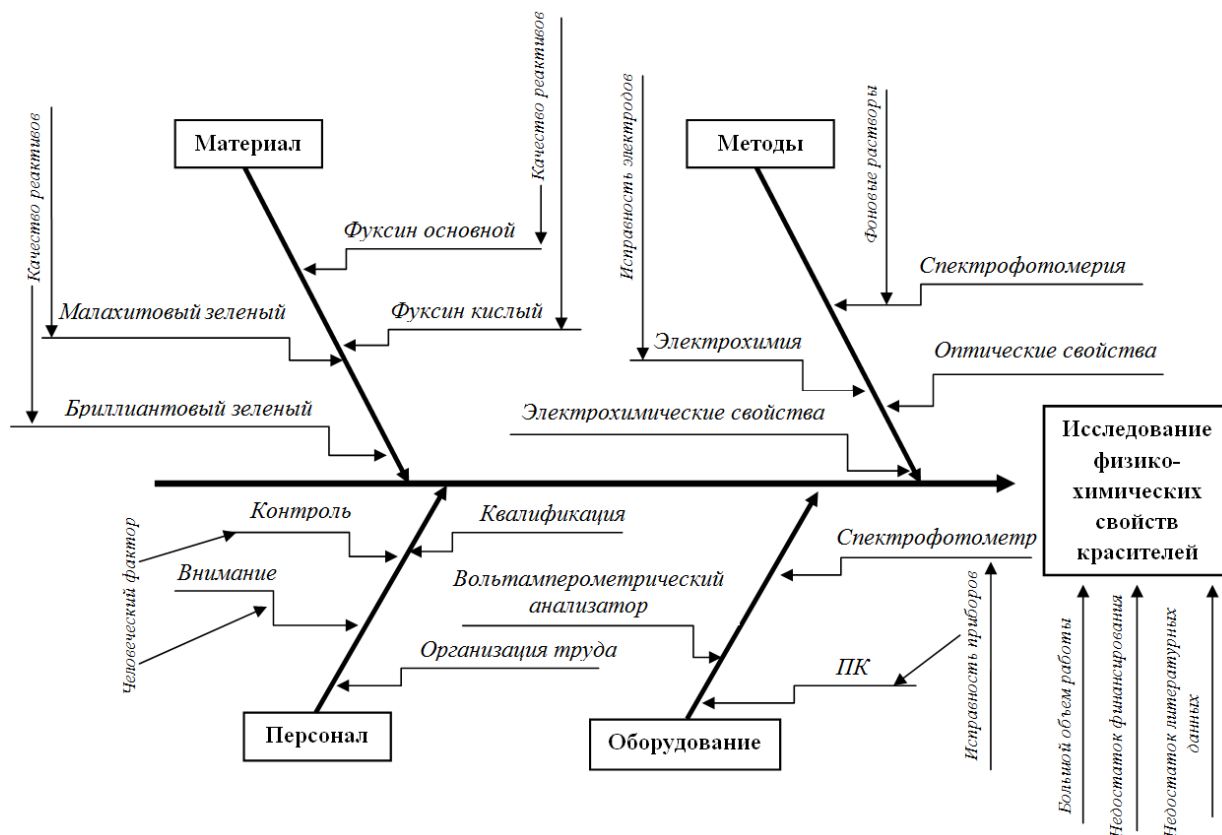


Рисунок 4.1 – Диаграмма Исикавы

4.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	1	2
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	3
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	3
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	1
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	2	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	33	40

При проведении анализа по таблице, приведенной выше, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (1)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так, значение $B_{\text{сум}}$ получилось от 44 до 30, что значит перспективность средняя.

Объемы инвестирования в текущую разработку крайне низки. Улучшение инвестирования позволило бы провести новые более качественные испытания.

4.1.5 Метод коммерциализации результатов научно-технического исследования

Существуют различные методы коммерциализации научных разработок. На данной стадии представленной научной разработки успешному продвижению способствует торговля патентными лицензиями, с

помощью которой будет достигнута передача третьим лицам интеллектуальной собственности на лицензионной основе.

При коммерциализации научно-технических разработок продавец (а это, как правило, владелец соответствующих объектов интеллектуальной собственности), преследует вполне определенную цель, которая во многом зависит от того, куда в последующем он намерен направить (использовать, вложить) полученный коммерческий эффект. Это может быть получение средств для продолжения своих научных исследований и разработок (получение финансирования, оборудования, уникальных материалов, других научно-технических разработок и т.д.), одноразовое получение финансовых ресурсов для каких-либо целей или для накопления, обеспечение постоянного притока финансовых средств, а также их различные сочетания.

При этом время продвижения товара на рынок во многом зависит от правильности выбора метода коммерциализации. Нами выбран инжиниринг.

Инжиниринг как самостоятельный вид коммерческих операций предполагает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

4.2 Контрольные события проекта

4.2.1 Инициация проекта

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки проект Российской Федерации «Наука» и гранта РФФИ «Мой первый грант» № 14-03-31562. Полученные в ходе исследований данные будут использованы для разработки экспрессной тест системы для определения гепарина в сыворотке крови.

Таблица 4.3 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследовать физико-химические свойства красителей трифенилметанового ряда
Ожидаемые результаты проекта:	Обосновать возможность использования полученных в ходе исследований данных для определения электрохимически и оптически неактивных соединений, таких как гепарин.
Критерии приемки результата проекта:	Результат должен технологически, экономически и экологически обоснован.
Требования к результату проекта:	Требование:
	Проблема проекта должна быть актуальной, имеющей технологическое, экономическое и экологическое значение.
	Установить вещественный состав и технологические свойства основного W-содержащего техногенного образования.

4.2.2 Организационная структура проекта

Организационная структура проекта представлена в таблице 4.4

Таблица 4.4 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Эрдман С.В.	руководитель проекта	Отвечает за реализацию проекта, координирует деятельность участников проекта.	2778
2	Криницына З.В.	эксперт	Консультирует по вопросам финансового менеджмента, ресурсоэффективности и ресурсосбережения	64
3	Назаренко О.Б.	эксперт	Консультирует по вопросам безопасности жизнедеятельности	64
4	Рыманова И.Е.	эксперт	Консультирует по части английского языка	18
5	Соколова В.А.	исполнитель	Выполняет отдельные работы по проекту	2778
ИТОГО:				5702

4.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения и допущения проекта представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5– Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта, руб.	500 000
3.1.1. Источник финансирования	Министерство образования и науки
3.2. Сроки проекта:	01.06.2015 г. – 31.05.2016 г.
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	01.06.2015 г.

4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. На рис. 4.1 представлен шаблон иерархической структуры работ по проекту.

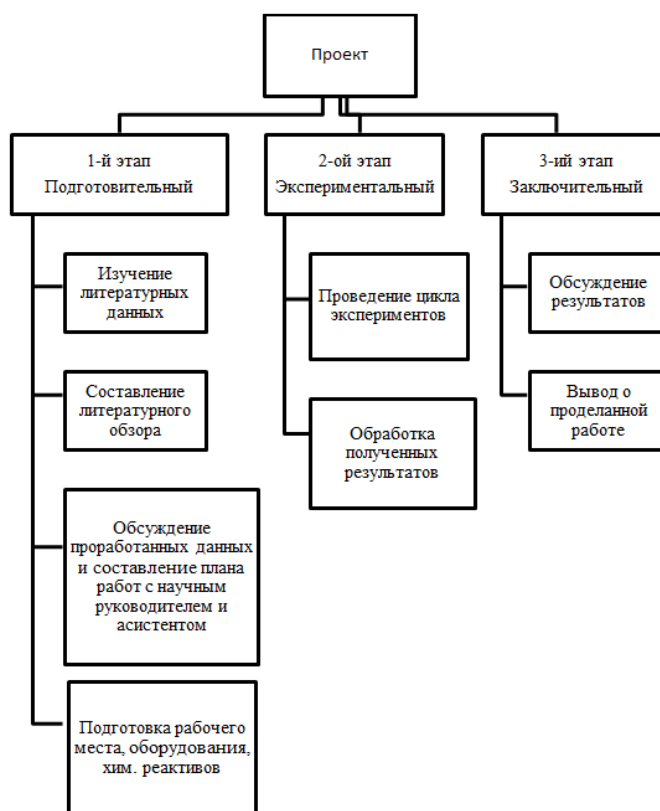


Рисунок 4.2 – Иерархическая структура работ проекта

4.3.2 Контрольные события проекта

Контрольные события проекта представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Контрольные события проекта

№, п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Литературный обзор по теме проекта	Сентябрь - октябрь, 2014 г.	Литературный обзор в ВКР
2	Постановка цели и задач	Октябрь, 2014 г.	Раздел цели и задачи в ВКР
3	Разработка плана экспериментальных работ	Ноябрь, 2014 г.	План работ
4	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида натрия	Декабрь 2014 – Апрель 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
5	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Май - Октябрь, 2015 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
6	Проведение процесса электрохимического окисления в растворах хлорида аммония	Ноябрь 2015 – Январь 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
7	Исследование полученных кинетических зависимостей, анализ продукта.	Январь - Февраль, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Март, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР
9	Оформление ВКР	Апрель - июнь, 2016 г.	Результаты экспериментов, представленных в ВКР

4.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта построен календарный и линейный графики проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы (табл. 4.7).

Таблица 4.7 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Составление технического задания	13	01.09.14	15.09.14	Эрдман С.В.
2	Изучение литературы	87	16.09.14	27.12.14	Эрдман С.В., Соколова В.А.
3	Выбор направления исследования	18	12.01.15	31.01.15	Эрдман С.В., Соколова В.А.
4	Теоретические и экспериментальные исследования	229	02.02.15	29.01.16	Эрдман С.В., Соколова В.А.
5	Обобщение и оценка результатов	21	01.02.16	26.02.16	Эрдман С.В., Соколова В.А..
6	Разработка технической документации и проектирование	51	29.02.16	29.04.16	Эрдман С.В., Соколова В.А. Криницына З.В. Назаренко О.Б., Рыманова И.Е.
7	Оформление комплекта документации	20	04.05.16	27.05.16	Соколова В.А..
И т о г о:		439			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График приведен в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме с сентября 2014 по июнь 2015

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Тк, кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																																
				сентябрь			октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь					
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
1	Литературный обзор по теме проекта	Инженер (дипломник)	61																																	
2	Постановка цели и задач	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	10																																	
3	Разработка плана экспериментальных работ	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	7																																	
4	Исследование электрохимических свойств фуксина основного и малахитового зеленого	ассистент, инженер (дипломник)	50																																	
5	Исследование оптических свойств фуксина основного и фуксина кислого	Ассистент, инженер (дипломник)	55																																	

Таблица 4.9 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме с сентября 2015 по июнь 2016

Код работы (из ИСР)	Вид работ	Исполнители	Тк, кал, дн.	Продолжительность выполнения работ																																																		
				сентябрь			октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь																							
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3																								
5	Исследование оптических свойств бриллиантового зеленого и малахитового зеленого	Ассистент, инженер (дипломник)	55																																																			
6	Исследование электрохимических свойств фуксина кислого и бриллиантового зеленого	Ассистент, инженер (дипломник)	48																																																			
7	Исследование комплексообразования красителей трифенилметанового ряда с гепарином	Ассистент, инженер (дипломник)	30																																																			
8	Обсуждение результатов Доработка экспериментальной части ВКР	Ассистент, инженер (дипломник)	20																																																			
9	Оформление ВКР	Научный руководитель, ассистент, инженер (дипломник)	40																																																			
							- инженер (дипломник)						- ассистент инженер						- руководитель проекта																																			

4.3.4 Бюджет научного исследования

Бюджет затрат на выполнение НИР составлялся с учетом проведения НИР за один год (365 дней). Затраты на НИР рассчитывали по статьям калькуляции, которые включают две группы затрат прямые затраты и накладные затраты.

4.3.4.1 Расчет материальных затрат научно-технического исследования

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса.

Все затраты на оборудование, реактивы, лабораторную посуду и средства защиты приведены в таблицах 4.10 – 4.14.

Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного научного проекта и имеющегося в данной научно-технической организации, учитывается в виде амортизационных отчислений. Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в организации, но используемого для выполнения конкретной темы.

Таблица 4.10 – Материальные затраты на оборудование

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб	Срок эксплуатации, лет	Амортизация, руб
Весы аналитические	1	44 600	44 600	10	4 460
Вольтамперометрический анализатор ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск)	1	150 000	150 000	10	15 000
Спектрофотометр Cary 60 (Agilent Technologies)	1	400 000	400 000	10	40 000
Итого:			59 460 рублей		

Таблица 4.11 – Материальные затраты на реактивы

Наименование	Масса, кг	Стоимость с НДС, руб/кг	Сумма, руб
Бриллиантовый зеленый	0,1	2 300	230
Малахитовый зеленый	0,1	4 500	450
Фуксин основной	0,1	7 800	780
Фуксин кислый	0,1	11 600	1 160
Итого:			2 620

Таблица 4.12 – Материальные затраты на лабораторную посуду

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Колба, 25 мл	1	130	130
Стакан мерный, 250 мл	2	50	100
Дозатор пипеточный	1	2500	2 500
Итого:			2 730

Таблица 4.13 – Материальные затраты на средства защиты

Наименование	Количество, шт	Стоимость с НДС, руб/шт	Сумма, руб
Халат	2	1 000	2 000
Перчатки	2	100	200
Итого:			2 200

Таблица 4.14 – Общие материальные затраты на научно-технические исследования

Вид затрат	Сумма, руб
Материальные затраты на реактивы	2 620
Материальные затраты на лабораторную посуду	2 730
Материальные затраты на средства защиты	2 200
Материальные затраты на оборудование	59 460
Итого:	67 010

4.3.4.2 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается

премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы (размер определяется Положением об оплате труда).

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (4.1)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (4.2)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.3)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводили с учетом работы 3-х человек – научного руководителя, консультанта и исполнителя. На выполнение НИР

понадобилось 258 рабочих дней. Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 4.15.

Таблица 4.15 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Ассистент	Инженер (дипломник)
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней	83	83	83
- выходные дни	66	66	66
- праздничные дни	17	17	17
Потери рабочего времени	24	24	24
- отпуск	24	24	24
- невыходы по болезни	-	-	-
Действительный годовой фонд рабочего времени	258	258	258

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{б}} \cdot (k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.4)$$

где $З_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

При расчете заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта учитывались месячные должностные оклады работников, которые рассчитывались по формуле:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{б}} \cdot K_{\text{р}} \quad (4.5)$$

где $З_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$K_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта проводился без учета премиального коэффициента $K_{\text{пр}}$ (определяется Положением об оплате труда) и коэффициент доплат и надбавок $K_{\text{д}}$.

Согласно информации сайта Томского политехнического университета должностной оклад (ППС) профессора доктора наук в 2014 году без учета РК составил 33162,87 руб., консультанта – 14584,32 руб., исполнителя – 7914,43 руб. Расчет основной заработной платы приведен в табл. 3.16.

Таблица 4.16- Расчёт основной заработной платы

Исполнители	З _б , руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , руб.	З _{дн} , руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , руб.
Руководитель	33162,87	-	-	1,3	43111,7	1871,5	2,5	4678,8
Ассистент (инженер)	14584,32	-	-	1,3	18959,6	823	12,5	10281,5
Инженер дипломник	7914,43	-	-	1,3	10288,8	446,6	132	58951,2

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнение темы:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4.6)$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 4.17 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 4.17 - Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Ассистент (инженер)	Инженер (дипломник)
Основная зарплата	4678,8	10281,5	58951,2
Дополнительная зарплата	561	1234	7074
Итого по статье С _{зп}	5240	11516	66025

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} * (Z_{\text{осн}}) \quad (4.7)$$

где $K_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.)

Отчисления на социальные нужды составляет 30,5 % от суммы заработной платы всех сотрудников. Отчисления на социальные нужды составляют отчисления в пенсионный фонд 22 %, отчисление на социальное страхование 2,9%, отчисления на медицинское страхование 5,1 %, страхование от несчастного случая 0,5 %.

Затраты на отчисления на социальные нужды рассчитывали по формуле:

$$Z_{\text{о.с.н.}} = 0,305 * Z_{\text{осн.}} \quad (4.8)$$

где $Z_{\text{о.с.н.}}$ – затраты на отчисления на социальные нужды, руб.

Накладные расходы

В эту статью включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = K_{\text{накл}} * (Z_{\text{осн}}) \quad (4.9)$$

где $K_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов составил 0,9.

Затраты на проведение НИР

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИР. В проекте не предусмотрены затраты, связанные с выплатой дополнительной заработной платы научно – производственного и прочего персонала проекта, научными и производственными командировками, оплатой работ, выполняемых другими организациями и предприятиями. Смета затрат приведена в таблице 4.18.

Таблица 4.18 - Смета затрат на выполнение НИР

Статьи затрат	Затраты, руб.
Сырье и материалы	7 550
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	59 460
Фонд заработной платы	82 781
Отчисления на социальные нужды	22 543
Накладные расходы	66 520
Итого	238 854

Проанализировав смету затрат на выполнение научно – исследовательской работы позволило сделать вывод, что существующий вариант решения, поставленной в магистерской диссертации химической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

4.3.5 Организационная структура проекта

Данный проект представлен в виде проектной организационной структуры.

Таблица 4.19 - Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

Проектная организационная структура научного проекта приведена на рисунке 4.3.

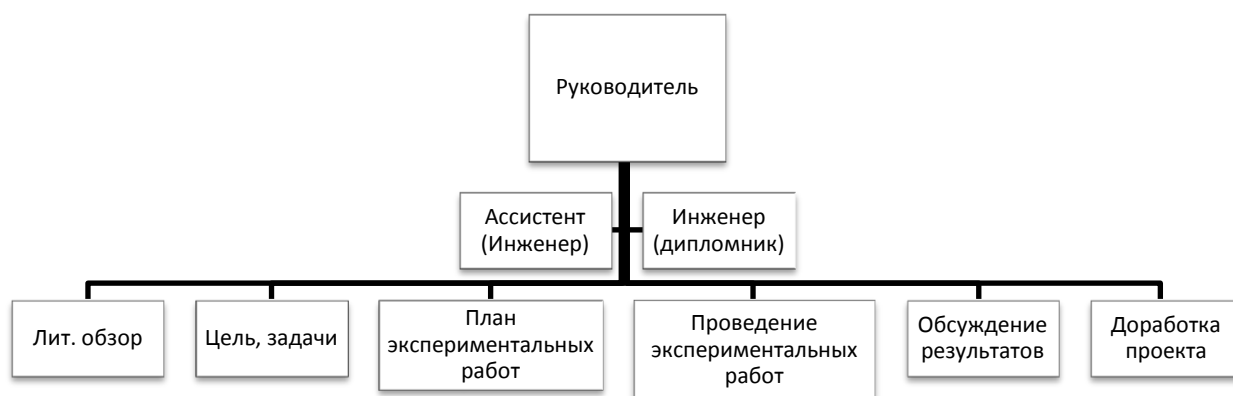


Рисунок 4.3 - Проектная организационная структура проекта

4.3.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (табл. 4.20).

Таблица 4.20 - Матрица ответственности

Этапы проекта	Эрдман С.В., руководитель проекта	Креницына З.В., эксперт	Назаренко О.Б., эксперт	Рыманова И.Е., эксперт	Соколова В.А., исполнитель
Составление технического задания	О				
Изучение литературы					И, О
Выбор направления исследования	О, И				И, О
Теоретические и экспериментальные исследования	О, И				И, О
Обобщение и оценка результатов	О, И				И, О
Разработка технической документации и проектирование	О				И, О
Оформление комплекта документации	О, С	О, С	О, С	О, С	И, О

Степень участия в проекте может характеризоваться следующим образом:

Ответственный (О)– лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход.

Исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение).

Согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

4.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта. План управления коммуникациями приведен в табл. 4.21.

Таблица 4.21 - План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1.	Статус проекта	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно (среда)
2.	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Участникам проекта	Еженедельно (понедельник)
3.	Документы и информация по проекту	Исполнитель проекта,	Руководителю проекта	Не позже сроков графиков и к. точек
4.	О выполнении контрольной точки	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже дня контрольного события по плану управления

4.3.8 Реестр рисков проекта

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Возможные риски проекта приведены в табл 4.22

Таблица 4.22 - Реестр рисков

№	Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Технический	3	5	высокий	Повышение требований, проработка технологии	Неисправность оборудования
2	Организационный	5	5	высокий	Финансирование проекта, расстановка приоритетов	Нехватка ресурсов
3	Управление проектом	1	4	низкий	Долгосрочное планирование	Некомпетентное управление

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

4.4.1. Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (табл. 4.29). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}}, \quad (4.10)$$

где I_{ϕ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

$\Phi_{\max}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.11)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – балльная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Сравнительная оценка характеристик приведена в таблице 4.29.

Таблица 4.23 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Электрохимический метод Исп. 1	Хроматографический метод Исп. 2
Чувствительность	0,30	5	3
Простота аппаратного оформления	0,20	5	3
Быстрота определения	0,30	4	3
Отсутствие пробоподготовки	0,20	4	4
Итого	1,00	4,5	3,9

$$I_{p-учн1} = 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,2 = 4,5$$

$$I_{p-исн2} = 3 \cdot 0,3 + 3 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,2 = 3,2$$

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет понять и выбрать более эффективный вариант решения поставленной в магистерской работе технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности, то есть получение оксидов кадмия электрохимическим окислением на переменном токе более эффективно, так как меньше материалоемкость, больше выход продукта.

Глава 5. Социальная ответственность

Введение

Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств красителей трифенилметанового ряда спектральными и электрохимическими методами. Полученные в ходе работы данные направлены на разработку датчика для косвенного определения электрохимически неактивных соединений, таких как гепарин. Кроме этого, полученные данные можно использовать для определения концентраций красителей в отходах промышленности.

Одной из важнейших частей исследовательской работы являются эксперименты, которые проводятся в лабораторных условиях. Основная работа основана на использовании двух установок лабораторного контроля: вольтамперометрический анализатор ТА-2 (ООО «Томьаналит», Томск) и спектрофотометр Cary60 (Agilent Technologies), которые не требуют большого количества обслуживающего персонала, т.к. число регулируемых параметров невелико. Однако регулирование этих параметров предполагает непосредственное нахождение рабочего около основной установки, к тому же всегда есть вероятность аварийной ситуации, поэтому в ходе решения поставленных в работе задач необходимо выполнять требования безопасности и применять обязательные меры предосторожности и защиты.

5.1 Профессиональная социальная безопасность

Таблица 5.1 – Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы при выполнении работ на рабочем месте

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1. Приготовление растворов красителей 2. Подогрев раствора красителей на электроплите 3. Работа на вольтамперометрическом анализаторе 4. Работа на спектрофотометре 5. Обработка результатов анализа	1. Химические 2. Микро-климат 3. Освещенность	1. Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов; 2. Электрический ток	Предельно допустимые концентрации (пдк) вредных веществ в воздухе рабочей зоны приведены в ГН 2.2.5.1313-03. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ. Средства защиты работающих. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. ГОСТ 12.1.006-84 Электромагнитные поля радиочастот. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля. ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. Федеральный Закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности"

5.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.

5.2.1 Химический

Одним из основных вредных факторов является химический. При проведении опытов использовались красители трифенилметанового ряда, некоторые из которых ядовиты, что довольно редко проявляется в общих отравлениях, а чаще выражается в раздражающем действии на кожу, а иногда (в виде пыли) — на слизистые оболочки. Попадая на кожу, некоторые вещества, могут вызывать омертвление тканей. Общими признаками отравления веществами этой группы красителей являются возбуждение, воспаление кожи, особенно резкое (со значительной отечностью) в области лица, предплечий, кистей, подмышечных впадин и под грудью, дрожание пальцев рук. Часто возникают жалобы на ощущение жара, сухость и напряжение во всем кожном покрове. У работающих на производстве известно немало случаев заболевания уха, горла, носа, сердечно-сосудистой системы, ЖКТ и периферической нервной системы.

Фуксин в чистом виде (даже при приеме внутрь) практически мало опасен. Однако, несмотря на малую опасность, при длительном воздействии на организм человека может вызывать образование метгемоглобина.

Бриллиантовый зеленый в производственных условиях может вызывать воспалительные заболевания кожи у рабочих. В целях безопасности необходимо предотвращать образование пыли в местах выделения вещества.

Употребление в пищу продуктов, содержащих малахитовый зеленый, опасно для человека, поскольку это соединение обладает выраженным канцерогенным действием. Вследствие простоты и низкой стоимости производства в некоторых странах этот препарат продолжают использовать в пищевой промышленности. Рыба и рыбные продукты, импортируемые из стран Латинской Америки, Китая, Тайваня и Юго-восточной Азии содержат остаточные количества этого химиката.

В соответствии с требованиями Европейского Союза максимальное содержание малахитового зеленого в пищевых продуктах не должно превышать 2 ppb (суммарно малахитового зеленого и Лейкомахитового зеленого).

Для уменьшения негативного воздействия вредных веществ на организм человека необходимо применять ряд мер защиты. Так как большинство веществ, используемых в эксперименте, вызывают заболевания кожи, необходимо использовать средства индивидуальной защиты при приготовлении растворов красителей, что бы исключить контакт вредных веществ с кожей рук. Так как, некоторые из исследуемых веществ труднорастворимы в воде, приготовление проводят путем нагревания раствора, которое следует проводить в закрытом вытяжном шкафу. Во время работы в вытяжном шкафу створки следует поднимать на высоту 20 - 30 см, чтобы в шкафу находились только руки [31]. Помещение лаборатории следует оснащать хорошей системой вентиляции и своевременно проветривать [32]. При работе в химической лаборатории необходимо включать и выключать вытяжную вентиляцию не менее чем за 30 минут до начала, и после окончания работ [33].

5.2.2 Микроклимат

Показателями, характеризующими микроклимат в производственных помещениях, являются:

- температура воздуха;
- температура поверхностей;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового облучения.

Таблица 5.2 - Оптимальные величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22-24	21-25	60-40	0,1
	Iб (140-174)	21-23	20-24	60-40	0,1
	IIa (175-232)	19-21	18-22	60-40	0,2
	IIб (233-290)	17-19	16-20	60-40	0,2
	III (более 290)	16-18	15-19	60-40	0,3
Теплый	Ia (до 139)	23-25	22-26	60-40	0,1
	Iб (140-174)	22-24	21-25	60-40	0,1
	IIa (175-232)	20-22	19-23	60-40	0,2
	IIб (233-290)	19-21	18-22	60-40	0,2
	III (более 290)	18-20	17-21	60-40	0,3

Микроклимат в лаборатории соответствует IIa (175-232) категории работ по уровню энергозатрат, Вт. Температура воздуха 20 °С, температура поверхностей 21 °С, Относительная влажность – 53%, Скорость движения воздуха 0,16 м/с.

5.2.3Повышенная температура поверхностей оборудования, материалов

Процесс приготовления растворов красителей проводится при температуре близкой к 100 °С. Неосторожное обращение с нагретой посудой и электроплитой может привести к ожогам.

Работы, при которых возможен перегрев стеклянного прибора или его поломка с разбрызгиванием горячих реактивов выполняются в вытяжных шкафах. Работающий должен надеть защитные очки (маску), перчатки и халат. Во избежание ожогов, поражений от брызг и выбросов нельзя наклоняться над посудой, в которой кипит какая-либо жидкость [33].

К коллективным средствам защиты от повышенных температур поверхностей оборудования, материалов и заготовок относятся устройства: оградительные и термоизолирующие [34]. В качестве средств личной защиты следует использовать рукавицы.

5.2.4 Электрический ток

Исследовательская работа основана на использовании двух установок лабораторного контроля, которые являются потребителями электрического тока, что создает необходимость обеспечить электробезопасность при работе с установкой.

Действие электрического тока на организм человека может быть тепловым (ожоги), механическим (разрыв тканей, растрескивание костей), химическим и биологическим (нарушение функций нервной системы и управляемых ею процессов в живом организме). При электротравмах могут быть внутренние (электрический удар) или внешние (ожог, металлизация, электрический знак) поражения организма человека.

Решающее влияние на степень поражения оказывают следующие факторы:

- величина поражающего тока, протекающего через тело человека;
- напряжение в электроустановках;
- продолжительность воздействия тока на организм человека;
- род и частота тока.

Под безопасным током обычно понимают ток такой величины, который дает возможность человеку самостоятельно оторваться от токоведущих частей. Величина тока зависит от сопротивления тела человека и приложенного к нему напряжения.

В нормативном документе ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты [35] приведены средства защиты при различных случаях.

Для обеспечения защиты от поражения электрическим током необходимо использовать такие средства защиты как: защитное заземление, зануление, изоляцию нетоковедущих частей. Для оптимальной защиты средства защиты могут применяться отдельно или совместно друг с другом для оптимальной защиты. Перед выполнением экспериментов необходимо проходить инструктаж по технике безопасности. Перед началом работы на

установке необходимо проверять сохранность изоляции [36]. При проведении экспериментов необходимо постоянно наблюдать за ходом эксперимента, установкой, а также следить за показаниями приборов, поддерживать необходимый уровень силы тока. Питание электроприборов лаборатории осуществляется от щита с разделительными трансформаторами, которое необходимо обязательно отключать при окончании работы с установкой.

К коллективным средствам защиты от поражения электрическим током относятся:

- оградительные устройства;
- изолирующие устройства и покрытия;
- устройства защитного заземления и зануления;
- устройства автоматического отключения;
- предохранительные устройства;
- знаки безопасности.

К средствам индивидуальной защиты относятся резиновые перчатки и резиновая обувь.

5.3 Экологическая безопасность

Красители трифенилметанового ряда не выбрасываются в атмосферу гидросферу и литосферу, в количествах, опасных для организмов. В лабораторных условиях, используются жидкие растворы красителей, которые по окончании исследований утилизируются в систему канализации. Там, путем разбавления, достигается концентрация, не опасная для окружающей среды. Данная исследовательская работа не подразумевает твердых и газообразных отходов, поэтому воздействие на атмосферу и литосферу исключено.

5.3.1 Перечень возможных ЧС на объекте техногенного характера

При проведении исследований по данной теме возможны такие ЧС как: химические аварии и пожары.

Химическая авария происходит в результате нарушения технологических процессов и приводит к выбросам опасных химических веществ в атмосферу в количествах, опасных для жизни и здоровья человека.

Пожары относятся к числу наиболее распространенных чрезвычайных ситуаций техногенного характера. Основные причины пожара: неисправность электрических сетей, проводки и оборудования, нарушение технологического режима и мер пожарной безопасности. Опасными факторами для здоровья человека являются высокая температура и отравление дымом, особенно угарным газом [37].

5.3.2 Разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий

При возникновении химической аварии надеть защитную ватно-марлевую повязку, отключить установку и покинуть помещение лаборатории. Важно сообщить о чрезвычайной ситуации ответственному за лабораторию. При подозрении на отравление необходимо обратиться к врачу, а также исключить физические нагрузки и употреблять большое количество молока и активированного угля [38].

В качестве противопожарной профилактики необходимо выполнять предупредительные мероприятия, направленные на устранение причин возникновения пожара. К ним также относится соблюдение технологического режима, содержание оборудования и электрических сетей в исправном состоянии.

При обнаружении пожара необходимо действовать быстро и использовать все доступные способы тушения пожара (песок, воду и огнетушитель). При неконтролируемом пожаре необходимо вызвать пожарную охрану и покинуть помещение, используя аварийные выходы. При сильном задымлении помещения передвигаться следует быстро, задержав дыхание и закрыв рот и нос влажной плотной тканью [39].

5.3.3 Пожаробезопасность

Источниками пожарной опасности при исследовании физико-химических свойств красителей трифенилметанового ряда являются электрические приборы: лабораторные установки и компьютер.

Основными причинами возникновения пожаров являются [40]: построение зданий без соблюдения СНиПОВ и Правил пожарной безопасности; несоблюдение норм пожарной безопасности работниками лаборатории; неправильное использование электрооборудования; здание не оборудовано необходимым пожарным оборудованием: оборудованные пожарные шкафы, пожарные щиты, а также огнетушители различного типа. Пожарная профилактика осуществляется с помощью мероприятий, которые подразделяются на технические, эксплуатационные, организационные, режимные [41].

Организационными мероприятиями являются правильная эксплуатация оборудования зданий, территории, своевременный инструктаж работников лаборатории.

Техническими мероприятиями являются соблюдение противопожарных норм и правил при проектировании зданий, а также содержание в исправном состоянии оборудования. Необходимо производить строгий контроль над соблюдением правил его эксплуатации и инструкций по противопожарной безопасности, важно применять автоматические устройства обнаружения, оповещения и тушения пожаров.

В качестве мер пожарной профилактики при проектировании и строительстве зданий и лабораторий повышают их огнестойкость; производят планировку с учетом признаков пожарной опасности; устанавливают противопожарные преграды; обеспечивают безопасные пути эвакуации (не менее двух выходов), соблюдают противопожарные требования к системам отопления и кондиционирования воздуха.

Мероприятия режимного характера регулируют режим и правила работы, выполнение требований техники безопасности.

Эксплуатационными мероприятиями являются своевременные ремонты, осмотр и испытания оборудования.

При раннем обнаружении пожара и его небольшой площади он может быть ликвидирован с помощью первичных средств пожаротушения, чаще всего – огнетушителей. Огнетушители подразделяются на несколько видов по типу огнетушащих средств: порошковые, углекислотные и воздушно-пенные.

Аэрозольные огнетушители применяются для тушения загораний на электроустановках до 380 В. Выпуск огнетушащего состава осуществляется под действием давления сжатого газа. В выходном сопле жидкая фаза заряда превращается в газожидкостную, образует аэрозольную струю и поступает в зону горения. При работе огнетушитель должен находиться в вертикальном положении.

При определении видов и количества первичных средств пожаротушения следует учитывать пожароопасные свойства горючих веществ и материалов, их отношение к огнетушащим средствам, а также площади защищаемых помещений. Также к первичным средствам защиты относятся кошма, пожарные рукава и песок [39].

Рабочая лаборатория оснащена современной системой пожарной сигнализации. Непосредственно в рабочем помещении расположены датчики, реагирующие на дым, а так же приемно-контрольный и охранно-пожарный прибор Гранит-3. Так же слева от входной двери расположен щит, который в случае возгорания дает возможность обесточить лабораторию. Так же лаборатория оснащена первичными средствами пожаротушения: огнетушителем порошковым ОП-4 (3) АВСЕ.

5.4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.4.1 Характерные для проектируемой рабочей зоны правовые нормы трудового законодательства

Основной опасностью, при проведении исследования является пожар, так как деятельность связана с использованием электроприборов. В связи с этим при проектировании рабочей зоны необходимо руководствоваться правовыми нормами, описанными в Федеральном Законе Российской Федерации от 22 июля 2008 г. N 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности" [43], в котором описаны правовые основы технического регулирования в области пожарной безопасности, обеспечение пожарной безопасности объектов защиты, классификация пожаров и опасные факторы их возникновения, классификация электрооборудования по пожаровзрывоопасности и пожарной опасности, а также системы пожарной защиты.

5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

При компоновке рабочей зоны необходимо учитывать все воздействующие факторы на человека. Рабочее место необходимо оборудовать хорошей вентиляцией. Для высокой точности проведения эксперимента необходимо следить за приборами учета, что обеспечивает хорошая освещенность помещения лаборатории. Электрооборудование должно иметь хорошую изоляцию. Лаборатория должна быть оснащена всеми средствами пожарной защиты. Верхняя одежда работников лаборатории хранится в закрытом шкафу.

5.4.3 Расчет освещения

При работе с лабораторными установками следует соблюдать необходимый режим освещения для более полного контроля над процессами и меньшей утомляемости персонала. Расчет требуемой освещенности

проводится согласно СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение». В табл. 5.3 указаны общие параметры рабочего помещения.

Таблица 5.3 – Параметры рабочего помещения

Наименование параметра	Обозначение	Значение
Длина	A	7 м
Ширина	B	5 м
Высота	H	3,2 м
Высота рабочей поверхности	$h_{p.п.}$	1,3 м
Требуемая освещенность	E	300 лк
Коэффициент отражения: стен	R_c	50%
потолка	$R_{п}$	50%
Коэффициент запаса	k	1,8
Коэффициент неравномерности освещения	z	1,1

Выбираем светильники типа ОД с $\lambda = 1,2$.

Принимаем $h_c = 0,2$ м и получаем $h = 3,2 - 0,2 - 1,3 = 1,7$ м.

Расстояние между соседними светильниками и от светильника до стены находим по формулам:

$$L = \lambda h = 1,2 \cdot 1,7 = 2,04 \text{ м};$$

$$L/3 = 2,04/3 = 0,68 \text{ м}.$$

Размещаем светильники в два ряда, в каждом из которых установлено два светильника типа ОД мощностью 40 Вт и длиной 1,23 м, причем разрыв между светильниками в ряду составляет 1,18 м. Учитывая, что в каждом светильнике установлены две лампы, общее число ламп в помещении $N = 8$.

Находим индекс помещения по формуле:

$$i = S/h(A + B) = 35/1,7 \cdot (7 + 5) = 1,72.$$

Коэффициент использования светового потока $\eta = 0,49$.

Световой поток лампы в таком случае равен:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot k \cdot z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 35 \cdot 1,8 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,49} = 5303,6 \text{ лм.}$$

Выбираем ближайшую стандартную лампу – ЛТБ 80 Вт со световым потоком 5200 лм и делаем проверку выполнения следующего условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд.}} - \Phi_{\text{л.расч.}}}{\Phi_{\text{л.станд.}}} \cdot 100\% \leq +20\%$$

Получаем:

$$-10\% \leq -1,99\% \leq +20\%;$$

Определяем электрическую мощность осветительной установки:

$$P = 8 \cdot 80 = 640 \text{ Вт}$$

План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами представлен на рис. 5.1.

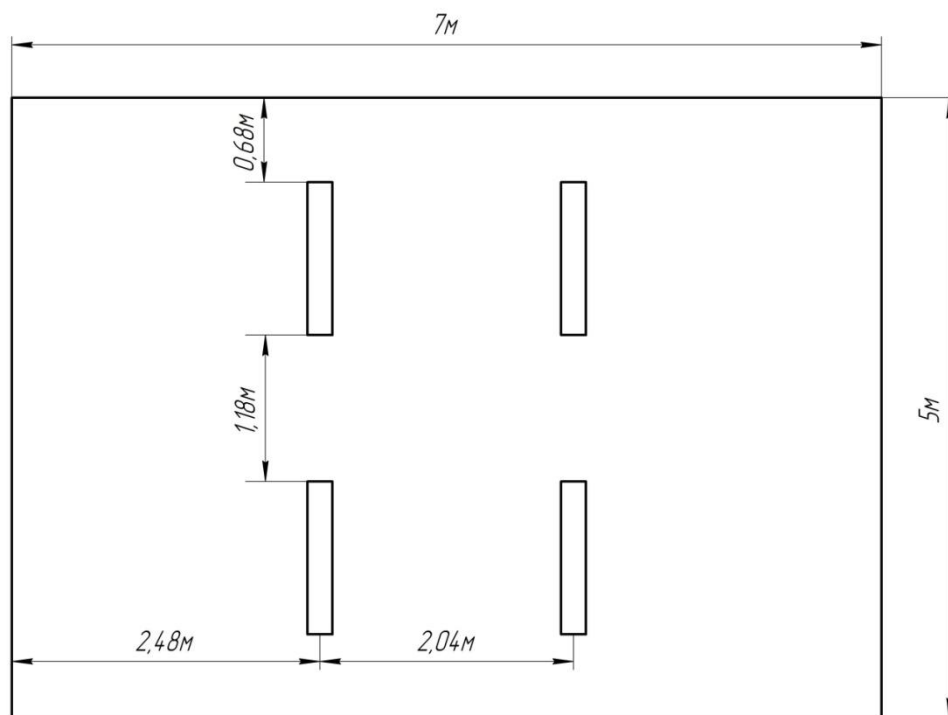


Рисунок 5.1 – План помещения и размещения светильников

Заключение

Исследованы электрохимические свойства трифенилметановых красителей в зависимости от влияния различных факторов (материал электрода, природа фонового раствора и pH). Получено, что:

- фуксин основной электрохимически активен на РПЭ в катодной области E от -0,6 до -1,4 В, потенциал пика -0,8 В при подобранных рабочих условиях - растворе натрия тетраборнокислого, 0,01M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (pH 9,18), $W=60$ мВ/с. Получена линейная зависимость в диапазоне концентраций фуксина от $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($R^2=0,9961$) предел обнаружения ФО составил $2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

- фуксин кислый электрохимически активен на РПЭ в катодной области E от -0,9 до -1,2 В, потенциал пика -0,9 В при подобранных рабочих условиях – растворе калия фосфорнокислого однозамещенного, 0,025M KH_2PO_4 (pH 6,86), $W=60$ мВ/с. Получена линейная зависимость в диапазоне концентраций фуксина кислого от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ ($R^2= 0,9984$). Предел обнаружения ФК составил $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

- малахитовый зеленый электрохимически активен на РПЭ в катодной области E от -0,2 до -0,8 В, потенциал пика -0,5 В при подобранных рабочих условиях - буферный раствор калия тетраоксалата с pH равным 1,65 при $W=180$ мВ/с. При оптимизированных условиях получена линейная зависимость в диапазоне концентраций для от $9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до $7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ($R^2=0,9987$), предел обнаружения МЗ составил $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

2. Было исследовано влияние pH среды на оптическую плотность и окраску красителей трифенилметанового ряда. Получены спектры исследуемых красителей в водном и спиртовом растворах: фуксин основной и малахитовый зеленый в водном растворе дают более линейную зависимость оптической плотности от концентрации красителя с максимумами поглощения 543 и 617 нм. Фуксин кислый и бриллиантовый зеленый более линейную зависимость оптической плотности от

концентрации красителя дали в спиртовых растворах, максимумы поглощения составили 550 и 628 нм. Предел обнаружения для всех красителей составил $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

3. Оценена возможность применения красителей в качестве модификаторов электродов для электрохимического определения гепарина.

Список публикаций студента

1. Соколова В. А. , Шабаета А. А. Сухая магнитная сепарация золошлаковых продуктов сгорания углей Кузнецкого бассейна // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова, Томск, 7-11 Апреля 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 277-279
2. Соколова В. А. , Вишенкова Д. А. Электрохимические свойства фуксина основного // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 1 - С. 246-248
3. Vishenkova D. A. , Korotkova E. I. , Sokolova V. A. , Kratochvil B. -. Electrochemical Determination of Some Triphenylmethane Dyes by Means of Voltammetry // Procedia Chemistry. - 2015 - Vol. 15. - p. 109-114
4. Соколова В. А. , Вишенкова Д. А. Применение спектрофотометрии для определения гепарина в лекарственных препаратах // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 120-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ,

Список используемых источников

1. Коган И.М., Химия красителей 3-е изд. под ред. А. И. Королева. – М.: Госхимиздат, 1956. – 696 с
2. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. М.: Химия, 1979. – С. 748-749
3. D. A. HALL, M. SAKUMA and P. J. ELVING. VOLTAMMETRIC OXIDATION OF TRIPHENYLMETHANE DYES AT PLATINUM IN LIQUID SULPHUR DIOXIDE. *Electrochimica Acta*. 1966, Vol. 11. pp. 337 to 350
4. Chun Hin Ng, C. Andre Ohlin, Bjorn Winther-Jensen. Characterisation of a series of triarylmethane dyes as light harvesters for photo-electrochemical systems. *Dyes and Pigments*. 2015; **115**: 96-101.
5. N. S. Kobotaeva, E. E. Sirotkina, E. V. Mikubaeva. Electrochemical oxidation of tritane dyes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2006; **42**, Issue 3: 268-271
6. Xuan Hu, Kui Jiao,* Wei Sun, Jia-Yu You. Electrochemical and Spectroscopic Studies on the Interaction of Malachite Green with DNA and Its Application. *Electroanalysis* 18, 2006, No.6, 613 – 620
7. Seema Singh*, Vimal Chandra Srivastava, Indra Deo Mall. Electrochemical Treatment Of Malachite Green Dye Solution Using Iron Electrode. *International Journal of ChemTech Research* Vol.5, No.2, pp 592-596
8. Shen-Ming Chen,* Ji-Yan Chen, R. Thangamuthu. Electrochemical Preparation of Poly(Malachite Green) Film Modified Nafion-Coated Glassy Carbon Electrode and Its Electrocatalytic Behavior Towards NADH, Dopamine and Ascorbic Acid. *Electroanalysis* 19, 2007, No. 14, 1531 – 1538
9. Qijin Wan a,* , Xiaoxia Wang b, Xing Wang a, Nianjun Yang. Poly(malachite green) film: Electrosynthesis, characterization, and sensor application. *Polymer* 47 (2006) 7684-7692

10. Jia-Yi Chen Shen-Ming Chen^{1*}, Wen-Hui Weng^{2*}, Ying Li¹, Shauh-Der Yeh. Simultaneous Detection of DNA Bases on Electrodes Chemically Modified with Graphene-New Fuchsin. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 3963 – 3973
11. Е.В. Рощина, И.В. Кульбачная, С.В. Ельцов, Н.О. Мchedлов-Петросян, Кинетика взаимодействия красителей фуксина основного и фуксина кислого с гидроксид ионом в мицеллярных растворах пав различного типа., *Вісник Харківського національного університету*. 2014. № 1136. Серія "Хімія". Вип. 24 (47), 31–38
12. Симакова Л.Г., Мандругин А.В., Фотометрическое определение сурьмы в сточных водах золотоизвлекательных фабрик. *Информационно-аналитический журнал Химическая и биологическая безопасность* 2002 №1-2
13. Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: сборник методических указаний. – Вып. 30. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2000. – 340 с. 172с
14. Андросов. В.Ф., Голомб А.М. Синтетические красители в текстильной промышленности. М., лёгкая промышленность, 1968. – 280с.
15. Винюкова Г.М. Химия красителей. М., Химия 1979. – 296 с.
16. Ворожцова Н.Н. Основы химии промежуточных продуктов и красителей Л., Госхимиздат 1955. – 540с.
17. Венкатараман К. Химия синтетических красителей Т.1. Л., 1956. – 805с. 396-410
18. Лаптев Н.Г. Богословский Б.М. химия красителей. Изд. 2-е – М.: Высшая школа 1970. – 424с. 118-184
19. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия 1977. – 592с.
20. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов Л.: Химия, 1980. 472с.
21. Венкатараман К. Химия синтетических красителей Т.4. Л., Химия 1975.

– 488с. 120-132

22. Венкатараман К. Химия синтетических красителей Т.2. Л., Химия 1957. – 166с. 808-813
23. Венкатараман К. Аналитическая химия синтетических красителей Л.: Химия 1979. – 576с.
24. Т. Виккерстафф. Физическая химия крашения. Пер. с англ. под ред. П. В. Мо-рыганова. М., Гизлегпром, 1956.
25. E. Waters. J. Soc. Dyers Colour., 60, 200 (1944),
26. C. H. Giles, / S. Shaw. J. Soc. Dyers Colour., 69, 481 (1953).
27. C. H. Giles, J. J. Greszek. Text. Res. J., 32, 506 (1962).
28. W. Titterington. Chem. Ind., 746 (1966).
29. E. / Stearns. The Practice of Absorption Spectrophotometry. New York, Wiley- Interscience, 1969.
30. C. A. Horstein. Galaxia, 57, 16(1974).
31. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р. Тухватулина, И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.В. Шаповалова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.
32. Опасные и вредные производственные факторы [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.nwbiot.narod.ru/152.htm>, свободный
33. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)
34. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих
35. ГОСТ 12.1.019 (с изм. №1) ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. Общие требования и номенклатура видов защиты, М.: ИПК Изд-во стандартов, 1979. – 14 с.
36. ГОСТ 12.4.011–89 ССБТ. Средства защиты работающих
37. Техногенные аварии [Электронный ресурс] – режим доступа:

- <http://pravmin74.ru/chelyabinskaya-oblast/zashchita-naseleniya/tehnogennye-avarii>, свободный
38. Техногенные аварии [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://pravmin74.ru/chelyabinskaya-oblast/zashchita-naseleniya/tehnogennye-avarii>, свободный
39. Техногенные аварии [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://pravmin74.ru/chelyabinskaya-oblast/zashchita-naseleniya/tehnogennye-avarii>, свободный
40. Причины пожара [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.rostpozh.ru/article/178-prichiny-pozhara.html>, свободный
41. Сафонов М.Н. Охрана труда в организации: справочное пособие / М.Н. Сафонов. - Мн.: 1997
42. Тушение пожаров в электроустановках [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://forca.ru/knigi/oborudovanie/tushenie-pozharov-v-elektroustanovkah-18.html>, свободный
43. Методические указания по разработке раздела «Социальная ответственность» выпускной квалификационной работы магистра, специалиста и бакалавра всех направлений (специальностей) и форм обучения ТПУ/Сост. Ю.В. Бородин, В.Н. Извеков, А.М. Плахов – Томск: Изд-во Томского политехнического универ-та, 2014. – 11 с.
44. Методические указания по разработке раздела «Соци-альная ответственность» выпускной квалификационной ра-боты бакалавров и магистров Института природных ресур-сов /Сост. Н.В. Крепша. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 53 с.

Приложение А

1.2. Triphenylmethane Dyes

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ4В	Соколова Вера Алексеевна		

Консультант кафедры ФАХ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Короткова Е.И.	д.х.н.		

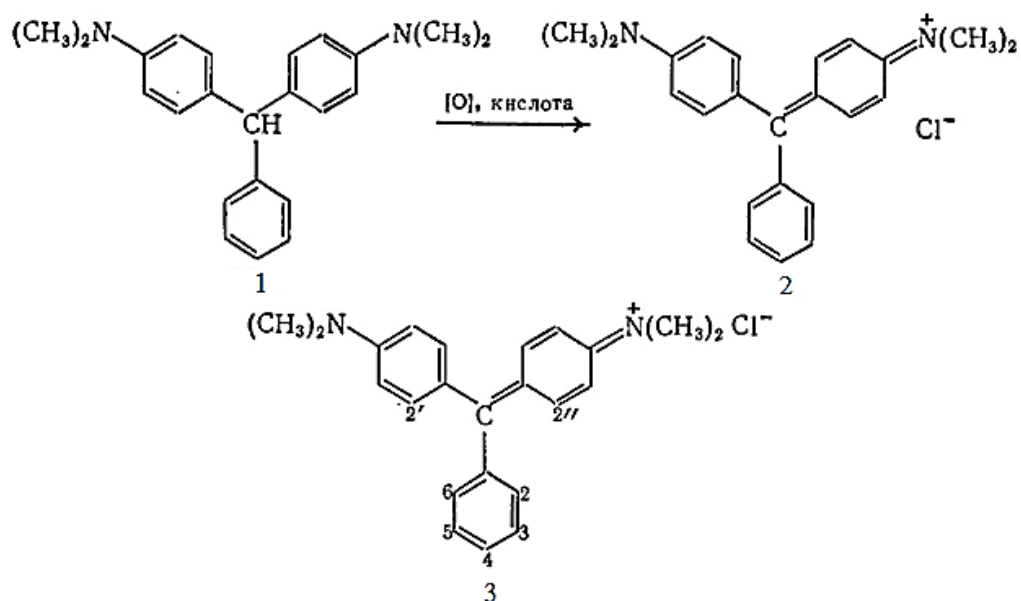
Консультант – лингвист кафедры ИЯПР :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Сыскина А.А.			

1.2 Triphenylmethane Dyes

Triphenylmethane dyes form a major subclass of basic dyes; and in spite of the advent of new superior dyes of other classes, many of them have still retained their importance.

Malachite Green (Cl 42000, Basic Green 4) (2) is prepared by condensation of two molecules of dimethylaniline with one of benzaldehyde. The leuco base (1), which is thus obtained, is then oxidized with oxidizing agents of high electrochemical potential such as lead dioxide to give the dye salt (2) with acid:

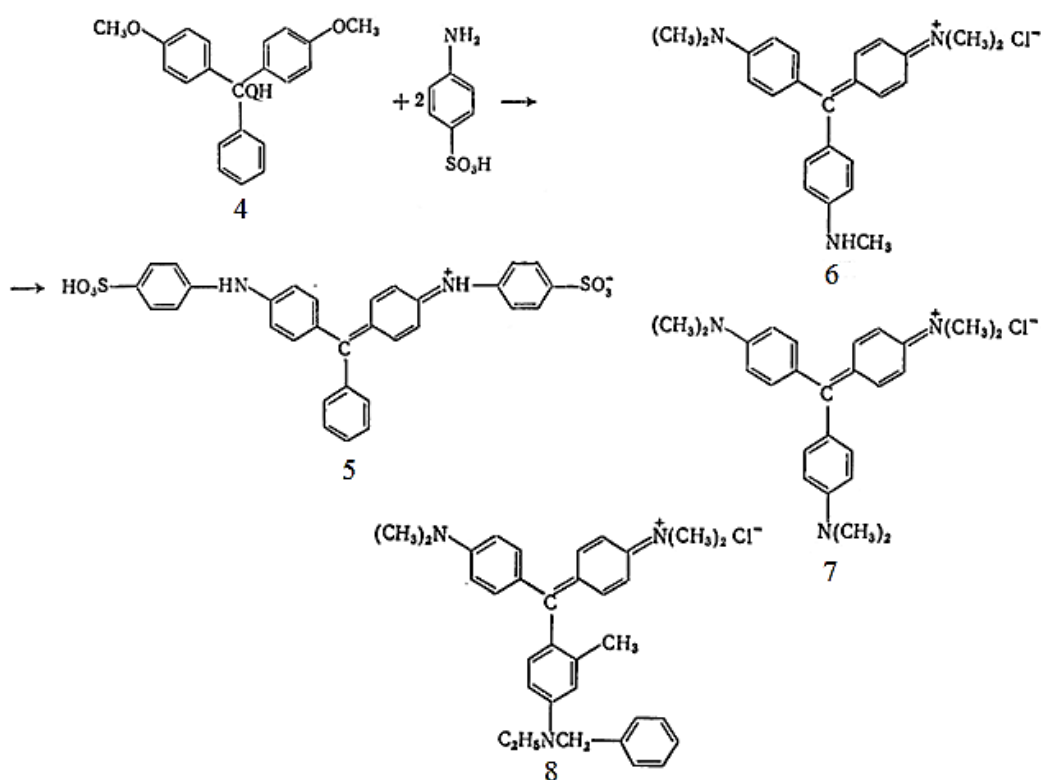


It has been observed that the yield of the resultant Malachite Green was dependent on the rate of addition of the oxidant to the 4,4'-dimethyldiaminotriphenylmethane (1). Rapid addition of the oxidant produced almost quantitative yield of (2), whereas slow addition of the oxidant resulted in yields below 35%. The lower yields are due to the formation of a hydrated form, which is susceptible to oxidation and decomposition.

Derivatives of Malachite Green, substituted by fluorine at the 2,3-; 2,4-; 2,5-; and 2,6-positions in the phenyl ring can be prepared by the condensation of the corresponding fluorine-substituted benzaldehydes with more than twice the molar quantity of dimethylaniline in the presence of zinc chloride, followed by oxidation and acidification. Similarly the 2',2''-difluoro derivative can be obtained

by reacting two molecules of 3-fluorodimethylaniline with a molecule of benzaldehyde in the presence of zinc chloride. The derivatives with fluorine atoms in ring A of (3) gave blue to bluish green dyeings of fairly good fastness to light, but the 2',2''-difluoro derivative was yellowish and rather fugitive to light. Other substituents such as chloro, nitro, and hydroxy groups in the ortho position with respect to the central carbon atom of triphenylmethane dyes were also responsible for the reduced lightfastness of such dyes.

Water-soluble diaminotriphenylmethane derivatives such as (5) can be conveniently prepared from the corresponding dimethoxy carbinol (4) by condensation with an appropriate aromatic amine sulfonic acid.

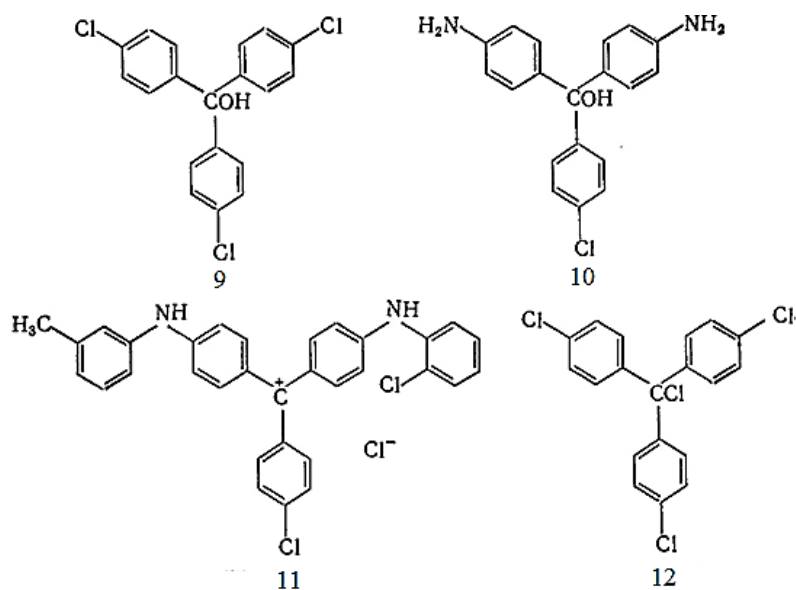


The discovery that basic dyes could be applied to polyacrylonitrile fibers has revived the interest in these dyes and their methods of preparation. Methyl Violet (Cl 42535, Basic Violet 1) (6), which is generally prepared by the oxidation of dimethylaniline by air with copper sulfate as catalyst in the presence of diluents such as phenol and salt, could be obtained in pure form and in good yield by carrying out the oxidation of dimethylaniline in the presence of an emulsifying

agent. Compounds such as sodium alkyl naphthalenesulfonate (Alkanol B), octyl alcohol, dibutyl phthalate, and dodecyltrimethylammonium chloride (Onyxsan S, Arganad 12) can be used as emulsifying agents.

Formation of Crystal Violet (Cl 42555, Basic Violet 3) (7) by the reaction of dimethylaniline vapors with aluminum chloride in vacuo was reported. The triphenylmethane dye (8), prepared by the condensation of Michler's hydrol and N-ethyl-N-benzyl-*m*-toluidine in the presence of sulfuric acid, and oxidation with lead dioxide, gives a brilliant blue shade on unbleached sulfite-treated cellulose, wood pulp, and ethyl cellulose.

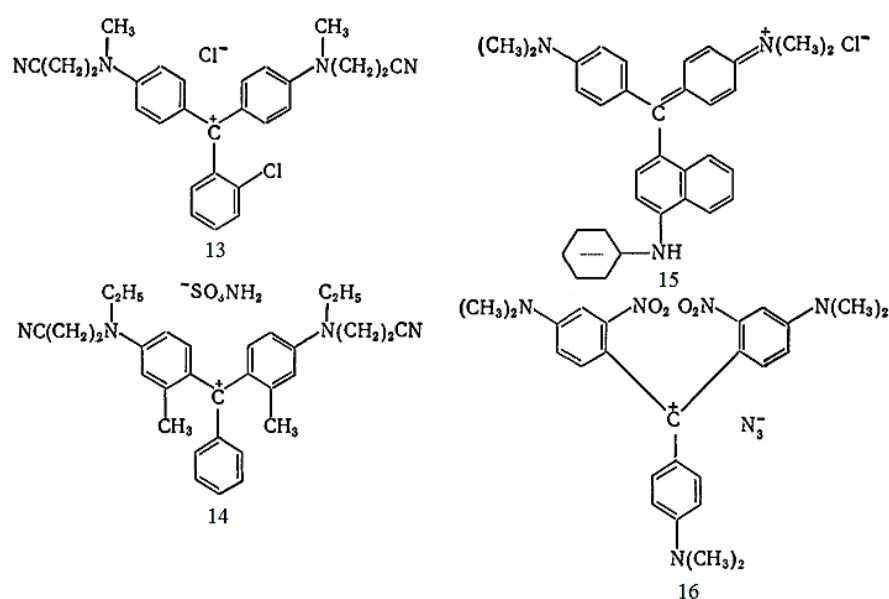
Dyes suitable for dyeing and printing acrylic fibers can be obtained by treating ammonia or primary aryl amines with 4,4',4''-trihalogenotri-phenyl carbinol (9).



The carbinol (9), m.p., 85°, is obtained by condensing *p*-chlorobenzotrichloride with two molecules of chlorobenzene in the presence of aluminum chloride or ferric chloride at 80° to 100°. By heating a mixture of (9) (182), copper powder (2), copper sulfate (10), and 25% ammonia (600 parts) in an autoclave at 195° to 200° for 10-12 hours, the diaminocarbinol (10) is obtained as a pale colored powder.

It gives a red-violet dye salt with acid, which gives a bordeaux shade on polyacrylonitrile, when applied from dilute acetic acid bath at the boil. Similarly

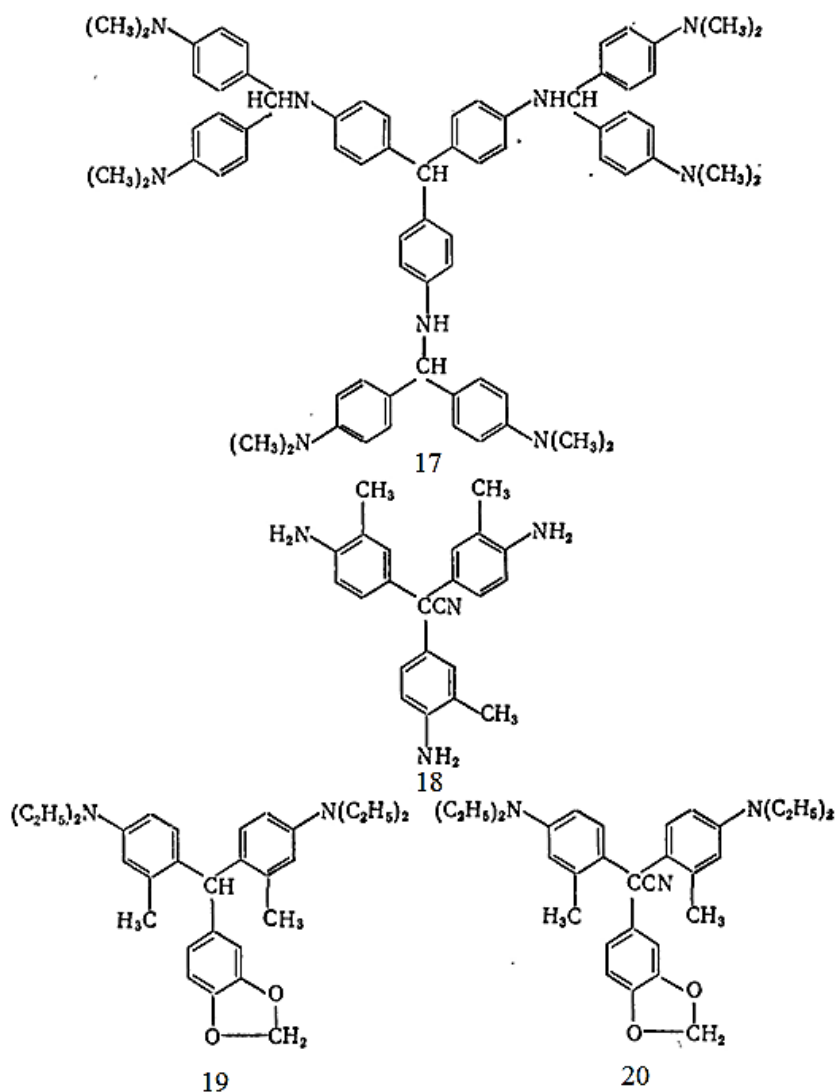
triphenylrosaniline can be obtained from (9) and aniline. The dyes obtained from the carbinol (9) are symmetrically substituted. Both symmetrical and unsymmetrical 4-halogeno-4',4''-diarylaminotriphenylmethane halides, such as (11), can be prepared from the aluminum chloride complex of 4,4',4''-trihalo-genotriphenylmethyl chloride (12), which unlike the carbinol (9) can react with arylamines in successive single steps. Thus, by reacting the aluminum chloride complex of (12) with one molecule of *m*-toluidine at 95-110°, in an inert organic solvent, the complex metal salt of 4,4'-dihalogeno-4''-(3''-methylphenylamino) triphenylmethane is obtained. By further reacting this with an excess of a second arylamine (e.g., *o*-chloroaniline) and finally by treating the product with dilute acid, the unsymmetrical dye (11) is obtained. A bright greenish blue dye (13) for acid-modified acrylic fiber has been prepared by heating a mixture of *o*-chlorobenzaldehyde with two molecules of *N*-methyl-*N*-(2-cyanoethyl)aniline in isopropanol in the presence of sulfuric acid or *p*-toluenesulfonic acid and urea. The leuco derivative, so obtained, is oxidized with lead dioxide and the resulting carbinol is treated with acid. The dyeings with this dye are stable to changes in pH. A similar dye (14), prepared from benzaldehyde and *N*-ethyl-*N*-(2-cyanoethyl)-*m*-toluidine, dyes from polyacrylonitrile have a yellowish green shade.



Many of the new triphenylmethane derivatives find potential use in photography, transfer sheet materials, and plexographic printing. Blue alcohol-soluble dyes such as (15) are useful in the manufacture of carbon papers and offset printing inks and for coloring nitrocellulose lacquers, waxes, and plastics. This dye is prepared by the condensation of Michler's ketone with N-cyclohexyl-1-naphthylamine in the presence of phosphorus oxychloride. The cyclohexyl ring may be further substituted by aliphatic groups. These reddish blue dyes are better than Victoria Blue B (Cl 44045, Basic Blue 26) and are not precipitated from alcoholic solutions even on long standing.

A paper printed with a solution of dinitro Crystal Violet azide (16), when developed by contact with 25% water in acetone or with kaolin, yields highly colored images.

Neutral or slightly alkaline solutions of tris-4[bis(4-dimethylamino-phenyl)methylamino]phenylmethane (17) are colorless. If such a solution is incorporated in coatings of transfer sheet materials or in a typewriter ribbon, and used with an acid-receptive sheet, a dark blue color is immediately developed. In the presence of an oxidizing agent, a reddish color is obtained, which along with the blue gives a violet shade. Thus, it is possible to obtain copies in blue and violet shades. Compound (17) is prepared by condensing three parts of Michler's hydrol with one of tris(*p*-aminophenyl)methane, obtained by the reduction of Pararosaniline.



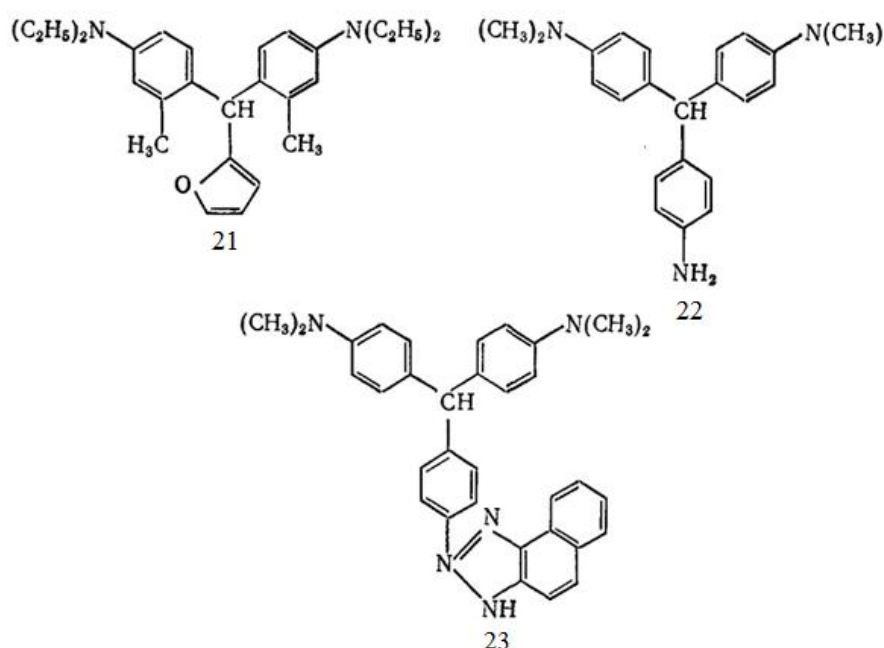
The cyano derivatives of dyes such as New Magenta (Cl 42520, Basic Violet 2) (18) are photosensitive products and are useful in actinometry and for photographic and photoduplication processes.

The colorless compound (XL) is prepared by treating New Magenta (25 parts) in water (350) at 45° with 95% sodium cyanide in water (25). The product is purified by dissolving in triethyl phosphate and diluting with water at 25° . All the operations should be carried out in the absence of UV light. The colorless, photosensitive cyano derivatives of triphenylmethane dyes can also be prepared by heating the parent dyes with excess sodium or potassium cyanide in sealed containers at 100° .

Photosensitive gray to black triphenylmethane derivatives such as (19) and (20), which are useful in textiles and other graphic arts, can be prepared by

condensation of piperonal with twice the molar quantity of N,N-diethyl-*m*-toluidine in the presence of an acid catalyst. The cyano derivative (20) is obtained by treatment of (19) with sodium cyanide. If a mixture of (19), 2-(*o*-chlorophenyl)-4,5-diphenyl-imidazolyl dimer, methanol, and dimethylformamide is dyed on paper, dried with infrared light, and irradiated with 2537-4200 Å light, a gray to black shade is obtained on the irradiated portion.[54] Similar results are obtained with the cyano compound (20).

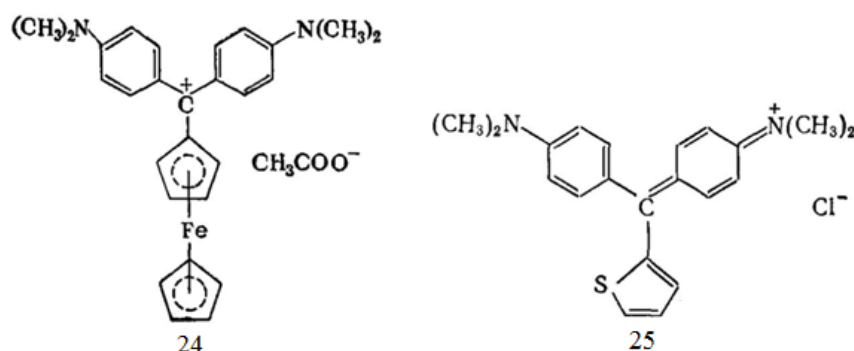
Triphenylmethane derivatives with heterocyclic systems, such as (21), which can be prepared from furfural and N,N-diethyl-*m*-toluidine, are useful for photographic processes.



The dye is prepared by the oxidation of the resultant leuco derivative. The dye from (21) is a fast dark green dye.

Triphenylmethane derivatives containing naphthotriazole groups were prepared by diazotizing a triphenylmethane derivative containing a free amino group, coupling with 2-naphthylamine, oxidizing with copper acetate in pyridine to obtain the triazole, and further oxidation with lead dioxide to the carbinol, which with acid gave the dye salt. Thus, (22) gave the dye salt of (23).

A ferrocene analog of Malachite Green (24) was prepared by the action of *p*-dimethylamino-phenyllithium (obtained from *p*-bromo-*N,N*-dimethylaniline) on methyl ferrocenoate in ether.



The dye base, m.p. 155-156°, with acetic acid gave the dye salt (24); but the color of the dye faded rapidly (half-life ~10 minutes). Addition of 10% ethanol to the acetic acid stabilized the dye considerably.

The replacement of the phenyl group of Malachite Green (2) by a ferrocenyl group results in a hypsochromic shift of the first band and a marked bathochromic shift of the second band. Introduction of a strongly electron donating methoxyl group in the free para position of Malachite Green brings about a similar effect (see Table 1).

Table 1 – Spectra of Malachite Green, Its *p*-Methoxy derivative and Its Ferrocenyl derivative

	$\lambda_{1, \text{HM}}$	$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{2, \text{HM}}$	$\epsilon_2 \cdot 10^{-4}$
Malachite Green	621	10,4	427	2,0
<i>p</i> -OMe deriv. of Malachite Green	608	10,6	465	3,4
Ferrocene analog of Malachite Green	607	5,2	457,5	1.8

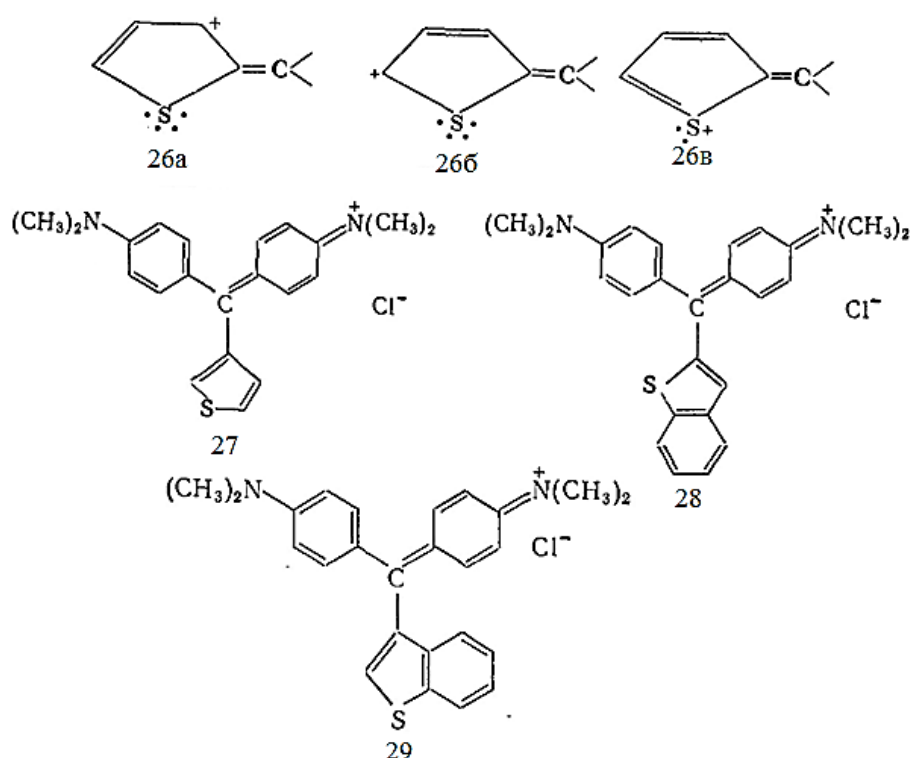
The thiophene analog (25) of Malachite Green, was prepared by the condensation of 2-thenaldehyde and dimethylaniline in presence of zinc chloride. The resulting leuco base was oxidized to the dye (25).

Alkyl or halogeno-substituted 2-thenaldehydes gave the corresponding triarylmethane dyes. Replacement of a phenyl group in (2) with the 2-thienyl group produces a most pronounced bathochromic shift in the second band (y band) of the absorption spectrum of these dyes (Table 2). The main absorption band of Malachite Green (x band) is due to the oscillation of an electron cloud across the molecule between the two auxochromes. The second, y band corresponds to an oscillation through the phenyl group and the third, x' band is associated with a secondary oscillation of higher amplitude.

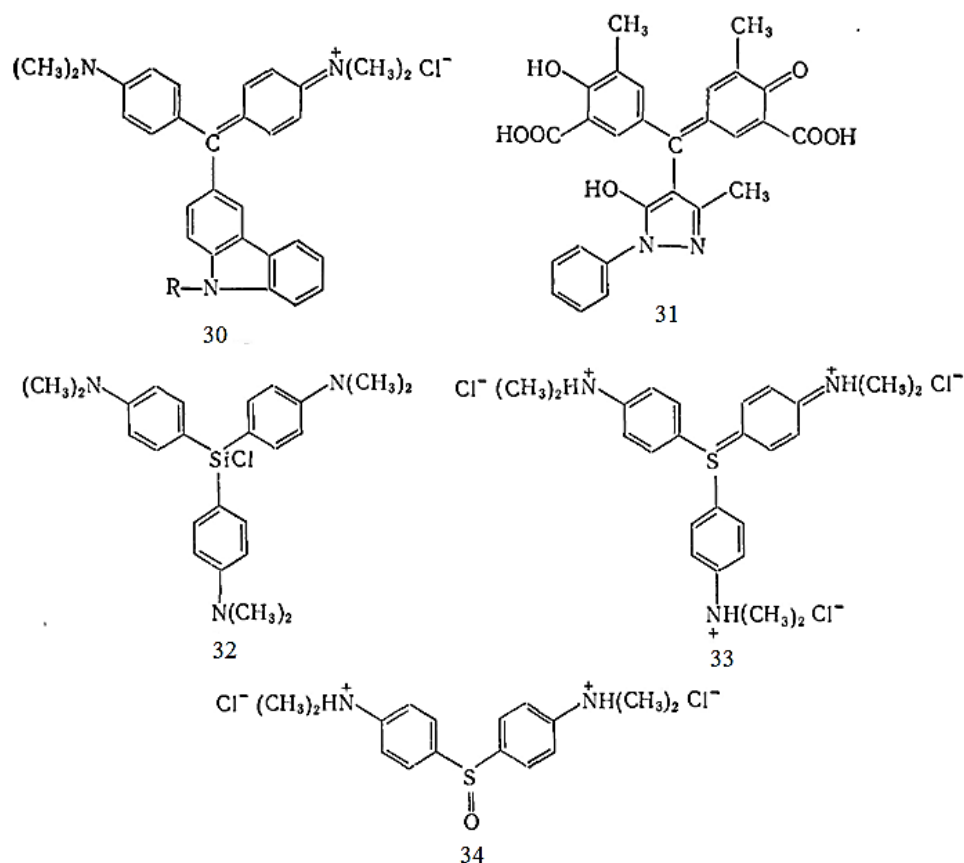
Table 2 – Absorption maxima in Acetic Acid

	$\lambda_{x, \text{HM}}$	$\varepsilon_x \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{y, \text{HM}}$	$\varepsilon_y \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{x', \text{HM}}$	$\varepsilon_{x'} \cdot 10^{-4}$
Malachite Green	620	9,58	428	1,88	320	1,76
Thiophene analog of Malachite Green	629	8,60	469	2,85	312	1,46

The bathochromic effect due to the introduction of the 2-thienyl group in place of phenyl group in Malachite Green is supposed to be due to the superior electron-releasing power of the thiophene ring compared to the benzene ring. By donating electrons to the central carbon atom, the thiophene ring is responsible for increasing the basicity of the nitrogen atoms with consequent lowering of absorption frequency. The electron-donating power of the thiophene ring can be visualized from the resonating structures (26a-26b). The 3-thiophene, 2-thianaphthene, and 3-thianaphthene analogs of Malachite Green (27-29 respectively) can be prepared from the corresponding aldehydes.



Similarly many other triarylmethane dyes containing two substituted phenyl groups and one heterocyclic group derived from pyridine, quinoline, 2-methylindole, carbazole, benzothiazole, benzoselenazole, phenothiazine, phenoxazine, phenoselenazine, and sulfonyldiphenylamines were prepared. Several of these dyes are suitable for filter and anti-halation layers for photographic materials. Condensation of carbazole and TV-methylcarbazole with Michler's ketone in the presence of phosphorus oxychloride gave violet dyes (30; R = H or Me) which were suitable for dyeing silk and cotton. A few triarylmethane dyes containing heterocyclic systems were listed in the second edition of the Colour Index. Wool Fast Blue FBL (CI 44510, Acid Blue 123) is an indole derivative; whereas Chromoxane Brown 5R (CI 44525, Mordant Brown 26) (31), which is prepared by condensing formaldehyde with 2,3-cresotic acid and then co-oxidizing the product with 3-methyl-1-phenyl-1,5-pyrazolone in nitrous acid, is a pyrazolone derivative. Because of the high cost, these dyes have limited commercial utilization.



The silicon analog of Crystal Violet (32), m.p. 230-232°, was prepared by reacting controlled amounts of *p*-dimethylaminophenyllithium with silicon chloride. In liquid sulfur dioxide and organic solvents (32) underwent reactions involving displacement of chlorine, but no compounds containing the R_3Si^+ cation could be isolated. Ultraviolet and infrared spectra reveal that (32) is markedly different; and the physical properties are also different, because, unlike Crystal Violet, (32) is not ionic in character. However, the sulfur analog of Crystal Violet (33) was a blue dye and was structurally similar to the triphenylmethane dye. The dye (33) was prepared by interaction of the sulfoxide (34) with dimethylaniline in the presence of phosphorus oxychloride. It dyed a pure blue shade on tannin-mordanted cotton and silk; but the lightfastness on cotton was, as usual, poor. With alkali it gave a dye base, which could be reconverted to the dye with acid. Other triphenylsulfonium chlorides such as (35), can be prepared by reacting suitably substituted phenols with thionyl chloride and anhydrous aluminum chloride. The

sulfonium chlorides formed insoluble salts with acid dyes and could be incorporated into bentonite.

A Crystal Violet analog containing two methylmercapto groups in place of dimethylamino groups, was prepared by the reaction of two molecules of thioanisylmagnesium bromide with one of p-dimethylamino- benzoic acid ester and treatment with dilute sulfuric acid. The dye with structure (36) was obtained. In color and other properties, it showed strong resemblance to Crystal Violet (37); and it was quite stable to hydrolysis. It had been observed earlier that the carbinols (37) and (38) gave colored salts with strong acids, and they were easily hydrolyzable.[70] Thus it appears that the replacement of a methylmercapto group by a dimethylamino group in (38) resulted in the stabilization of the salt owing to an increased mesomeric effect.

