

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 27–30 апреля 2021 г.). В 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 282 с.

ISBN 978-5-4387-1012-7 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1010-3

Сборник содержит труды участников XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области синтеза и изучения свойств функциональных материалов, физико-химических методов исследования материалов, наноматериалов, экологии, органического синтеза, а также катализа и нефтехимии.

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова.

ISBN 978-5-4387-1012-7 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1010-3

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021



Группа Компаний ЭФКО – одна из крупнейших компаний пищевой промышленности России, вертикально-интегрированный производитель жиров специального назначения, используемых в кондитерской, хлебопекарной и других отраслях пищевой промышленности, и крупнейший переработчик отечественных маслосемян. «ЭФКО» – ведущий экспортер подсолнечного масла; продукция компании поставляется в 50 стран мира. «ЭФКО» – производитель продуктов питания – майонезов, растительных масел, кетчупов и соусов, йогуртов и молока в России, под такими широко известными брендами, как «Слобода», Altero и Violio.

Главная опора в развитии компании – это инновации. Нам интересны следующие технологические направления:

- Биотехнологии масел и жиров
- Переработка масличных
- Растительное мясо
- Сахарозаменители (редкие сахара, сладкие белки)
- Ферментация шрота
- Эффективное молочное животноводство



Инновации – философия бизнеса ГК «ЭФКО»

Основная инновационная активность развивается в следующих ключевых компаниях Группы:



Ключевой центр исследований и разработок (R&D) ГК «ЭФКО»; он оснащен высокотехнологичным оборудованием, позволяющим проводить полный цикл исследований: от лабораторных до промышленных. На территории создана инфраструктура для обучения, комфортного проживания и досуга (научно-образовательный центр, рестораны, горнолыжный комплекс, детский сад и школа для детей сотрудников)



Центр поиска новых идей и точка входа для стартапов и внешних партнеров в контур открытых инноваций ГК «ЭФКО»



Венчурный фонд, осуществляющий инвестиции в высокотехнологические стартапы пищевой отрасли по всему миру. «Топливо для роста» – это именно то, что мы даем компаниям: инвестиции, опыт и сеть контактов

Самая главная причина побед ГК «ЭФКО» – это люди, работающие в компании. Реализация любого, даже самого перспективного проекта, была бы невозможна без увлеченных специалистов, поэтому их поиск – наша первоочередная задача. Мы активно ищем увлеченных специалистов для реализации масштабных проектов, способных изменить пищевую индустрию! Сделаем еду вкуснее, полезнее и доступнее вместе!



www.efko.ru



[efko_innovations](https://www.instagram.com/efko_innovations)



[fuel4growth](https://www.facebook.com/fuel4growth)

Какие возможности и перспективы роста ГК «ЭФКО» предлагает молодым специалистам?

1. Производственная и научная практика в разных подразделениях компании, включая инновационный центр «Бирюч»
2. Трудоустройство и для профессионалов, и для начинающих специалистов
3. Включение в группу специалистов, работающих над перспективными инновационными проектами с международной кооперацией



Что мы предлагаем молодым талантам:

1. Программа гарантированного карьерного роста для сотрудников, которые готовы учиться, развиваться и расширять свой кругозор
2. Стартовая заработная плата от 60 тыс. руб. с перспективой роста
3. Бесплатное жилье в корпоративном многоквартирном доме (для сотрудников ИЦ «Бирюч»)
4. Бесплатное лечение в собственном лечебно-диагностическом центре

Кого мы ищем?

Мы ищем людей, кто по своим личностным характеристикам готов воспринимать жизнь как увлекательное приключение, и кто готов вместе с нами менять пищевую индустрию.

Мы активно ищем специалистов, которые могут разрабатывать и создавать новые продукты (биотехнологов, генных инженеров, биохимиков, микробиологов, биоинформатиков), а также тех, кто будет помогать выстраивать новые направления бизнеса (аналитиков, менеджеров проектов, инженеров, дизайнеров, бизнес-администраторов и многих других)



Если Вы хотите присоединиться к нашей дружной команде, то пишите нам на startup@efko.ru с темой «работа мечты»



www.efko.ru



[efko_innovations](https://www.instagram.com/efko_innovations)



[fuel4growth](https://www.facebook.com/fuel4growth)

Торговая марка «Органика» – это современные технологии, надежность и качество, проверенное временем.

АО «Органика» является производителем лекарственных средств с 1962 года. Сегодня – это современный комплекс полного производственного цикла от субстанций до готовых лекарственных препаратов 20 фармакотерапевтических групп, половина из которых входит в Перечень жизненно-необходимых и важнейших лекарственных средств Министерства здравоохранения РФ.

АО «Органика» производит следующие лекарственные средства:

- стерильные лекарственные препараты:
 - препараты, содержащие сильнодействующие вещества: растворы для инъекций;
 - препараты, не требующие специального выделения в отдельное производство: растворы для инъекций;

- нестерильные лекарственные препараты:
 - препараты, содержащие сильнодействующие вещества: таблетки непокрытые, таблетки покрытые оболочкой;
 - препараты, не требующие специального выделения в отдельное производство: капсулы, таблетки непокрытые, таблетки покрытые оболочкой;

- фармацевтические субстанции:
 - фармацевтические субстанции, получаемые методами химического синтеза;
 - фармацевтические субстанции, получаемые методами выделения из химического сырья.

Также, на стадии разработки находятся инновационные препараты в нескольких лекарственных формах.

АО «Органика» является активным участником системы импортозамещения, обеспечивая доступность фармацевтической помощи для граждан страны. За 10 лет работы производственный портфель предприятия пополнился 17 наименованиями лекарственных препаратов, у 2 наименований был расширен диапазон дозировок. За период 2017-2020 гг. было проведено 9 рандомизированных клинических исследований, показавших клиническую биоэквивалентность производимых заводом препаратов с референтными.

На предприятии идет непрерывное обновление производственных мощностей и введение в работу новых современных технологических линий. Ориентируясь на потребителя, АО «Органика» определяет основную цель своей деятельности в области качества: выпуск конкурентоспособной продукции, удовлетворяющей требованиям и ожиданиям наших потребителей, динамичное развитие предприятия.

Для реализации этих целей и задач нам необходимы новые кадры, новые мысли, новые люди.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ С.И. Решетников	11
НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА МИКРОПРИМЕСЕЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ А.Р. Цыганкова	12
ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ Ti ₂ Ni И ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ Е.В. Абдульменова	14
СИНТЕЗ Ti ₂ Ni МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Е.В. Абдульменова, К.Е. Поповичев	17
РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ Д.В. Аверкин, Д.И. Беленький, Д.В. Вишневецкий	20
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОДНОФАЗНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ А.Д. Александрова, О.В. Лундовская	23
РАЗРАБОТКА ТРЕХФАЗНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА Д.А. Афанасьева, Т.А. Калиев	26
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ А.А. Ахмадиева, Н.И. Кахидзе	29
ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТРИКСОВ С ДОСТАВКОЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ Т.А. Серых, В.Т. Бадретдинова	32
ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИКАТОРА (Li) НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ MoO ₃ /Zr-Al ₂ O ₃ КАТАЛИЗАТОРОВ Р.П. Белоглазова, Д.Ю. Савенко, П.А. Румянцев	35
УСТАЛОСТНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ АНТИФРИКЦИОННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ А.А. Богданов	38
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ Ж. Болатова, А.В. Филимоненко	41
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Sn НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ РФЭС И.С. Бондарчук, И.А. Курзина, F.J. Cadete Santos Aires	44
ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ А.А. Бузаев, В.В. Жаркова	47
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО РАСТВОРА Gd ₂ Zr _{2-x} Mg _x O _{7-d} А.Ф. Бузина, И.А. Анохина	50
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9 В.Д. Валихов, Н.И. Кахидзе	53
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ SPS-СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И В ₄ C Д.С. Васильев, Т.Р. Алишин, О.С. Толкачев	56
ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ Ю.М. Водова, Д.Э. Усатова	59

PCL/CHLORAMPHENICOL/HEXAFLUORO-2-PROPANOL SOLUTION FOR FABRICATION OF VARIOUS BIOACTIVE DRUG DELIVERY MATERIALS A.A. Volokhova	62
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ПММА@CuFe ₂ O ₄ -CuO С ВЫСОКОЙ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ Е.А. Ворнакова, К.В. Сулиз	65
КОНТРОЛИРУЕМОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ СТИМУЛОВ Д.Е. Воткина, П.В. Петунин	68
ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТА ИЗ КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЫ С ПОМОЩЬЮ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов	71
ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЛОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА У.В. Горошкина, О.А. Лапуть	74
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ ГЕРМАНИИ И ЕГО ОКСИДЕ МЕТОДОМ МС ИСП С РЕАКЦИОННО-СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКОЙ Т.Я. Гусельникова, Н.С. Медведев	77
СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ Д.Е. Двоглазова, Г.И. Маразакова	80
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃ Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин	83
СИНТЕЗ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В РЕЖИМЕ СПУТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ Н.С. Евсеев, И.А. Жуков	86
ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ А.Е. Матвеев, Н.С. Евсеев, П.Ю. Никитин	89
ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ А.М. Захаркина, Ю. Гайнулина	92
ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПИЛОВОГО ФЛЮИДА П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова	95
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ИМИТИРУЮЩИХ ПЛУТОНИЙ-ТОРИЕВОЕ ДИСПЕРСИОННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО К.С. Иванов, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов	98
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В РЕАКЦИИ АРИЛИРОВАНИЯ ФОСФИНОВ ИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ К.М. Изосимова, И.А. Миронова	101
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С.А. Карасева, В.В. Ботвин	104
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. ИМИТИРУЮЩИХ ДИСПЕРСИОННОЕ REMIX-ТОПЛИВО А.А. Каренгин, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов	107
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ12, УПРОЧНЁННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ AlN Н.И. Кахидзе, В.Д. Валихов, М.А. Селиховкин	110

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ А.А. Качайлов, Д.С. Мартюшева	113
СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11Н-ИНДЕНО[1,2- <i>b</i>]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА А. Р. Коврижина	116
ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ СТУПЕНЧАТОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ Д.С. Корнеев, Д.Е. Двоглазова, Г.И. Маразакова	119
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА ИЗ TiNi В ПРОЦЕССЕ РОСТА МОДЕЛЬНЫХ КЛЕТОК Д.Р. Корсакова, С.Г. Аникеев	122
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО – АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ ЧЕЛОВЕКА А.А. Красников, Л.Л. Ферাপонтова, И.В. Захаров	125
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ А.А. Красников, Е.С. Львова	128
СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ГОРОДА КАЛУГИ – ИНДИКАТОР ПРЯМОГО ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В РЕКУ ОКУ А.В. Крицкая	131
МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ О-АЦИЛОКСИМОВ ТРИПТАНТРИНА А. А. Кузнецов, А.Р. Коврижина	134
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ZnO НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ А.Е. Кузнецова	137
СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДОЛ-3-КАРБИНОЛА И 3,3'-ДИИНДОЛИЛМЕТАНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС А.П. Лакеев	140
ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ МАСЛАМИ Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова	143
ВЫЯВЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ ГОРНОГО АЛТАЯ А.Д. Макарюк	146
СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБРАЗЦАХ ПОЧВ БАССЕЙНА РЕКИ ЧУЯ Н.А. Манченко	149
РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ СТРУЙНОЙ МЕЛЬНИЦЫ ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ОТХОДОВ А.В. Матвиенко	152
СИНТЕЗ КОМПОЗИТА MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ П.А. Мацкан, Е.В. Вышегородцева	155
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЕРКАПТОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ Р. Медведев, И. Амеличкин	158
ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ВИСМУТА Т.С. Назарова, О.А. Реутова	161

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ А.С. Нарущая, Н.Д. Истомирин	164
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ П.Ю. Никитин, А.Е. Матвеев, И.А. Жуков	167
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ А.С. Новикова	169
КОМПЛЕКС КУКУРБИТ[6]УРИЛА С МЕТИЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ К.Ю. Новолоков, М.В. Михальченко	172
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПОЧВ ПОЙМЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫМИ ТЕХНОГЕННЫМИ СОЛЯМИ НЕФТЕПРОДУКТОВ М.В. Носова, В.П. Середина	175
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В.О. Окладникова, М.Н. Григорьева, О.С. Очиров, С.А. Стельмах	178
ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНАНТРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ А.Т. Ордабаева, М.Г. Мейрамов, Н.М.Иванова	181
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ЛИФТ-РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Г.Ю. Назарова, П.Д. Безруких, Е.Ф. Гриценко	184
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИОНОВ ХРОМА А.Ю. Осипова, Д.Т. Валиев	187
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКВАКОБАЛАМИНА С ГИПОГАЛИТАМИ В.С. Осокин, И.А. Деревеньков	190
ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КАК МЕТОД ПОСТОБРАБОТКИ 3D ЯЧЕЙСТЫХ СТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ: ОГРАНИЧЕНИЯ И СЛОЖНОСТИ А.А. Павельева, Д. Храпов, М.П. Козадаева	193
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ В.Д. Пайгин, Т.Р. Алишин, Д.Т. Валиев	196
ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СУСПЕНЗИОННОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ НА ВРЕМЕННЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ К.К. Паушкина	199
ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ СПЛАВА 1550 УПРОЧНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ TiB_2 В.В. Платов, Н.И. Кахидзе, Г. Канзаманова	202
ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ А.А. Прач, В.В. Заречнев, И.О. Парий	205
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА А. Прядко, С.В. Синявский	208
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 НА АДСОРБЦИЮ КРАСИТЕЛЯ М.Д. Райгель	211
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. ИМИТИРУЮЩИХ ДИСПЕРСИОННОЕ МОХ-ТОПЛИВО В.И. Расторгуев, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов	214

СРАВНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МИШЕНЕЙ Zn, Bi, Ti, Sn И Mn В ВОДЕ О.А. Реутова	217
ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕРЕВА ПАВЛОВНИИ М.Н. Романова	220
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев, Д.Н. Лыткина	223
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТИТАНОСИЛИКАТЫ SiV И AM-4 ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ Г.О. Самбуров, Г.О. Калашникова, Д.В. Грязнова	226
СИНТЕЗ НОВЫХ АЛЬДАЗИНОВ 11Н-ИНДЕНО[1,2-В]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА Е.И. Самородова, А.Р. Коврижина	229
МОДИФИКАЦИЯ ГРАФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АРИНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЕМКОСТНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Е.В. Свиридова	232
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Al-Mg И Al-Zr С.Д. Соколов	235
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ СМЕСЯМИ-ИНГИБИТОРАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова	238
Ag- AND CeO ₂ -DECORATED GRAPHENE OXIDE FOR 4-NITROPHENOL REDUCTION A.V. Taratayko	241
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ИМИТИРУЮЩИХ УРАН-ТОРИЕВОЕ ДИСПЕРСИОННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО А.Е. Тихонов, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов	244
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ И ДРЕВЕСИНЫ ПАВЛОВНИИ Ю.А. Троцкий	247
РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ХРОМАТОГРАФИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ П-СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ОТ УКАЧИВАНИЯ Е.В. Упыренко	250
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ Д.Э. Усатова, Ю.М. Водова	253
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО TiO ₂ , ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОДЕ Ж.П. Федорович, Е.Д. Фахрутдинова	256
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ДОЛОМИТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНОГО MgO О.Х. Хабибуллаев	259
РОЛЬ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СОСТАВЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ Д.В. Цуран	262
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЯХ (СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ) А.М. Черемнов	265

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ СОСТАВА: ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-АЛЬГИНАТ НАТРИЯ А.А. Черкасов, А.А. Чернышев Д.Н. Лыткина	268
ПРИМЕНЕНИЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ZnO-Ag ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В.Р. Чжоу, О.В. Бакина, К.В. Сулиз	271
КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ni НА СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ В ТКАНЯХ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ А.С. Шептор	274
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА А.Ю. Шибяев, К.Ю. Новолоков	277
ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА НАНОЧАСТИЦЫ ZnO А.А. Юдникова, Д.А. Ошкин	280

УДК544.47:544.723

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В АДсорбЦИИ И КАТАЛИЗЕ

С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

NON-STATIONARY PROCESSES IN ADSORPTION AND CATALYSIS

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Pr. Akademika Lavrentieva 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

***Abstract.** One of the promising approaches to the development of new and optimization of existing catalytic and adsorption technologies is their implementation in non-stationary conditions. The lecture discusses heterogeneous reactions of partial oxidation of hydrocarbons, some oil refining processes and the process of water vapor adsorption during drying of industrial gases carried out under non-stationary conditions.*

Адсорбция реагентов на поверхность катализатора является одной из основных промежуточных стадий катализа. С другой стороны, явление адсорбции играет основополагающую роль также и в решении экологических проблем. Одним из широко используемых методов, обеспечивающих практически полное разделение и очистку газовых смесей от примесей, содержащихся в малых концентрациях, является адсорбционный метод, который основан на процессе поглощения газов поверхностным слоем твердого тела - адсорбента. В лекции рассмотрены наиболее широко применяемые типы адсорбентов: цеолиты, силикагели и оксид алюминия. Основное внимание уделено процессу адсорбционной осушке сжатого воздуха от паров воды, который получил широкое распространение практически во всех отраслях современной промышленности и производственных процессах.

Одним из перспективных подходов к разработке новых и оптимизации существующих каталитических технологий является их проведение в нестационарных условиях. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулирования реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора. В лекции рассмотрены гетерогенные реакции парциального окисления углеводородов и некоторые процессы нефтепереработки.

В теоретическом плане рассмотрены основные механизмы протекания гетерогенных реакций: Лэнгмюра-Хиншельвуда, Эли-Ридила и окислительно-восстановительный. Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента – скорости подачи газовой смеси, выбору размера зерна катализатора, при которых протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии. Рассмотрены критерии, позволяющие определить кинетическую область осуществления реакций.

УДК 543.42; 54-482

**НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ВВЕДЕНИЯ КОНЦЕНТРАТА
МИКРОПРИМЕСЕЙ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

А.Р. Цыганкова

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3, 630090

E-mail: alphiya@yandex.ru

**NEW EFFICIENT METHODS FOR CONCENTRATION AND INJECTION OF THE TRACES
CONCENTRATE IN THE SPECTRAL ANALYSIS OF HIGH-PURITY SUBSTANCES AND
FUNCTIONAL MATERIALS**

A.R. Tsygankova

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogov str., 2, 630090

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: alphiya@yandex.ru

***Abstract.** Determining traces in the high-purity substances is a relevant analytical challenge. It is known that the number of impurities and their concentration is affected by the functional properties of materials. The suitable analysis procedures are multi-element methods characterized by low limits of detection, high precision and wide dynamic range. The detailed studying of elemental composition of high purity substance can provide valuable information about effect of certain impurity on applied properties.*

Введение. Вещества с низким содержанием технологически важных примесей – это основа современного материаловедения. Получение простых высокочистых веществ важно для фундаментальных исследований их свойств, обусловленных собственной физико-химическими и химико-аналитическими свойствами элементов. При этом открытие уникальных свойств высокочистых веществ способствует увеличению области практического применения таких соединений.

Развитие методов очистки веществ непосредственно связано с развитием инструментальных многоэлементных методов анализа с низкими пределами обнаружения примесей. Ужесточение требований, предъявляемые к особо чистым веществам в современной науке и технике, обуславливают необходимость расширения списка определяемых микропримесей с одновременным снижением их пределов обнаружения. При достижении границ чувствительности инструментальных методов количественного химического анализа неизбежно применение специальных способов пробоподготовки, позволяющих снизить пределы обнаружения микропримесей, например, их предварительное концентрирование. Кроме того, отделение основы дает возможность уменьшить количество необходимых стандартных образцов, поскольку можно получать концентраты на единой основе, например на основе угольного порошка или водного раствора. Стоит отметить, что с применением

предварительного концентрирования можно достигнуть низких пределы обнаружения на оборудовании предыдущего поколения.

В докладе будут подробно освещены два аспекта, позволяющие существенно снизить пределы обнаружения аналитов современными многоэлементными методами – атомно-эмиссионная и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП, МС ИСП):

- сочетания различных эффективных способов концентрирования микропримесей с использованием микроволнового излучения с достоинствами электротермического испарения концентратов микропримесей, применение различных вариантов реакционной отгонки для широкого круга высокочистых объектов (высокочистые химические реактивы, кремний, германий их оксиды; висмут, кадмий, теллур, молибден и их оксиды и др.);

- использование электротермического испарения для прямого ввода концентратов аналитов в индуктивно связанную плазму.

Будет проведено сравнение достигнутых метрологических характеристик для указанных подходов в сочетании с АЭС ИСП и МС ИСП.

Рассмотренные методики количественного химического анализа эффективно отображают аналитические возможности многоэлементных спектральных методов – АЭС ИСП и МС ИСП. Сочетание этих методов с предварительным селективным отделением основы позволяет получить подробную информацию о примесном составе высокочистых веществ.

УДК 54.055: 621.762.01:66.094.25

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗЫ Ti_2Ni И ЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ

Е.В. Абдульменова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: eva5@tpu.ru

FORMATION OF THE Ti_2Ni PHASE AND ITS INTERACTION WITH HYDROGEN

E.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634055

E-mail: eva5@tpu.ru

Abstract. *It has been studied a formation of the Ti_2Ni phase at adding titanium to a powder mixture and its interaction with hydrogen. The average size of the powder particles measured by SEM decreases from 15,7 μm to 11,5 μm (15 % mass. Ti in initial powder mixture). Mechanical alloying and annealing of powders lead to the formation of biphasic region consists of Ti_2Ni with a maximum relative content with the introduction of 16 % of the mass. titanium into the initial powder mixture. The CDD size of the Ti_2Ni phase increase from 43 to 62 ± 10 nm with increase hydrogenation time.*

Введение. В [1] обнаружено, что из всех фаз возможных в системе Ti-Ni вблизи эквипотенциального состава в порошке только фаза Ti_2Ni активно взаимодействует с водородом. В соответствии с диаграммой состояний [2] в системе Ti-Ni есть двухфазная область, состоящая из Ti_2Ni и NiTi, что позволяет методом механохимической обработки порошков с последующим отжигом варьировать содержание этих фаз в смеси и, следовательно, изучать взаимодействие водорода с этой системой. При этом можно будет изучить степень активности фазы Ti_2Ni при варьировании содержания фаз TiNi и Ti_2Ni . Цель настоящей работы – исследовать формирование фазы Ti_2Ni и ее взаимодействие с водородом.

Материалы и методы исследования. Смеси промышленных порошков никелида титана марки ПН55Т45 и титана марки ПТО-1 (АО «Полема») в весовых концентрациях (до 25 % масс.) смешивались в планетарной шаровой мельнице «АГО-2» в течение 300 секунд. Скорость вращения барабана составляла 1820 об./мин, что обеспечило ускорение 60g. Механически активированные порошки отжигали в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 при 1000 °С с выдержкой 30 минут. Гидрирование проводили электрохимическим методом, описанным в [1] с предварительным замачиванием порошка в этиловом спирте. Распределение частиц по размерам определяли по снимкам с растрового микроскопа TESCAN VEGA 3SBH. Частицы порошков ПН55Т45 и ПТО-1 в исходном состоянии имеют гладкие поверхности

со средним размером частиц 11,1 мкм (дисперсия по размеру составляет 7,5 мкм) и 6,5 мкм (дисперсия по размеру составляет 6,7 мкм) соответственно. Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка проводили на дифрактометре с Cu-K α излучением. Параметры кристаллической решётки определяли вручную по трём наиболее интенсивным пикам. Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера.

Результаты и их обсуждение. Средний размер частицы порошка после механической обработки с последующим отжигом изменяется от 15,7 мкм, дисперсия по размеру составляет 11,0 мкм, до 19,2 мкм, дисперсия по размеру составляет 16,5 мкм (25 % масс. Ti в исходной смеси). На рис. 1, а показано типичное распределение частиц по размерам, полученного порошка (15 % масс. Ti в исходной смеси), как видно средний размер составляет 11,5 мкм, а дисперсия по размеру 6,8 мкм. На рисунке 1б представлены рентгенограммы, полученных порошков после отжига. Видно, что на рентгенограмме исходного порошка никелида титана после отжига присутствуют дифракционные отражения фазы Ti $_2$ Ni и фазы TiNi в разных формах [3]. С увеличением содержания титана в исходной порошковой смеси, интегральная интенсивность дифракционных отражений фазы Ti $_2$ Ni начинает возрастать.

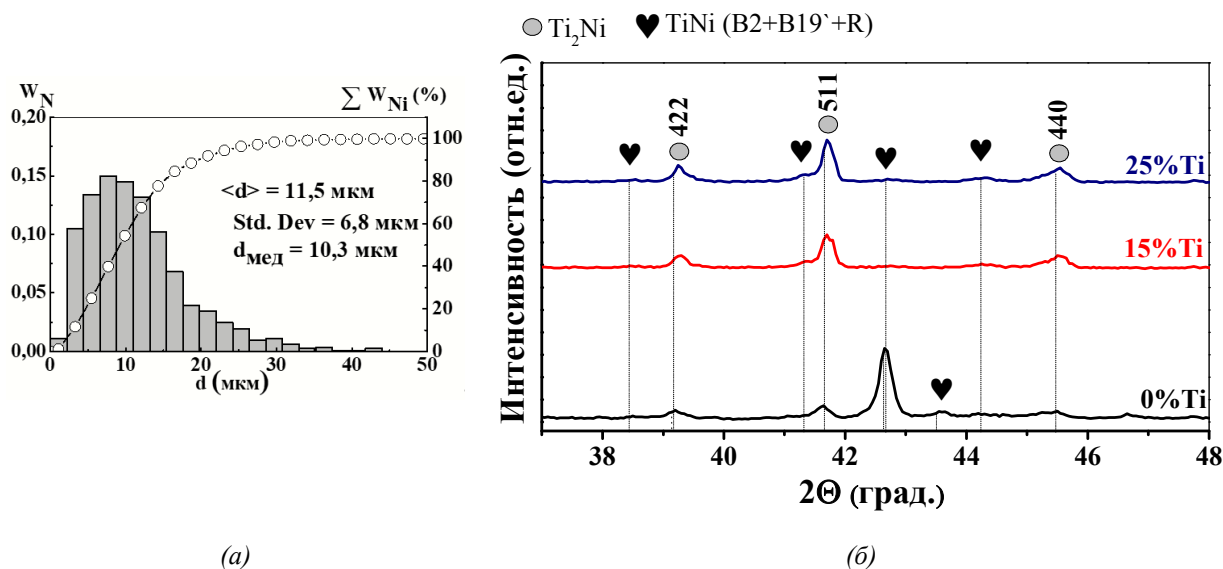


Рис. 1. Распределение частиц по размерам, полученного порошка (15 % масс. Ti в исходной смеси) (а) и рентгенограммы, полученных порошков (б) после отжига

На рис. 2, а показана зависимость отношения интегральных интенсивностей фаз Ti $_2$ Ni к TiNi (B2+B19'+R) от содержания введенного титана в исходную порошковую смесь. Из рисунка видно, что пересечение аппроксимирующих прямых, соответствует составу, при котором относительное содержание фазы Ti $_2$ Ni максимально. Соответственно порошок, полученный после отжига из смеси состав TiNi–15 % масс. Ti был выбран для дальнейшего гидрирования.

На рис. 2, б представлены рентгенограммы после гидрирования при разном времени. Видно, что на дифракционных картинах, полученных от порошков после гидрирования, появляются два интенсивных пика на углах при 32,1° и 56,8°, которые принадлежат кубической фазе гидроксида Ti $_2$ Ni с индексами отражения (400) и (711). Межплоскостное расстояние фазы Ti $_2$ Ni рассчитанное для самого интенсивного дифракционного отражения с индексом плоскости (511) до гидрирования составляет

2,1653 Å, что несколько меньше, чем в [4], где межплоскостное расстояние составляет 2,1710 Å. Размер ОКР фазы Ti_2Ni с увеличением времени гидрирования увеличивается с 43 ± 10 нм до 62 ± 10 нм.

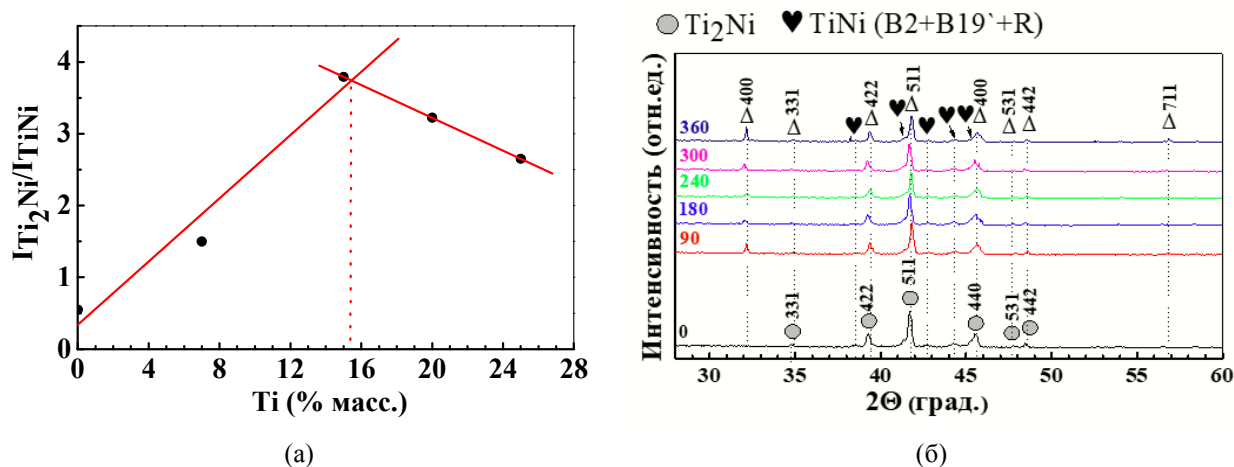


Рис. 2. Зависимость отношения интегральных интенсивностей фаз Ti_2Ni к $TiNi$ ($B2+B19'+R$) от содержания, введённого в титана в исходную порошковую смесь (а) и рентгенограммы порошков после гидрирования в течение 0-360 минут (б)

Заключение. Таким образом, показано, что механохимическая обработка смесей порошков с последующим отжигом приводит к формированию фазы Ti_2Ni с максимальным относительным содержанием при введении 15,3 % масс. титана в исходную порошковую смесь. Установлено, что после гидрирования появляются интенсивные пики, которые принадлежат кубической фазе гидрида Ti_2NiH_x .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-38-90196 Аспиранты и в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-000.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdulmenova E.V. Kulkov S.N. Mechanical high-energy treatment of $TiNi$ powder and phase changes after electrochemical hydrogenation // International journal of hydrogen energy. – 2021. – V. 46. – P. 823-836.
2. Massalski T.B., Murray J.L. et al. Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International. – 1990. – V. 3. – P. 2874–2876.
3. Yurko G.A., Barton J.W. et al. The crystal structure of Ti_2Ni // Acta Crystallographica. – 1959. – V. 12. – P. 909-911.
4. Otsuka K., Sawamura T., Shimizu K. Crystal structure and internal defects of equatomic $TiNi$ martensite // Phys. Stat. Sol. – 1971. – V. 5. – P. 457-470.

УДК 54.055: 621.762.01

СИНТЕЗ Ti_2Ni МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Е.В. Абдульменова^{1,2}, К.Е. Поповичев²,

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: eva5@tpu.ru

SYNTHESIS OF Ti_2Ni BY THE METHOD OF MECHANICAL ALLOYING

E.V. Abdulmenova^{1,2}, K.E. Popovichev²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634055

E-mail: eva5@tpu.ru

Abstract. *It has been studied a synthesis of Ti_2Ni by the method of mechanical alloying and annealing of powders. The average size of the powder particles measured by SEM decreases from 15,7 μm to 9,6 μm at 7 % mass. Ti and increases to 19,2 μm at 25 % mass Ti. Mechanical alloying and annealing of powders lead to the formation of the main Ti_2Ni phase. The lattice parameter of the Ti_2Ni phase decreases with increasing titanium content from $1,1294 \pm 5 \cdot 10^{-4} nm$ to $1,1251 \pm 5 \cdot 10^{-4} nm$. The CDD size of the Ti_2Ni phase is $53 \pm 10 nm$.*

Введение. Известно [1], что система Ti-Ni вблизи эквИАтомного состава может состоять из смеси нескольких фаз, TiNi (аустенит, мартенсит), Ti_2Ni , $TiNi_3$. В [2] обнаружено, что из всех фаз возможных в системе Ti-Ni вблизи эквИАтомного состава в порошке только фаза Ti_2Ni активно взаимодействует с водородом. Это позволяет предположить, что увеличение содержания фазы Ti_2Ni в порошковой смеси позволит определить изменение во взаимодействии ее с водородом. Для подобных экспериментов наилучшим методом изменения содержания фаз в системе Ti-Ni является метод механохимического легирования, поэтому цель настоящей работы – изучить изменение фазового состава при добавлении титана в Ti-Ni вблизи эквИАтомного состава.

Материалы и методы исследования. Смеси промышленных порошков никелида титана марки ПН55Т45 и титана марки ПТО-1 (АО «Полема») в весовых концентрациях (до 25 % масс.) смешивались в планетарной шаровой мельнице «АГО-2» в течение 300 секунд. Скорость вращения барабана составляла 1820 об./мин, что обеспечило ускорение 60g. Механически активированные (МА) порошки отжигали в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 при 1000 °С с выдержкой 30 минут. Распределение частиц по размерам определяли по снимкам с растрового микроскопа TESCAN VEGA 3SBH. Частицы порошков ПН55Т45 и ПТО-1 в исходном состоянии имеют гладкие поверхности со средним размером частиц 11,1 мкм (дисперсия по размеру составляет 7,5 мкм) и 6,5 мкм (дисперсия по размеру составляет 6,7 мкм)

соответственно. Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка проводили на дифрактометре с CuK_α излучением. Для оценки относительного содержания фаз определялись значения интегральных интенсивностей всех фаз в диапазоне углов $15\text{-}100^\circ$. Параметры кристаллической решётки определяли с использованием программы для рентгеноструктурных расчётов RTP. Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера. Точность относительного содержания фаз составляет не хуже 5 %, точность рассчитанных областей когерентного рассеяния составляет 5 нм.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны СЭМ изображения порошковых смесей после отжига с разным содержанием титана в исходной смеси. Видно, что после отжига размер частиц порошка при содержании титана 7 % масс. (рис. 1, а) уменьшился и составляет 9,6 мкм, дисперсия по размеру составляет 6,6 мкм. С увеличением содержания титана в смеси средний размер значительно увеличивается, по-видимому, вследствие агрегации более мелких частиц титана, так при 25 % масс. титана в смеси средний размер составляет 19,2 мкм, а дисперсия по размеру 12,4 мкм (рис. 1, б).

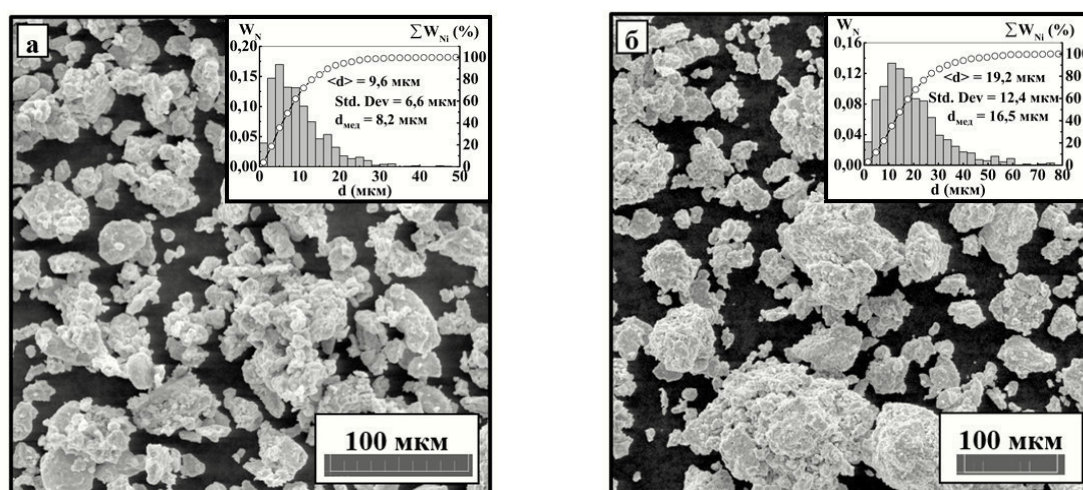


Рис. 1. СЭМ изображение, полученных порошков: 7 (а) и 25 (б) масс. Ti в исходной смеси

На рис. 2, а представлены рентгенограммы, полученных порошков. Видно, что на рентгенограмме исходного порошка после отжига преобладают дифракционные отражения фазы TiNi , которая при комнатной температуре может существовать в трёх формах B_2 , B_{19}' , R согласно [3], так же, имеются дифракционные отражения, принадлежащие Ti_2Ni . С увеличением содержания титана в порошковой смеси начинают преобладать дифракционные отражения фазы Ti_2Ni . На рис 2, б представлена зависимость отношения интегральных интенсивностей фаз TiNi ($B_2+B_{19}'+R$) к Ti_2Ni от содержания введенного в порошковую смесь титана. Из рисунка видно, что можно выделить два участка – с содержанием титана от 0 до 15 % масс. Ti и от 15 до 25 % масс. Ti. Пересечение аппроксимирующих прямых при содержании титана $\sim 15,3\%$ масс., по-видимому, соответствует составу, при котором относительное содержание фазы Ti_2Ni максимально. Оценка содержания фаз в полученных порошках по правилу «отрезков» согласно известной диаграмме состояния Ti–Ni [1], показала, что при добавлении 25 % масс. титана к порошку никелида титана, при отжиге формируется фаза Ti_2Ni с относительным содержанием 71 % и фаза TiNi ($B_2+B_{19}'+R$) относительное содержание которой 29 %. При добавлении

15 % масс. титана к порошку никелида титана, при отжиге формируется фаза Ti_2Ni с относительным содержанием 41 % и фаза $TiNi$ ($B_2+B_{19}'+R$) относительное содержание которой 59 %. Это расхождение может быть связано с тем, что частицы порошка после МА имеют градиентную структуру, когда на поверхности частиц присутствует фаза Ti_2Ni , а внутри частиц фаза $TiNi$ (B_2, B_{19}', R). Параметр решетки фазы Ti_2Ni с увеличением содержания введенного титана в смесь порошков уменьшается с $1,1294 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм до $1,1251 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм, что несколько меньше чем в [3]. Размер ОКР фазы Ti_2Ni с увеличением титана не изменяется и составляет 53 ± 10 нм.

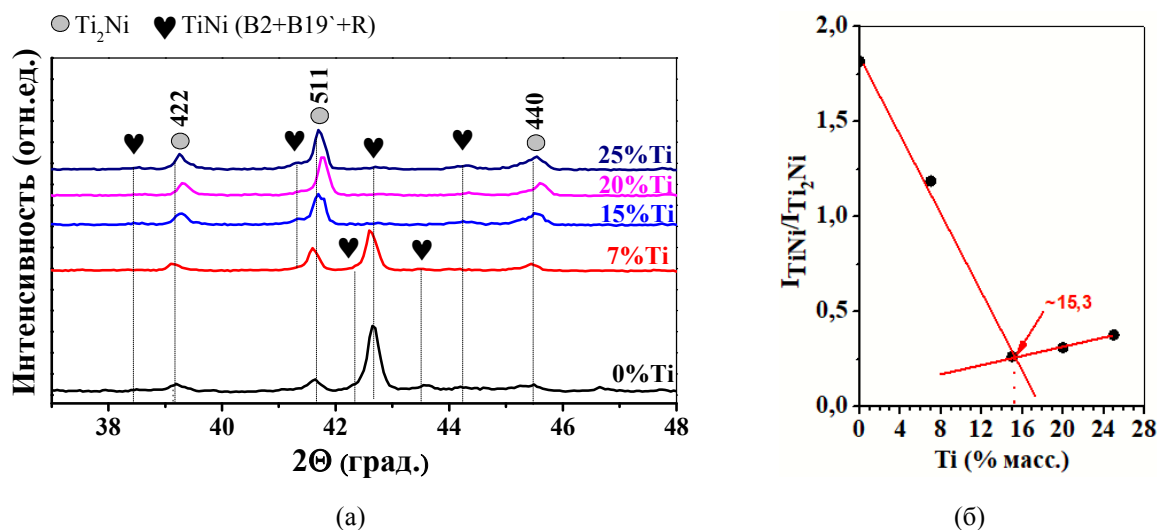


Рис. 2. Рентгенограммы, полученных порошков (а), и зависимость отношения интегральных интенсивностей фаз $TiNi$ ($B_2+B_{19}'+R$) к Ti_2Ni от содержания титана в исходных порошковых смесях (б)

Заключение. Таким образом, показано, что механохимическая активация смеси порошков никелида титана и титана с последующим отжигом приводит к формированию фазы Ti_2Ni , причем максимальное ее содержание составляет при добавлении в $TiNi$ около 15 % масс. титана. По-видимому, полученные порошки имеют градиентную структуру. Эти данные могут быть интересны для изучения взаимодействия водорода с градиентной структурой частиц в системе $Ti-Ni$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-38-90196 Аспиранты и в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0005

Список Литературы

1. Massalski T.B., Murray J.L. et al. Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International. – 1990. – V. 3. – P. 2874–2876.
2. Abdulmenova E.V. Kulkov S.N. Mechanical high-energy treatment of $TiNi$ powder and phase changes after electrochemical hydrogenation // International journal of hydrogen energy. – 2021. – V. 46. – P. 823-836.
3. Otsuka K., Sawamura T., Shimizu K. Crystal structure and internal defects of equatomic $TiNi$ martensite // Phys. Stat. Sol. – 1971. – V. 5. – P. 457-470.

УДК 544.77

**РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ В
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ**Д.В. Аверкин^{1,2}, Д.И. Беленький¹, Д.В. Вишневецкий²Научный руководитель: профессор, д.х.н. П.М. Пахомов²¹Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений,
Россия, г.п. Менделеево, 141570²Тверской Государственный Университет, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33, 170100

E-mail: averkin@vniiftri.ru

**DEVELOPMENT OF STANDARD SAMPLES OF ZETA-POTENTIAL OF PARTICLES IN
DISPERSED SYSTEMS**D.V. Averkin^{1,2}, D.I. Belenkii¹, D.V. Vishnevetski²Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.M. Pakhomov²¹Russian metrological institute of technical physics and radio engineering, Russia, Mendeleevo, 141570²Tver State University, Russia, Tver, Zhelyabova st., 33, 170100

E-mail: averkin@vniiftri.ru

Abstract. *The measurement of the zeta potential by electrophoresis is used as the express method to control dispersed systems. In the fundamental scientific research, the ζ -potential measurement is using to monitor the dynamic characteristics of biopolymers and synthetic nanoparticles. Currently, the need has emerged to ensure the uniformity of measurements of the zeta potential. The authors of this work suggest using supramolecular systems based on aqueous solutions of L-cysteine, N-acetylcysteine and silver acetate as the standards due to the State system for ensuring the uniformity of measurements. The low concentration of the starting components, stability in time (at least a year) under room conditions and the possibility of upgrading the electric double layer of particles in the proposed solutions makes them are promising standards for measuring the zeta potential.*

Введение. В настоящее время сформировались требования внутреннего рынка по обеспечению единства измерений дзета-потенциала. Измерение точного значения дзета-потенциала частиц в качестве метода контроля технологического процесса в химической, биотехнологической и пищевой промышленности позволяет определить качество производимых суспензий и эмульсий [1]. В области фундаментальных научных исследований измерения дзета-потенциала используются для мониторинга динамических характеристик биополимеров и синтетических наночастиц. В настоящее время в мире используется стандартный образец SRM NIST 1980 [2], производимый в Национальном институте стандартов и технологий США не удовлетворяет существующим требованиям промышленности в области измерения дзета-потенциала частиц в жидкости по причине воспроизведения только одного значения дзета-потенциала (порядка плюс 50 мВ). Альтернативами являются калибровочные образцы ERM-FD100 (Европейский союз) и DTS 1240 от Malvern (Великобритания). Образец ERM-FD100 имеет проблемы воспроизводимостью и полидисперсностью измеряемых значений, а образцу DTS 1240 характерно только одно значение дзета-потенциала, примерно равное минус 40 мВ. В рамках работы по созданию средств передачи единицы

дзета-потенциала, соответствующих требованиям промышленности, авторами проведены исследования возможности применения супрамолекулярных систем на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра (ЦСРац) и N-ацетилцистеина и ацетата серебра (НАЦац) в качестве стандартных образцов дзета-потенциала. Такие свойства супрамолекулярных растворов ЦСРац и НАЦац, как простота одностадийного синтеза, водная основа и низкие концентрации исходных компонентов [3, 4] позволяют модифицировать потенциалопределяющий слой агрегатов с целью получения набора стандартных образцов дзета-потенциала в соответствии с ГОСТ ISO 13099-2-2016 в части измерения дзета-потенциала частиц.

Экспериментальная часть. В работе использованы реактивы: L-цистеин 99%, N-ацетилцистеин 99%, ацетат серебра 99,8% («Acros»), сульфат натрия (чда) и молибдат натрия (чда). Все растворы готовили на бидистиллированной воде со значением удельного сопротивления не менее 10 МОм·см. Для этого воду, полученную после дистилляции и деионизации на установке Millipore, дополнительно фильтровали на фильтрах PTFE, $d = 0,22 \mu\text{M}$. Для приготовления растворов образцов использовалась следующая методика: готовились по отдельности растворы L-цистеина (10 мМ), N-ацетилцистеина (10 мМ) и ацетата серебра (10 мМ). В пустой сосуд сначала наливали воду, далее смешивали L-цистеин с ацетатом серебра или N-ацетилцистеин с ацетатом серебра в необходимых молярных соотношениях. Полученные растворы выдерживали не менее 24 часов в темном месте для завершения процесса самоорганизации. В конечном итоге получали растворы ЦСРац или НАЦац различной концентрации по аминокислоте от 3 мМ до 0,3 мМ. Для изменения значений дзета-потенциала в растворах ЦСРац использовалось внесение растворов электролитов с исходной концентрацией 20 мМ. Исследования проводились на оборудовании из состава Государственного первичного эталона единиц дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов ГЭТ 163-2020 в стандартной U-образной кювете Malvern DTS 1070. Вязкость растворов исследовалась на вибрационном вискозиметре A&D-100, Япония.

Результаты. Установлено, что при уменьшении концентрации с 3 мМ до 0,3 мМ в растворах ЦСРац происходит увеличение гидродинамического диаметра частиц от 120 нм до 250 нм. Измеренные значения дзета-потенциала этих растворов указывают на то, что агрегаты в концентрации 1,5 мМ уже приобрели наиболее эффективный размер потенциалопределяющего слоя ДЭС, дальнейшее разбавление уменьшает число рассеивающих центров и значение дзета-потенциала частиц. Значения дзета-потенциала составили от плюс 50 до плюс 55 мВ для концентрации 3 мМ и от плюс 60 до плюс 65 мВ для концентрации 1,5 мМ (табл. 1). Контроль, производимый методом вибрационной вискозиметрии, показывает, что все системы обладают динамической вязкостью ниже 10 мПа·с – от 1 до 2 мПа·с при температуре 23°C. Растворам НАЦац на характерно би- и тримодальное распределение агрегатов по размерам с основными модами 20 нм и ~200 нм. Установлено, что уменьшение концентрации приводит к уменьшению степени полидисперсности для агрегатов с размерами более 100 нм, что дополнительно стабилизирует систему. Установлено, что уменьшение концентрации в растворах НАЦац от 5 мМ до 1 мМ приводило к изменению диапазона значений дзета-потенциала от минус 30 мВ до минус 35 мВ на диапазон значений от минус 55 мВ до минус 60 мВ (табл. 1). Контроль, производимый методом вибрационной вискозиметрии, показывает, что все системы обладают динамической вязкостью от 2 до 3 мПа·с. С целью изменения значений дзета-потенциала растворов было исследовано добавление различных электролитов. Установлено, что введение Na_2MoO_4 в ЦСРац в концентрациях 3 мМ и 1,5 мМ приводило к увеличению дзета-потенциала до значений от плюс 80 до плюс 90 мВ ЦСРац (табл. 1). Добавление Na_2SO_4 в концентрации до 0,1 мМ приводит к

уменьшению значений дзета-потенциала ЦСРац в концентрациях 3 мМ и 1,5 мМ до плюс 40 мВ при этом достигается наименьшее значение среднего квадратического отклонения значений дзета-потенциала.

Таблица 1

Значения дзета-потенциала исследуемых образцов ЦСРац и НАЦац

Образец	Значение дзета-потенциала, мВ	Среднее квадратическое отклонение, мВ
ЦСРац 3 мМ	+55	±5,0
ЦСРац 1,5 мМ	+65	±6,0
ЦСРац 0,75 мМ	+30	±4,0
ЦСРац 0,3 мМ	+40	±4,5
НАЦац 5 мМ	-35	±3,0
НАЦац 2,5 мМ	-40	±4,0
НАЦац 1 мМ	-55	±5,0
ЦСРац 1,5 мМ + Na ₂ MoO ₄	+85	±5,0
ЦСРац 1,5 мМ + Na ₂ SO ₄	+40	±3,5

Закключение. В результате проведенного исследования авторами установлена возможность применения разработанных супрамолекулярных систем на основе водных растворов L-цистеина и ацетата серебра (ЦСРац) и N-ацетил-L-цистеина и ацетата серебра (НАЦац) в качестве стандартных образцов дзета-потенциала в диапазоне от минус 150 мВ до плюс 150 мВ. В процессе исследования супрамолекулярных систем были зарегистрированы стабильные во времени значения дзета-потенциала: для ЦСРац дзета-потенциал равен плюс 65 мВ и плюс 40 мВ, для НАЦац значение дзета-потенциала равно минус 35 мВ и минус 55 мВ. Для расширения диапазона эффективных значений растворов ЦСРац от плюс 40 до плюс 90 мВ возможно введение электролитов Na₂SO₄ и Na₂MoO₄. Установлено, что значения дзета-потенциала описываемых систем являются воспроизводимыми и соответствуют по своим физико-химическим свойствам требованиям ГОСТ ISO 13099-2-2016 в части измерения дзета-потенциала. В дальнейшем планируется проведение исследований по расширению диапазона эффективных значений дзета-потенциала растворов НАЦац от минус 35 до минус 100 мВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беленький Д., Балаханов Лесников Д., Е. Определение дзета-потенциала. Краткий обзор основных методов. // Аналитика. – 2017. – №3 – С. 82-89.
2. National Institute of Standards & Technology Certificate of Analysis. Standard Reference Material® 1980. Positive Electrophoretic Mobility (+μE) Standard. - 07 March 1994.
3. Адамьян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Пахомов П.М. // Гелеобразование в низкоконцентрированных водных растворах, содержащих L-цистеин и ацетат серебра // Вестник ТвГУ, Серия «Химия». – 2016. – № 2 – С. 89-98.
4. Аверкин Д.В., Вишневецкий Д.В., Петров В.Р., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Процесс самоорганизации в низкоконцентрированных водных системах на основе N-ацетил-L-цистеина, L-цистеина и ацетата серебра. // Вестник ТвГУ, Серия «Химия». – 2020. – № 4 – С. 70-82.

УДК 543.612.2

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОДНОФАЗНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

А.Д. Александрова¹, О.В. Лундовская²

Научный руководитель: к.х.н. А.Р. Цыганкова

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева 3, 630090

Email: a.aleksandrova5@g.nsu.ru

THE ELEMENTAL COMPOSITION OF SINGLE-PHASE KIDNEY STONES

A.D. Aleksandrova¹, O.V. Lundovskaya²

Scientific Supervisor: PhD A.R. Tsygankova

¹Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogov str., 2, 630090

²Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: a.aleksandrova5@g.nsu.ru

Abstract. *The aim of this article is increasing awareness among elemental composition of single-phase kidney stones (calculi). The ICP-OES analysis procedure for trace elements determination was developed for this purpose. The impurities Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Sr and Zn were determined among 240 samples of single-phase calculi. Correlation analysis for stones consisting of uric acid (n=100) was performed. According to Spirman correlation, we established an average positive relationship between K/Mg, Mg/Na, Mg/P, Mg/Sr, Na/P ($r=0,41\div 0,50$) and high positive correlation between Ca and Sr ($r=0.71$).*

Введение. В организме человека непрерывно протекают множество биохимических процессов, в результате которых может происходить патогенное минералообразование, одним из примеров которого является образование камней в почках (конкрементов). Состав почечных камней (ПК) зависит от определенных ионных составляющих, накапливающихся в моче в избытке. К основным типам ПК относят оксалатные ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), фосфатные и уратные. Среди фосфатных выделяют гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и струвит $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Уратными называют камни, состоящие из мочевой кислоты $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ и её солей. Целью данного исследования является изучение элементного состава почечных камней методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Для достижения поставленной цели были разработаны методики анализа вышеперечисленных типов ПК, проведён их анализ для сопоставления элементного распределения, а также выполнен межэлементный корреляционный анализ для ПК, состоящих из мочевой кислоты.

Экспериментальная часть. При разработке методик анализа ПК изучали влияние матричного компонента на аналитические сигналы определяемых элементов для каждого типа конкремента. Для этого проводили эксперимент «введено-найдено». В растворы с концентрацией основного компонента 1000, 100 и 10 мкг/мл для оксалатных и фосфатных ПК, и 2000, 200 и 20 мкг/мл для мочевинокислых конкрементов вводили добавки из многоэлементных стандартных растворов МЭС. Образцы растворяли в

концентрированных азотной и соляной кислотах марки ос.ч. Анализ проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific).

Результаты. Основываясь на результатах эксперимента «введено-найдено» выбирали оптимальную концентрацию матричного компонента в анализируемом растворе. Для оксалатных и фосфатных ПК она составила 100 мкг/мл, при этом возможно определение 37 элементов: Ag, Al, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr. Оптимальная концентрация матрицы в растворах, содержащих мочевую кислоту составила 200 мкг/мл. При этом можно определить 34 элемента: Al, Au, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, Hf, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Se, Sr, Ta, Te, Ti, V, W, Zn, Zr. Разработанные методики анализа применили для установления элементного состава ПК, которые по данным РФА более чем на 97% состоят из одной минеральной фазы. На рисунке 1 приведены диаграммы размаха для найденных элементов.

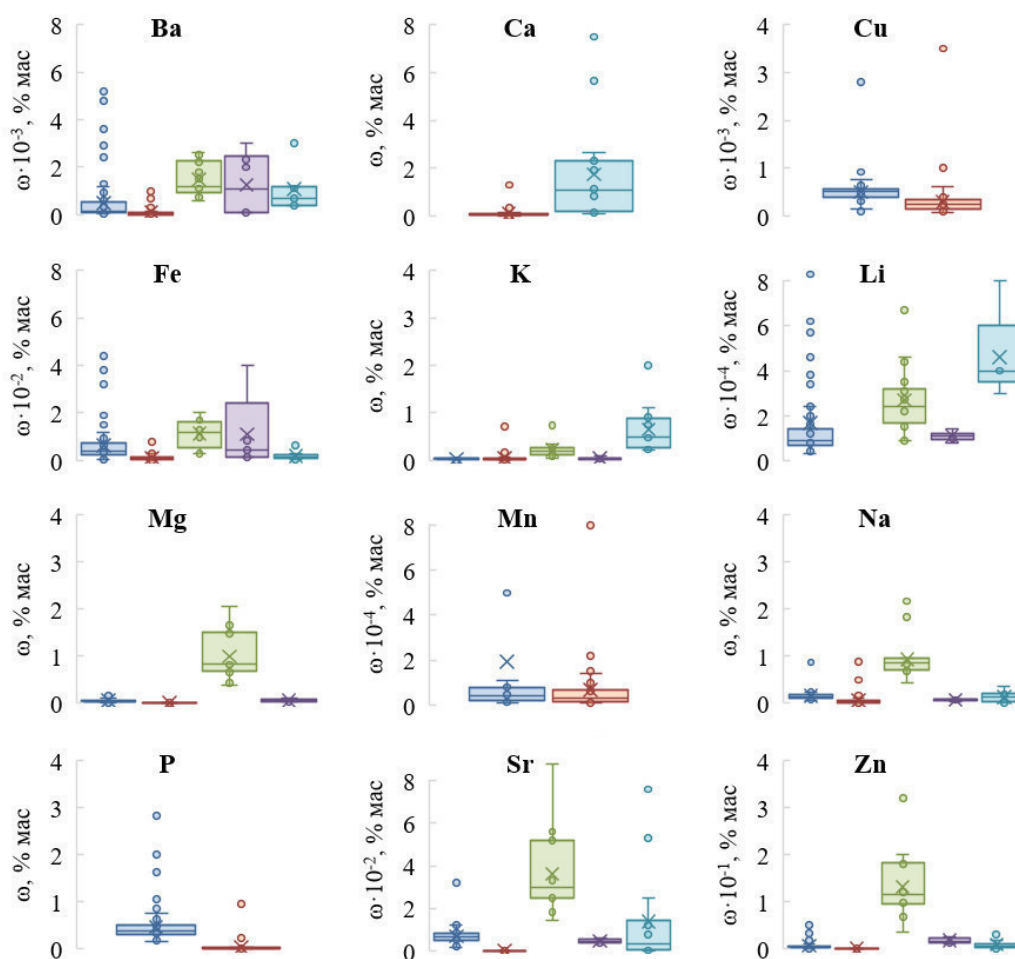


Рис. 1. Диаграммы размаха для элементов в ПК оксалатного, уратного и фосфатного типов. Синий интервал – оксалатные ПК ($n=100$), красный – мочевая кислота ($n=100$), зелёный – гидроксилapatит ($n=18$), фиолетовый – брусшит ($n=6$), голубой – струвит ($n=16$)

Согласно результатам АЭС ИСП анализа, к микрокомпонентам можно отнести Ba, Cu, Fe, Li, Mn, Sr и Zn, а к полу-микрокомпонентам – K, Mg, Na и P в случае оксалатных и уратных ПК. Элементы Ba, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Sr и Zn были найдены в каждом типе конкрементов, Cu и Mn только в оксалатных и

УДК 66.011

**РАЗРАБОТКА ТРЕХФАЗНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ
СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Д.А. Афанасьева, Т.А. Калиев

Научные руководители: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина, доцент, к.т.н. Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vafand@mail.ru**DEVELOPMENT OF A THREE-PHASE MATHEMATICAL MODEL OF THE CATALYTIC
CRACKING FEEDSTOCK HYDROTREATING**

D.A.Afanasyeva, T.A. Kaliev

Scientific Supervisor: Professor, Dr. E.N. Ivashkina, Assoc. Prof. N.S. Belinskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, 634050

E-mail: vafand@mail.ru

***Abstract.** Integration of mathematical models to the oil refining industry allows predicting the product composition and properties, as well as optimizing the process technological parameters without significant material and time costs. This paper describes an improved mathematical model of the vacuum distillate hydrotreating, taking into account presence of three phases in the system.*

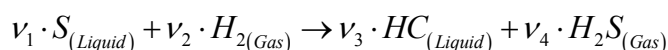
Введение. Превращение тяжелых нефтяных остатков до более ценных легких и средних дистиллятов становится все более важной для мировой нефтеперерабатывающей промышленности из-за сокращения традиционных источников легкой сырой нефти [1].

Одним из основных процессов глубокой нефтепереработки является каталитический крекинг. Для получения качественных продуктов сырье процесса необходимо подвергать предварительной гидроочистке.

Совершенствование процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья – вакуумного газойля – возможно не только благодаря многочисленным промышленным испытаниям, требующим значительных материальных и временных затрат, но и применением в производстве цифровых технологий, основанных на математических моделях химико-технологических процессов.

Большая часть исследований процесса гидроочистки вакуумного газойля направлена на создание либо лабораторных установок, либо кинетических моделей, описывающий псевдогомогенный процесс. Поэтому цель данной работы заключается в создании трехфазной математической модели процесса гидроочистки вакуумного дистиллята.

Экспериментальная часть. Исходное сырье содержит большое количество органических соединений серы, и общая реакция гидрогенолиза всех соединений серы может быть представлена широко принятым обобщенным стехиометрическим уравнением [2]:



где v – стехиометрический коэффициент компонента, участвующего в реакции, индексы 1-4 характеризуют сероорганическое соединение, водород, получаемый серочищенный углеводород и сероводород, соответственно.

Поскольку в газовой фазе реакции отсутствуют, баланс масс для газообразных компонентов – водорода и сероводорода может быть представлен в следующем виде [2]:

$$\frac{u_G}{RT} \cdot \frac{\partial p_i^G}{\partial z} + k_i^L \cdot a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (1)$$

где u_G – скорость газа; R – газовая постоянная; T – температура процесса; p_i^G – парциальное давление водорода и сероводорода; z – длина реактора; произведение $(k_i^L \cdot a_L)$ – описывает массоперенос между газовой и жидкой фазами; жидкофазные концентрации водорода и сероводорода в равновесии с объемным парциальным давлением представлены соотношением (p_i^G/H_i) ; C_i^L – жидкофазные концентрации.

Для газообразных веществ (водорода и сероводорода) в жидкой фазе расчет материального баланса производится по уравнению [2]:

$$u_L \cdot \frac{dC_i^L}{dz} - k_i^L \cdot a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S \cdot a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (2)$$

где u_L – скорость жидкости; произведение $(k_i^S \cdot a_S)$ – описывает массоперенос между жидкой и твердой фазами; C_i^S – концентрации водорода и сероводорода на поверхности катализатора.

Поскольку сероорганические соединения и серочищенные углеводороды считаются нелетучими [2], материальный баланс для них может быть рассчитан по выражению (3):

$$u_L \cdot \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S \cdot a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (3)$$

Компоненты, транспортируемые между жидкой фазой и поверхностью катализатора (водород, сероводород, сероорганические соединения и серочищенные углеводороды) расходуются или образуются в ходе химической реакции, следовательно, уравнения представлены в виде:

$$k_i^S \cdot a_S (C_i^L - C_i^S) = -v_i \cdot r \quad (4)$$

где скорость реакции гидродесульфуризации представлена кинетической моделью типа Ленгмюра–Хиншельвуда [2, 3], учитывающей ингибирующий эффект сероводорода на реакцию удаления серы:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} \cdot C_1^S (C_2^S)^{0.45}}{(1 + K_4 \cdot C_4^S)^2}$$

Результаты. На основе вышеперечисленных уравнений (1-4) была разработана программа, на первом этапе своей работы позволяющая учесть изменение концентрации веществ в соответствующих фазах вдоль слоя катализатора.

Программа состоит из следующих блоков:

- Модуль внесения исходных данных;
- Алгоритм решения модели;
- Модуль вывода результатов.

В качестве метода решения математической модели выбран метод Эйлера, как один из наиболее простых численных методов решения дифференциальных уравнений. Пример записи решения в программе и результаты работы математической модели представлены на рис. 1 и рис. 2, соответственно.

```
// водород
p2[qx]:=p2[qx-1]-hx*kLaL2*R*Tem/ug*(p2[qx-1]/H2-cL2[qx-1]);
cL2[qx]:=cL2[qx-1]+hx/uL*(kLaL2*(p2[qx-1]/H2-cL2[qx-1])-kSaS2*(cL2[qx-1]-cS2[qx-1]));
cS2[qx]:=cL2[qx]+nu2*pB*eff*etta/kSaS2*k_app*cS1[qx-1]*exp(0.45*(ln(cS2[qx-1])))/(1+K4*cS4[qx-1])/(1+K4*cS4[qx-1]);

// сероводород
p4[qx]:=p4[qx-1]-hx*kLaL4*R*Tem/ug*(p4[qx-1]/H4-cL4[qx-1]);
cL4[qx]:=cL4[qx-1]+hx/uL*(kLaL4*(p4[qx-1]/H4-cL4[qx-1])-kSaS4*(cL4[qx-1]-cS4[qx-1]));
cS4[qx]:=cL4[qx]+nu4*pB*eff*etta/kSaS4*k_app*cS1[qx-1]*exp(0.45*(ln(cS2[qx-1])))/(1+K4*cS4[qx-1])/(1+K4*cS4[qx-1]);

// сера
cL1[qx]:=cL1[qx-1]-hx/uL*kSaS1*(cL1[qx-1]-cS1[qx-1]);
cS1[qx]:=cL1[qx]+nu1*pB*eff*etta/kSaS1*k_app*cS1[qx-1]*exp(0.45*(ln(cS2[qx-1])))/(1+K4*cS4[qx-1])/(1+K4*cS4[qx-1]);
```

Рис. 1. Реализация решения метода Эйлера в программе

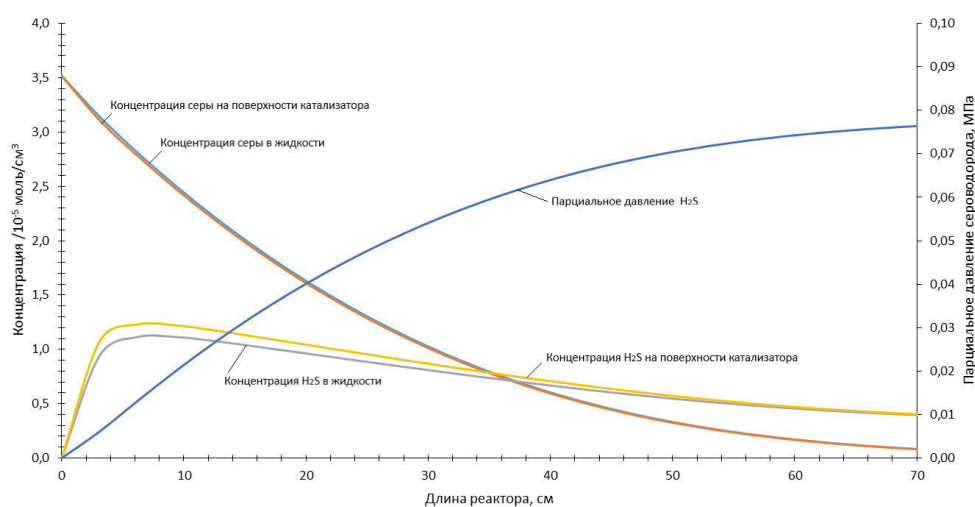


Рис. 2. Профили концентраций серы и сероводорода, и парциального давления сероводорода по длине каталитического слоя

Заключение. Таким образом, разработанная трехфазная математическая модель может быть применена в качестве основы для разработки математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля и позволит более полно и комплексно прогнозировать условия процесса гидроочистки, свойства и качество получаемых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Esmael, S.A., Gheni S.A., Jarullah A.T. 5-Lumps kinetic modeling, simulation and optimization for hydrotreating of atmospheric crude oil residue // Appl Petrochem Res. - 2016. - Vol. 6. - P. 117-133.
2. Korsten H., Hoffman U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors // AIChE Journal. - 1996. - Vol. 42, No. 5. - P. 1350-1360.
3. Mederos F.S., Ancheyta J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations // Applied Catalysis A: General. - 2007. - Vol. 332. - P. 8-21.

УДК 67.017

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ
ПОВЕДЕНИЕ ЧИСТОГО АЛЮМИНИЯ**

А.А. Ахмадиева, Н.И. Кахидзе

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nas99.9@yandex.ru

**INFLUENCE OF ALUMINUM OXIDE NANOPARTICLES ON THE DEFORMATION BEHAVIOR
OF PURE ALUMINUM**

A.A. Akhmadieva, N.I. Kakhidze

Scientific Supervisor: cand. tech. sciences I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nas99.9@yandex.ru

***Abstract.** The paper considers the effect of Al_2O_3 nanoparticles on the structure and physicochemical properties of commercially pure aluminum grade A0. Al_2O_3 nanoparticles were introduced into the melt using a master alloy obtained by shock-wave compaction. To introduce the master alloy into the melt and to distribute the particles uniformly over the melt, ultrasonic treatment was carried out. The average grain size is calculated for the original and modified alloys. The sensitivity of the obtained alloys to a change in the strain rate at rates from 0.001 to $0.1\ s^{-1}$ has been investigated.*

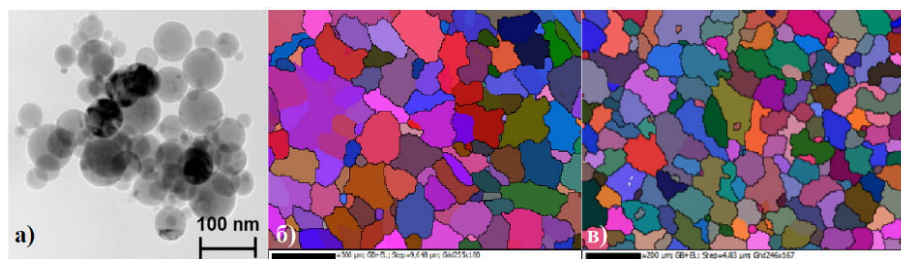
Введение. В настоящее время транспортостроительные компании нацелены на использование материалов, сочетающих в себе высокую удельную прочность и низкую плотность, что приводит к снижению общего веса конструкций, способствуя повышению энергоэффективности транспорта. Алюминиевые сплавы обладают низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и хорошей свариваемостью, но недостаточно высокими механическими характеристиками. По прогнозам Алюминиевой Ассоциации, рост потребления алюминия на ближайшие несколько лет составит 6% в год. Расширить области применения алюминиевых сплавов в машиностроении можно за счёт повышения их механических характеристик посредством введения в их расплав тугоплавких высокомодульных наночастиц [1, 2], что приводит к модифицированию структуры и дисперсному упрочнению. Известно, что использование нано- и микрочастиц Al_2O_3 в качестве упрочняющей фазы позволяет повысить механические характеристики алюминиевых сплавов [3]. При этом, в большинстве исследований о влиянии наночастиц на структуру и свойства алюминиевых сплавов в качестве исходного материала рассматривается сплав со сложным химическим составом, что не позволяет корректно оценить вклад наночастиц на изменение физико-механических свойств.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния наночастиц оксида алюминия на структуру, механические свойства и деформационное поведение технически чистого алюминия.

Материалы и методы исследования. В качестве исходного материала в работе был использован технически чистый алюминий марки А0 ($Al \geq 99\%$). В качестве модифицирующих частиц использовались наночастицы оксида алюминия Al_2O_3 со средним размером 50 нм (Рисунок 1а), синтезированные методами электровзрыва проводника. Было проведено предварительное деагломерирование наночастиц Al_2O_3 (5 мас. %) в микроразмерном порошке алюминия (95 мас. %). Методом ударно-волнового компактирования [4] из полученной смеси была изготовлена лигатура. Для получения модифицированных сплавов с концентрацией частиц оксида алюминия от 0.1 до 2 мас. % 1 кг сплава А0 расплавляли в тигле. Введение лигатур проводилось при температуре расплава $730^\circ C$ при механическом замешивании 500 об/мин. После введения лигатуры проводилась ультразвуковая обработка (УЗО) с частотой 17.5 кГц и мощностью 3.5 кВт в течение 2-х минут. Затем расплав заливался в кокиль, а кристаллизация сопровождалась вибрационной обработкой расплава. В аналогичных условиях были получены отливки без наночастиц оксида алюминия. Перед проведением испытаний полученные сплавы были подвержены отжигу при температуре $300^\circ C$ в течение одного часа.

Структура полученных сплавов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Vega II LMU. По полученным РЭМ-изображениям (Рисунок 1б,в) методом случайных секущих был рассчитан средний размер зерна алюминиевых сплавов. Одноосное растяжение плоских образцов было проведено на сервогидравлическом стенде INSTRON 40/50-20 при скоростях деформации $0.001, 0.01, 0.1\text{ с}^{-1}$.

Результаты. Средний размер зерна исходного сплава составил 200 мкм. Для сплавов с концентрацией оксида алюминия 0.5 и 1.0 мас. % — 112 и 69 мкм соответственно.



*Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц оксида алюминия Al_2O_3 (а);
Изображения микроструктуры: исходный сплав А0 (б), А0 + 1 мас. % Al_2O_3 (в)*

Полученные диаграммы растяжения представлены на рисунке 2. Из рисунка видно, что сплавы демонстрируют заметное деформационное упрочнение с повышением скорости деформации при растяжении от 0.001 до 0.1 с^{-1} . Значения предела текучести составили 33, 24 и 36 МПа для сплавов, содержащих 0.1, 0.5 и 1 мас. % наночастиц оксида алюминия соответственно. Предел прочности для сплава с 0.1 мас. % Al_2O_3 составил 73 МПа, для сплава с 0.5 мас. % — 77 МПа, а для сплава с 1 мас. % — 84 МПа. Значение предела текучести для исходного сплава составило 31 МПа, значение предела прочности — 79 МПа. В то же время, наряду с увеличением предела текучести и предела прочности, увеличение скорости деформации приводит к уменьшению пластичности сплавов. У сплава с содержанием 0.1 мас. % Al_2O_3 значение максимальной деформации до разрушения уменьшается с 48 до 38 %.

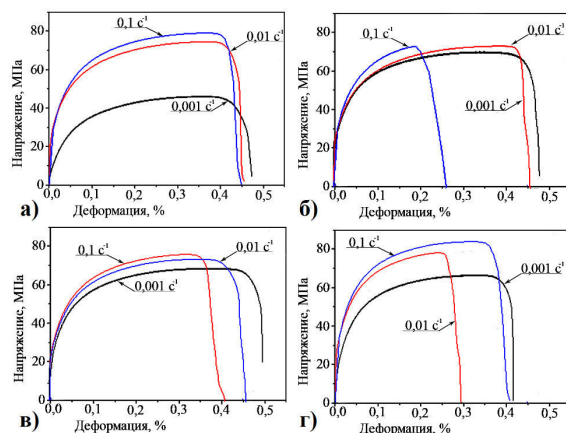


Рис. 2. Кривые растяжения исследуемых образцов при разных скоростях деформации: исходный сплав А0 (а); А0 + 0,1 масс. % Al_2O_3 (б); А0 + 0,5 масс. % Al_2O_3 (в); А0 + 1,0 масс. % Al_2O_3 (г)

По полученным данным была определена чувствительность сплавов к скорости деформации. Данный параметр (SRS) вычисляется по формуле:

$$SRS = \frac{\partial \ln(YS)}{\partial \ln(SR)},$$

где YS – напряжение течения, SR – скорость деформации.

В результате расчетов замечено уменьшение параметра SRS с уменьшением среднего размера зерна у исследуемых сплавов. Для исходного сплава без частиц значение параметра составило 0.223, а для модифицированных сплавов – 0.150-0.065.

Выводы. Проведенные исследования показывают, что введение наночастиц Al_2O_3 в структуру алюминиевых сплавов А0 приводит к уменьшению среднего размера зерна и, как следствие, увеличению предела текучести и предела прочности, с одновременным уменьшением пластичности.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorozhtsov S.A., Eskin D.G., Tamayo J. et al The Application of External Fields to the Manufacturing of Novel Dense Composite Master Alloys and Aluminum-Based Nanocomposites // Metallurg. Mater. Trans. A. – 2015. – V. 46., No. 7. –P. 2870–2875.
2. Платов В.В, Кахидзе Н.И., Жуков И.А. Исследование воздействия модификатора TiB_2 на структуру и механические свойства алюминиевого сплава АМг5 // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск – 2020. – С. 146-148.
3. Суходаев П.О., Чулкова М.Ю., Турчин В.И. и др. Влияние наночастиц Al_2O_3 на микроструктуру и макроскопические свойства сплава Д16 // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. – 2019. – С. 69-70.
4. Ворожцов С.А., Лернер М.И., Ворожцов А.Б. и др. Консолидация биметаллических наноразмерных частиц и формирование нанокомпозитов в зависимости от условий ударно-волнового компактирования. // Известия ВУЗов. Физика. – 2017. – №7. – С. 147–152.

УДК 576.54

**ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТРИКСОВ С ДОСТАВКОЙ
ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ**Т.А. Серых, В.Т. Бадретдинова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.А. Уласевич

Университет ИТМО,

Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверский пр-т, 49, лит А, 197101

E-mail: serykh@infochemistry.ru**APPLICATION OF CALCIUM PHOSPHATE MATRICES WITH DRUG DELIVERY**T.A. Serykh, V.T. Badretdinova

Scientific Supervisor: Ph.D. in Chemistry, associate research professor, S.A. Ulasevich

ITMO University, Russia, Saint-Petersburg, Kronversky pr., 30, 197101

E-mail: serykh@infochemistry.ru

***Abstract.** In medicine, there is a need for osteoplastic materials, including medicinal substances that allow purposefully influencing the identified pathogens. Local delivery of antibacterial substances allows to reduce the toxic effect on the patient, to use antibiotics in smaller quantities than orally, and to deliver stable, constant concentrations. As a result, samples based on hydroxyapatite were obtained and the biocompatibility of calcium phosphate samples was evaluated.*

Введение. Репарация костной ткани - актуальная медицинская проблема. Она столь значительна в связи с распространением на костную ткань патологических состояний, обусловленных, в частности, травмой, опухолевыми (первичными и метастатическими) поражениями, возрастным остеопорозом [1]. Одним из рациональных путей решения этой проблемы является использование синтетических биосовместимых материалов. Наиболее перспективными материалами являются фосфаты кальция, близкие по составу к минеральному компоненту костной ткани [2].

Биосовместимый и биоактивный гидроксиапатит (ГК) легко интегрируется в костную ткань и прилегающие к ней участки тканей. Кроме того, ГК способна взаимодействовать с молодыми клетками костной ткани - остеобластами, положительно влияя на их рост и деление. [3].

В медицине существует потребность в остеопластических материалах, в том числе лекарственных веществах, позволяющих целенаправленно воздействовать на выявленные возбудители. Местная доставка антибактериальных веществ позволяет снизить токсическое воздействие на больного, применять антибиотики в меньших количествах, чем перорально, и доставлять стабильные постоянные концентрации.

Экспериментальная часть. В связи с этим целью данной работы является создание кальцийфосфатных материалов, содержащих лекарственные вещества, которые будут ингибировать рост бактерий. Такой материал будет обладать антибактериальными свойствами. Прежде всего, были сделаны градиентные узоры с фосфатом кальция. Данные узоры были получены варьированием концентраций антибиотиков. В качестве модельных антибиотиков использовали тетрациклин и гентамицин. Образцы готовили в шестилучных планшетах. В работе был использован контрольный образец, состоящий из

фосфата кальция без антибиотиков. Далее исследовали биосовместимые свойства структур с использованием клеточной линии C2C12. Среда представляла собой DMEM, содержащий 1 г / л глюкозы с добавлением пенициллина 100 EU / мл и 10% бычьей сыворотки. Среда меняли каждый день. Изображения клеток делали с помощью оптического микроскопа "Leica", а количество клеток подсчитывали с помощью программы ImageJ.

Результаты. В результате данной работы была проведена оценка биосовместимости образцов фосфата кальция. Оптические изображения клеток, выращенных на периодически упорядоченных кальцийфосфатных узорах представлены на рис. 1.

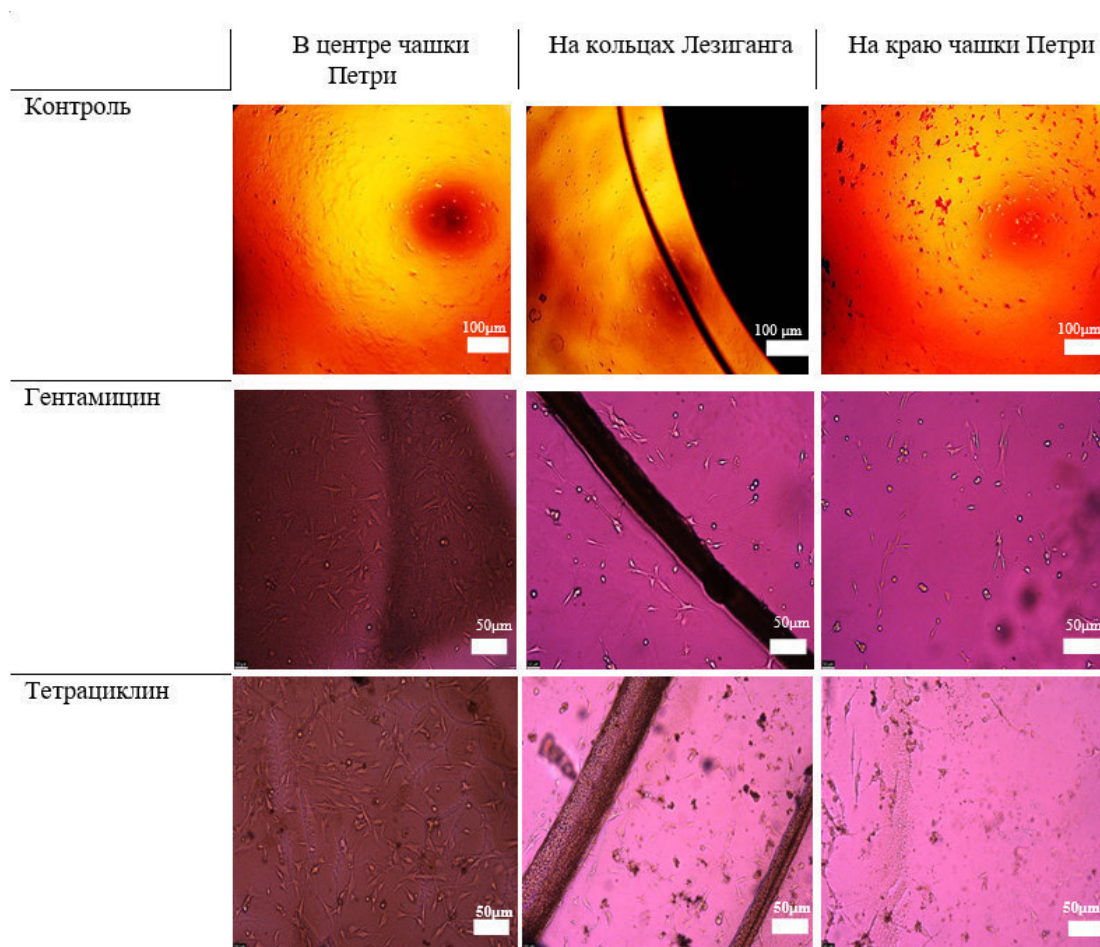


Рис. 1. Оптические изображения клеток, выращенных на периодически упорядоченных кальцийфосфатных узорах

С использованием клеточной линии C2C12 показано, что высвобожденные концентрации антибиотиков хоть и обладают бактерицидными свойствами, однако не подавляют клеточный рост. Плотность клеток в разных частях чашки Петри представлена на рис. 2. Наибольшая клеточная плотность была обнаружена в системах, содержащих загруженный гентамицин. В то время как те же концентрации тетрациклина оказывали более токсичное воздействие на клетки.

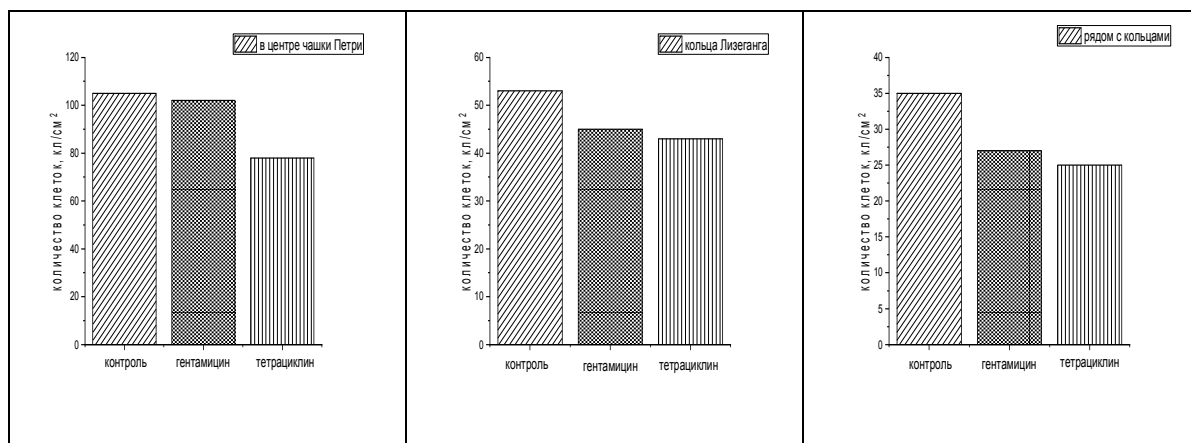


Рис. 2. Плотность клеток в разных частях чашки Петри а) в центре чашки петри, б) на кольцах Лезиганга, в) на краю чашки Петри

Заключение. В результате была проведена оценка биосовместимости образцов фосфата кальция. Оказалось, что наибольшая концентрация клеток находится в центре колец Лизеганга и на кольцах. Плотность клеток выше в образцах гентамицина, в то время как тетрациклин более токсичен для роста. Кроме того, высокие концентрации тетрациклина и гентамицина не ингибируют рост клеток. Следовательно, такие материалы могут быть использованы в медицине, для подавления бактерий и местной доставки лекарств, так как это облегчит лечение пациентов с костными дефектами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campbell A.A. Bioceramics for implant coatings // *Materials Today*. – 2003. – Vol. 6(11). – P. 26–30.
2. Lotsari A. Transformation of amorphous calcium phosphate to bone-like apatite // *Nature Communication*. – 2018. – Vol. 9.
3. Dorozhkin, S.V. Biological and medical significance of calcium phosphates // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – Vol. 41(17). – P. 3130–3146.

УДК 544.47

**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО МОДИФИКАТОРА (Li) НА КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА
ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЕННЫХ MoO₃/Zr-Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Р.П. Белоглазова, Д.Ю. Савенко, П.А. Румянцев

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: mr.vulture333@mail.ru

**EFFECT OF ALKALINE MODIFIER (Li) ON ACIDIC PROPERTIES OF SUPPORTED MoO₃/Zr-
Al₂O₃ CATALYSTS**

R.P. Beloglazova, D.Yu. Savenko, P. A. Rumyantsev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mr.vulture333@mail.ru

Abstract. *Li-promoted MoO₃/Zr-Al₂O₃ catalysts were prepared by the wet impregnation method. Zr modification of alumina-based support was carried out by impregnation and wet mixing methods. These catalysts were characterized by various techniques, such as low-temperature nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), temperature-programmed reduction (TPR), NH₃ pulse adsorption. It was found that the introduction of a lithium additive promotes an increase in the amount of absorbed H₂ and a decrease in the acidity of the catalysts.*

Введение. В настоящее время основными процессами получения легких алкенов, таких как пропилен, являются крекинг и каталитическое дегидрирование углеводородного сырья. Ввиду растущего спроса нефтехимического рынка на пропилен, активно ведутся исследования по поиску альтернативных способов его получения как целевого продукта. Одним из перспективных методов синтеза пропилена является реакция метатезиса этилена и транс-бутена-2, включающая обмен алкадиеновыми фрагментами в молекулах алкенов. Помимо целевой реакции имеют место побочные реакции олигомеризации и изомеризации [1].

В настоящее время среди изученных катализаторов реакций метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения молибдена, вольфрама и рения, нанесенные на цеолиты, алюмооксидные, силикатные и другие носители [2]. Катализаторы на основе MoO₃ проявляют достаточно высокую активность, но быстро дезактивируются продуктами реакции (время работы составляет 15-20 ч) [3]. Кислотность поверхности оксидно-молибденового катализатора должна быть достаточно высокой, чтобы способствовать сорбции олефинов, однако высокая кислотность вызывает олигомеризацию адсорбированных молекул олефинов и, как следствие, приводит к блокированию активных центров катализатора и его последующей дезактивации. В связи с чем, актуальными являются исследования влияния кислотных свойств, а также природы кислотных центров оксидномолибденовых катализаторов на их каталитические свойства в реакции метатезиса олефинов.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния щелочного модификатора на кислотные свойства поверхности нанесенных $\text{MoO}_3/\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Экспериментальная часть. Серия Mo-содержащих катализаторов была приготовлена методом пропитки по влагеомкости. Количество MoO_3 во всех образцах составляло 8 масс.% (2,5 атома Mo/nm^2). В качестве предшественника активного компонента использовали парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («Вектон»). Для изменения кислотных свойств поверхности катализаторов образцы № 2, № 4 и № 6 были дополнительно промотированы Li в количестве $[\text{n}(\text{Li})/\text{n}(\text{Mo})=0,5$ моль] на стадии приготовления пропиточного раствора. Все приготовленные катализаторы были высушены при 80 °С и прокалены при 500 °С в течение 2 часов в потоке азота.

Фазовый и элементный состав приготовленных катализаторов был исследован методами рентгенофазового анализа РФА на дифрактометре Miniflex600 («Rigaku», Япония) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с использованием рентгеновского флуоресцентно-волнового дисперсионного спектрометра (XRF-1800, Shimadzu, Япония). Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота проводили при -196 °С на сорбционном анализаторе TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Исследование окислительно-восстановительных свойств катализаторов и кислотных свойств поверхности синтезированных образцов проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem 2950 HP («Micromeritics», США) методами ТПВ H_2 и импульсной адсорбции аммиака. ТПВ проводили в диапазоне температур 25–700 °С в потоке газовой смеси, содержащей 10 об. % H_2 в Ar со скоростью потока 20 мл/мин и скоростью нагрева 10°/мин. Предварительно образцы подвергали окислению в температурно-программированном режиме в потоке воздуха со скоростью 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °/мин в диапазоне температур 25-550 °С. Образцы выдерживали при конечной температуре в течение 20 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 25 °/мин. Адсорбцию аммиака проводили при температуре 110 °С в потоке газовой смеси, содержащей 10 об.% NH_3 в He со скоростью потока 20 мл/мин. Предварительно все образцы подвергались температурной обработке в атмосфере гелия (20 мл/мин) в диапазоне температур 25-550 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Результаты. В таблице 1 представлены обозначения синтезированных катализаторов, величины площади удельной поверхности, расчетное количество нанесенных компонентов и результаты элементного анализа. Согласно результатам низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что образцы представляют собой мезопористые материалы. Как видно из таблицы 1, наблюдается уменьшение удельной поверхности образцов относительно исходных носителей вследствие нанесения активного компонента. Методом РФА обнаружено присутствие только фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что может свидетельствовать о высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии нанесенного компонента. Как видно из таблицы 1, введение щелочного модификатора способствует увеличению количества поглощенного H_2 .

На рисунках 1 и 2 представлены соответственно спектры ТПВ и гистограмма кислотности образцов.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика образцов

Образец	Состав	S _{ВЕТ} , м ² /г	Zr, % масс.		Mo, % масс.		ммоль NH ₃ /г	ммоль H ₂ /г
			Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.		
№ 1(н)	Zr-Al ₂ O ₃	214	5	6,35	-	-	380,39	0,054
№ 2(н)	ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	222	5	7,23	-	-		0,023
№ 1	MoO ₃ /[ZrO ₂ /Al ₂ O ₃]	181	4,42	5,15	8,7	12,53	408,35	0,508
№ 2	Li-MoO ₃ /[ZrO ₂ /Al ₂ O ₃]	198	4,47	5,2	7,8	9,64	374,75	0,583
№ 3	MoO ₃ /[Zr-Al ₂ O ₃]	173	4,43	5,14	8,5	11,11	456,51	0,533
№ 4	Li-MoO ₃ /[Zr-Al ₂ O ₃]	151	4,41	6,54	8,9	16,85	408,64	0,781
№ 5	MoO ₃ /Al ₂ O ₃		4,42	-	8,7	11,67	365,89	0,595
№ 6	Li-MoO ₃ /Al ₂ O ₃		4,42	-	8,6	12,92	322,44	0,663

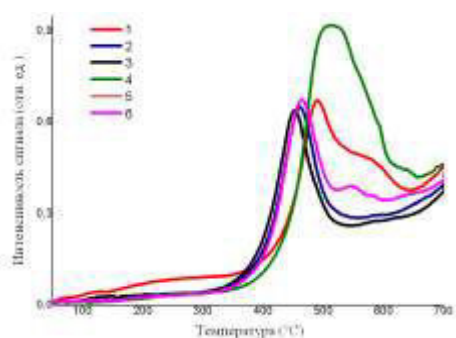


Рис. 1. Спектры ТПВ образцов

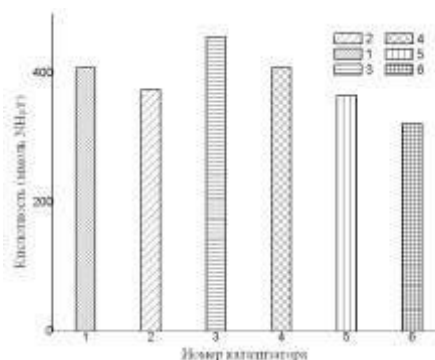


Рис. 2. Кислотные свойства поверхности катализаторов

Из рисунка 1 видно, что для исследуемых катализаторов наблюдается пик поглощения водорода в диапазоне температур 360-560 °С, который, согласно [4], характеризует процесс восстановления малых (практически аморфных), октаэдрически координированных Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺. Как видно из рисунка 2, введение щелочного модификатора способствует уменьшению общей кислотности поверхности синтезированных катализаторов (таблица 1).

Закключение. В настоящей работе были синтезированы нанесенные MoO₃/Zr-Al₂O₃ катализаторы и исследованы их физико-химические свойства. Установлено, что введение щелочного модификатора – Li способствует увеличению количества поглощенного H₂ и уменьшению кислотности катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang D. Li X., Liu S., Huang S., Zhu X., Chen F., Xie S., Xu L.. Metathesis of C 4 olefin over Mo-based heterogeneous catalysts: A novel route to propene and isopentene // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 439–440. – P.171–178.
2. Oikawa T., Ookoshi T., Tanaka T., Yamamoto T., Onaka M. A new heterogeneous olefin metathesis catalyst composed of rhenium oxide and mesoporous alumina // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – V. 74 – P. 93–103.
3. Liu S. Huang S., Xin W., Bai J., Xie S., Xu L. Metathesis of ethylene and butylene-2 to propylene with Moon Hβ-Al₂O₃ catalysts // Catalysis Today. – 2004. – V.93–95. – P.471–476.
4. Wang B., Dinga G., Shang Y. Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO₃/γAl₂O₃ // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 431-432. – P. 144-150.

УДК 66.018.2

**УСТАЛОСТНАЯ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ АНТИФРИКЦИОННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
ПОЛИИМИДА, АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ**А.А. Богданов^{1,2}Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.В. Панин^{1,2}¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634021

E-mail: aab65@tpu.ru**FATIGUE DURABILITY OF ANTIFRICTIONAL POLYIMIDE BASED
CARBON FIBERS REINFORCED COMPOSITE**A.A. Bogdanov^{1,2}Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.V. Panin^{1,2}¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050²Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS, Russia, Tomsk, Academic str., 2/4, 634021E-mail: aab65@tpu.ru

Abstract. *The paper presents the results of fatigue tests of a solid lubricant antifrictional composite with 10% PTFE and 10% annealed carbon fibers in a PI matrix at various levels of strain. At the same level of stress, the compound "PI + 10 wt. % PTFE + 10 wt. % MCF" demonstrates a greater number of cycles to failure and deforms to a lesser value. It was found that the increase in fatigue life is greater in low cycle fatigue, when plastic deformation occurs in materials. The increase in fatigue life of the composite is therefore caused by the increase in yield stress.*

Введение. Полиимид (PI) является высокотехнологичным инженерным пластиком, обладающим превосходными механическими свойствами и термостойкостью. Это позволяет использовать его в жестких (harsh) условиях, в частности при высоких температурах и давлениях [1-3]. Однако ненаполненный полиимид при работе в парах трения испытывает значительный износ, что не позволяет использовать его в качестве антифрикционного материала. Композиты на основе полиимиды, обладающие высокими механическими свойствами, могут быть сформированы путем введения армирующих волокон [4]. Добавление волокнистых наполнителей играет ключевую роль в обеспечении прочности, жесткости, термостойкости и износостойкости полимерных композитов. Волокна могут увеличивать прочность на растяжение, несущую способность, одновременно уменьшая напряжение сдвига и силу трения на поверхностях скольжения при трибонагружении. Полимерные композиты, армированные углеродными волокнами, имеют более высокий модуль упругости, низкий коэффициент трения и лучшую износостойкость по сравнению с ненаполненным полимером при испытании относительно стальных контртел [5]. Материалы, армированные стекловолокном, обладают высокой механической прочностью и повышенной износостойкостью. Кроме того, стекловолокна в качестве

армирующего наполнителя доступны и относительно недороги. Однако для конструкционных применений также важна способность полимерных композитов выдерживать воздействие циклических знакопеременных нагрузок. Особенностью эксплуатации полимерных материалов, ввиду их вязкоупругой природы, является их склонность к ползучести. Разрушение при ползучести происходит при нагрузках ниже предела упругости. Скорость протекания ползучести зависит от уровня приложенных напряжений и температуры (в том числе определяемой частотой циклирования).

В связи с вышесказанным, целью работы является исследование сопротивления циклическому нагружению (усталости) антифрикционных полимерных композитов на основе полиимида, армированных углеродными волокнами и наполненных твердосмазочными частицами ПТФЭ (в условиях контроля деформации).

Экспериментальная часть. Для изготовления образцов использовали порошок термопластичного полиимида (ПИ) марки «Solver PI-1600» (КНР) со средним размером частиц 16 мкм. В качестве твердосмазочного наполнителя применяли порошок политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Флуралит (Россия) с размером частиц 3 мкм, а также короткие углеродные волокна (КУВ) марки Терах (Германия) длиной 200 мкм и аспектным соотношением 30. Образцы для механических испытаний имели форму двойной лопатки. Методика изготовления образцов подробно описана в [6]. Статические испытания на разрыв проводились по стандарту ASTM D638. Усталостные испытания проводили в жёстких условиях (контроль деформации) по стандарту ASTM E606 в асимметричном режиме (растяжение) с отнулевым циклом (коэффициент асимметрии $R = 0$); форма нагружающего импульса – треугольная, частотой приложения нагрузки - 1-3 Гц (при различных уровнях амплитуды деформаций). Статические и усталостные испытания проводили на сервогидравлической испытательной машине Biss Nano 15kN (Индия).

Результаты. Изучение на РЭМ надмолекулярной структуры ненаполненного полиимида показало формирование однородной «ячеистой» структуры (размер ячеек порядка 15 мкм). В композите «ПИ+10 вес. % ПТФЭ+10 вес. % КУВ» характер надмолекулярной структуры в целом сохраняется, в то время как фиксируется преимущественная ориентация углеродных волокон в направлении прессования (анизотропия).

Проведены испытания на статическое растяжение ненаполненного ПИ и композита «ПИ+10 вес. % ПТФЭ+10 вес. % КУВ». Результаты измерения предела прочности, модуля упругости, величины удлинения при разрыве и условного предела текучести приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты статических испытаний на растяжение

Материал	σ_b (МПа)	$\epsilon_{\text{разр}}$ (%)	$\sigma_{0.1}$ (МПа)	$\epsilon_{0.1}$ (%)	E (ГПа)
ПИ	100±4	5,0±0,4	43±3	1,52±0,13	3,08±0,15
ПИ+10ПТФЭ+10УВ _{отгожж}	97±3	1,99±0,17	61±4	1,00±0,06	6,9±0,3

Результаты усталостных испытаний для ненаполненного ПИ и композита представлены в виде кривых усталости, рис.1, в логарифмических координатах: «размах деформации, отнесенный к деформации при пределе текучести – циклическая долговечность» и «амплитуда напряжения – циклическая долговечность», где амплитуды напряжений получены пересчётом из соответствующих уровней деформаций.

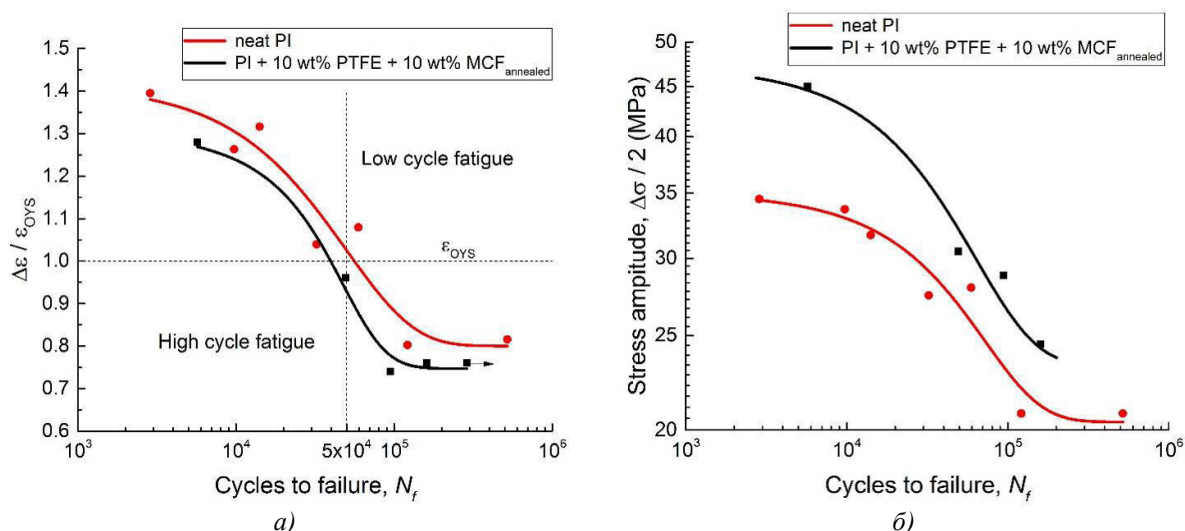


Рис. 1. Кривые усталости ненаполненного ПИ и композита «ПИ+10 вес. % ПТФЭ+10 вес. % КУВ»
а) по деформации в цикле, отнесенной к пределу текучести; б) по амплитуде напряжений

Закключение. Проведены испытания на статическое и циклическое растяжение ненаполненного ПИ, а также твердосмазочного композита «ПИ+10 % ПТФЭ+10 % отожженных УВ». Показано, что при таком же уровне напряжений композит демонстрирует большее число циклов до разрушения и деформируется до меньшего значения. Было обнаружено, что увеличение усталостной долговечности больше при малоцикловой усталости, когда в материалах происходит пластическая деформация. Следовательно, увеличение усталостной долговечности композита вызвано увеличением предела текучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Constantin C.P.; Aflori M.; Damian R.F.; Rusu R.D. Biocompatibility of Polyimides: A Mini-Review // Materials. – 2019. – Vol. 12., № 19. – P. 3166.
2. McKen L. W. 6 - Polyimides // The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers (Fourth Edition) Plastics Design Library. / edit. L. W. McKen. – William Andrew Publishing, 2019. – P. 167–184.
3. Wang Q., Zhang X., Pei X. Study on the synergistic effect of carbon fiber and graphite and nanoparticle on the friction and wear behavior of polyimide composites // Mater. Des. – 2010. – Vol. 31., № 8. – P. 3761–3768.
4. Samyn P., Schoukens G. Tribological properties of PTFE-filled thermoplastic polyimide at high load, velocity, and temperature // Polym. Compos. – 2009. – V. 30., № 11. – P. 1631–1646.
5. Jong Hyun Yoo, Eiss N. S. Tribological behavior of blends of polyether ether ketone and polyether imide // Wear. – 1993. – Vol. 162–164., № PART A. – P. 418–425.
6. Panin S.V. et al. The effect of annealing of milled carbon fibers on the mechanical and tribological properties of solid-lubricant thermoplastic polyimide-based composites // Polym. Eng. Sci. – 2020. – Vol. 60., № 11. – P. 2735–2748.

УДК 628.477.7

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ**

Ж. Болатова, А. В. Филимонок

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zsb3@tpu.ru

THERMAL ANALYSIS OF THE PRODUCT OF ELECTRIC ARC PROCESSING OF SLAG WASTE

Zh. Bolatova, A. V. Philimonenko

Scientific Supervisor: PhD. A. Ya. Pak

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: zsb3@tpu.ru

***Abstract.** Coal slag, which is a solid waste mass produced from coal combustion, is considered hazardous to the environment. Recycling coal slag is a promising way to tackle this problem. In this work, coal slag after coal gasification was synthesized by plasma treatment in a vacuum-free environment. After utilization, the synthesized samples were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG).*

Введение. Рост объемов промышленных отходов превратился в серьезную социальную и экологическую проблему из-за увеличения мирового населения и его потребностей в энергии и новых материалах. Угольный шлак, образующийся на тепловых электростанциях, вызывает множество проблем, связанных с загрязнением окружающей среды [1]. Использование промышленных отходов для производства новых материалов является эффективным способом решения многих экологических проблем. Ввиду исходящей потенциальной угрозы для окружающей среды, было предложено и разработаны различные методы обработки опасной летучей золы, такие как пиролиз, карбонизация, газификация и сжигание. Метод пиролиза является коротким и простым в реализации, однако могут образоваться вредные оксиды серы из-за наличия в составе таких соединений, как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Кристаллоиды кислорода разлагаются на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 870°C [2]. Метод карбонизации преодолевает этот недостаток. Вкратце метод карбонизации заключается в том, что фильтрат обрабатывается раствором NaOH , а затем разлагается карбонизацией с получением $\text{Al}(\text{OH})_3$ [3]. Но процесс карбонизации является длительным, и образуется большое количество сточных вод со значительным количеством Na^+ . Высокие уровни Na^+ в сточных водах обычно имеют негативные последствия для качества почвы и роста сельскохозяйственных культур [4].

Среди множества методов переработки отходов можно выделить перспективный метод плазменной обработки сырья [5]. Поскольку температура плазменной обработки чрезвычайно высока (свыше 1000°C), из органических веществ в отходах образуется синтез-газ, а неорганические вещества превращаются в стеклообразный шлак или же могут претерпевать фазовые превращения [6]. Недостатком группы плазменных методов является высокая стоимость, которая связана использованием плазменных газов,

относительной сложностью оборудования и методик, высокой энергоемкости процессов. В последние годы активно развивается перспективный безвакуумный электродуговой метод [7].

Экспериментальная часть. Плазменная обработка шлаков проводилась в лабораторной электродуговой установке [7]. Рабочая сила тока источника питания составляла 220 А. К источнику питания подключались графитовые электроды. Анод представляет собой стержень из графита диаметром 8 мм, в качестве катода служит графитовый тигель с диаметром 30 мм, высотой 30 мм, диаметром внутренней полости 20 мм.

Угольный шлак был собран после газификации угля; шлак был измельчен и просеян в сите с размером ячеек 160 мкм. Далее просеянный шлак перемалывали в шаровой мельнице 45 минут (MixerMill8000M). Угольный шлак в количестве 0,5 г (весы ВЛ-124И - С, ГОСМЕТР, Россия, $\pm 0,0001$ г) помещался в катод, где был подвержен плазменной обработке с длительностью до 25 с. Полученный продукт был исследован методом термического анализа на анализаторе Netzsch STA 449 Jupiter в окислительной среде. Все эксперименты проводились при скорости нагрева 10 °С/мин в корундовом тигле с перфорированной крышкой в интервале температур 50 – 1200 °С.

Результаты. Экспериментальные кривые ТГ, ДТГ и ДСК окисления исследуемых образцов, полученные методом термического анализа, представлены на рис. 1. Данные анализа ТГ показывают, что в области 600 °С начинается процесс, который происходит до 900 °С с потерей массы до 60 %. Исходный образец (шлак) характеризуется отсутствием выраженного процесса со снижения массы; можно заметить процесс потери массы на 7% , который начинается с 280 °С. Температура начала интенсивного окисления у исходного образца (шлака) достигала 390 °С. Для синтезированного образца начало интенсивного окисления равно 635 °С, что объясняется интенсивностью плазменной обработки, после которой летучие вещества шлака были удалены, а несвязанный углерод в переработанном материале представлен фазой графита, как и углерод, являющийся продуктом эрозии анода (рис. 1, в).

Данные ДТГ (рис. 1, а) показывают, что процесс окисления исходного образца характеризовался мономодальным пиком в интервале температур 500 – 950 °С. Процесс окисления образца характеризовался максимальной скоростью реакции, которая составляла $2,02$ мас.%/мин.

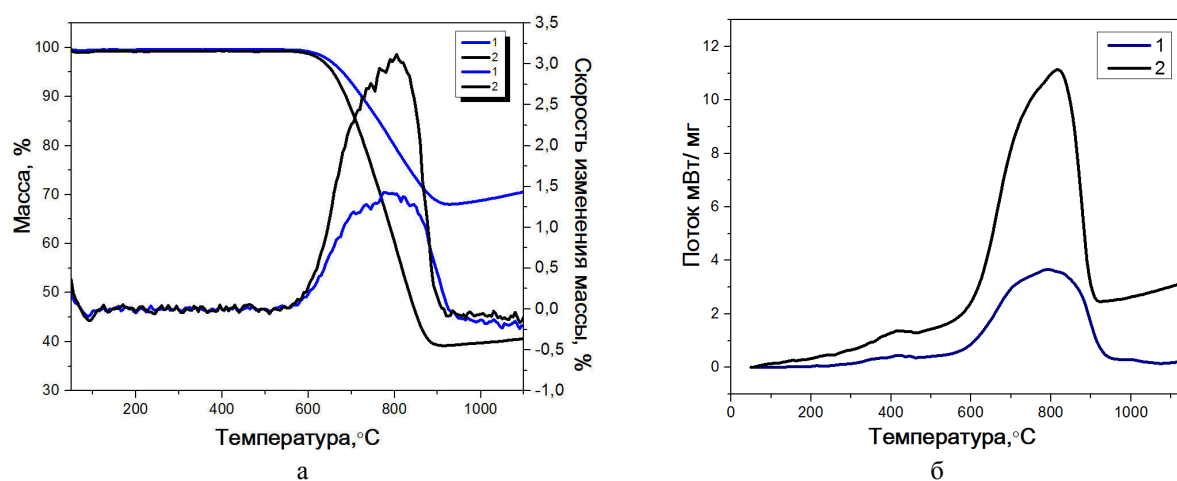


Рис. 1. ТГ – ДТГ (а) и ДСК (б) кривые шлака (1) и синтезированного в плазме образца (2)

Согласно ДСК-кривым, карбиды кремния очистка полученного продукта синтеза от несвязанного углерода путем его горения (рис. 1, б) наблюдаются при 600-850 °С в ходе экзотермического процесса. У синтезированного образца наибольшее выделение тепла можно увидеть при 825 °С, что также связано с интенсивным окислением несвязанного углерода.

Заключение. Были проведены экспериментальные исследования по утилизации золошлаковых отходов методом плазменной электродуговой обработки. Полученный в результате переработки материал проанализирован методом термического анализа; идентифицированы окислительные процессы и их характерные температурные интервалы. В процессе плазменной утилизации шлаковых отходов происходят фазовые переходы с образованием карбидов кремния при восстановлении оксидов кремния; однако при этом продукт синтеза сильно загрязнен несвязанным углеродом в фазе графита, который, как показал термический анализ, может быть удален из продукта синтеза путем отжига материала в воздушной среде.

Работа выполнена в рамках Госзадания Высшим учебным заведениям «Наука», проект FSWW-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ter Teo P., Anasyida A.S., Basu P., Nurulakmal M.S. Recycling of Malaysia's electric arc furnace (EAF) slag waste into heavy-duty green ceramic tile // *Waste Managment.* – 2014. – V. 34. – P. 2697-2708.
2. Bai G.H., Qiao Y.H., Shen B. Thermal decomposition of coal fly ash by concentrated sulfuric acid and alumina extraction process based on it // *Fuel Processing Technology.* – 2011. – V. 92. – P. 1213-1219.
3. Ding J., Ma S.H., Shen S.Z. Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: a concise review // *Waste Managment.* – 2017. – V. 60. – P. 375-387.
4. Wen J., Dong H.R., Zeng G.M. Application of zeolite in removing salinity sodicity from wastewater: a review of mechanisms, challenges and opportunitie // *Journal of Cleaner Production.* – 2018. – V. 197. – P. 1435-1446.
5. Biswajit R., Subhajyoti G. Technological aspects for thermal plasma treatment of municipal solid waste—A review // *Fuel Processing Technology.* – 2014. – V. 126. – P. 298-308.
6. Jung C.H., Matsuto T., Tanaka N. Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW) // *Waste Managment.* – 2005. – V. 25. – P. 301-310.
7. Пак А.Я., Губин В.Е., Мамонтов Г.Я. Получение керамики на основе карбида кремния из золошлаковых отходов // *Письма в ЖТФ.* 2020. – Т. 46., № 14. - С. 21-24.

УДК 546.98: 546.81: 54-18

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Sn НАНОЧАСТИЦ
МЕТОДОМ РФЭС**И.С. Бондарчук¹, И.А. Курзина¹, F.J. Cadete Santos Aires²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,²Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS - UMR 5256, IRCELYON,
France, Villeurbanne, Avenue Albert Einstein, 2, 69626.E-mail: ivanich_91@mail.ru**STUDY OF SUPPORTED BIMETALLIC Pd-Sn NANOPARTICLES BY XPS**I.S. Bondarchuk¹, I.A. Kurzina¹, F.J. Cadete Santos Aires²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050,²Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS - UMR 5256, IRCELYON, France, Villeurbanne,
Avenue Albert Einstein, 2, 69626.E-mail: ivanich_91@mail.ru

Abstract. *We present the results of XPS study of the bimetallic Pd-Sn system obtained earlier. The formation of the bimetallic Pd-Sn nanoparticles was observed under the specific preparation procedure. XPS analysis also suggests the possibility of alloy formation with electron transfer occurring from Pd to Sn. XPS analysis of the SiO₂ samples show that the reduction treatment results in the formation of Pd(0) and at a reduction temperature of 200 °C no reduction of the Sn species is observed.*

Введение. В настоящее время, системы, состоящие из двух или более металлов, играют очень важную роль в различных химико-технологических приложениях, что приводит к очень интенсивному исследованию биметаллических систем. Физические и химические свойства биметаллических наночастиц определяются свойствами отдельных металлов. Вследствие изменения электронной структуры биметаллическая система может проявлять новые свойства, сильно отличающиеся от свойств отдельных металлов. Многочисленные эффекты, которые относятся к изменению электронной структуры, наблюдаются для биметаллических композиций элементов, образованные металлами с богатым валентными электронами d-подуровнем и металлами с менее ненасыщенными электронами s- и p-подуровнями. В частности, в литературе опубликовано много исследований, посвященных биметаллическим Pd-Sn системам. Биметаллическая система Pd-Sn характеризуется сильным взаимодействием между Pd и Sn за счет гибридизации sp-орбиталей Pd и Sn, что приводит к образованию сплавов Pd-Sn электронной структуры, подобной благородным металлам [1-4]. Как правило используются различные способы получения биметаллических Pd-Sn наночастиц: нанесение обоих металлов на оксидный носитель, таких как оксид алюминия [5] и силикагель [5], а также нанесение палладия на SnO₂ [6]. В обоих случаях связи Pd-Sn устанавливаются сразу благодаря сильному

взаимодействию обоих металлов. Одновременное или последовательное осаждение палладия и олова часто выполняется методами химического осаждения с использованием хлоридов олова и нитрата палладия [7] или более сложных металлоорганических соединений, таких как ацетилацетонаты [8]. В частности, в работе приводится процедура приготовления, которая приводит к успешному получению биметаллических Pd Sn наночастиц. Исследование биметаллических Pd-Sn наночастиц с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывает сильное взаимодействие, приводящее к электронной структуре, подобной благородному металлу. Целью работы является исследование эволюции состояний окисления палладия, олова, после проведения стадий разложения, окисления, восстановления, взаимодействие между этими компонентами с помощью РФЭС.

Экспериментальная часть. Процесс получения монометаллических Pd и биметаллических Pd-Sn наночастиц, нанесенных на поверхность γ -Al₂O₃, был проведен и рассмотрен ранее [9]. Поверхность образцов исследовалась методом РФЭС. Измерения проводились с использованием рентгеновского пучка 100 микрон на приборе PHI 5000 VersaProbe-II (ULVAC-PHI, Япония), оборудованном аргоновой и электронной пушками для нейтрализации заряда, возникающего при анализе непроводящих образцов (метод двухлучевой нейтрализации заряда). В качестве внутреннего стандарта принята линия Al 2p при 73,4 и 74,6 эВ. Точность измерения энергии связи для всех образцов составляла $\pm 0,1$ эВ. Деконволюция спектров РФЭС проводилась с использованием смешанной функции Гаусса-Лоренца посредством одновременного вычитания фона, вызванного вторичными электронами и фотоэлектронами, теряющими энергию, в соответствии с алгоритмом Ширли. Спектры РФЭС обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения CasaXPS.

Результаты. Были получены РФЭС-спектры Pd3d_{5/2} для монометаллического Pd и биметаллических Pd-Sn образцов после окисления при 350 °С в течение 2 часов. Образец монометаллического Pd показывает пик, указывающий на присутствие Pd(II). РФЭС-спектры компоненты Pd3d_{5/2} биметаллических образцов, содержащие палладий и олово, показывают сдвиг в сторону более высокой энергии связи по сравнению с монометаллическим палладием, что указывает на то, что Pd находится в более окисленном состоянии, что, возможно, указывает на перенос электронов от Pd к Sn. Приведены спектры РФЭС, соответствующие компоненте Sn3d_{5/2} в монометаллическом Pd и биметаллических Pd-Sn образцах после окисления при 350 °С в течение 2 часов. Образец монометаллического палладия показывает пик, связанный со степенью окисления Sn(IV). В этом случае также наблюдается сдвиг в положении пиков в биметаллических Pd-Sn образцах, но в этом случае сдвиг наблюдается в сторону более низкой энергии связи, что указывает на присутствие более восстановленных частиц Sn. Приведены РФЭС-спектры компоненты Pd3d_{5/2} для смешанных биметаллических Pd-Sn образцов после окисления при 350 °С в течение 2 часов и последующего восстановления при различных температурах в течение 2 часов. можно увидеть явный переход от Pd(II) к Pd(0) после восстановления при 100 °С, который сохраняется при восстановлении до 400 °С. Спектры Sn3d_{5/2} не показывают никаких признаков восстановления Sn при восстановлении вплоть до 400 °С. Также приведены спектры компоненты Pd3d_{5/2} предварительно восстановленных биметаллических Pd-Sn образцов после последующего окисления при 350 °С в течение различных промежутков времени. Спектры РФЭС показывают, что в ходе окисления при температуре 350 °С в течение различных промежутков времени Pd возвращается в исходное состояние окисления Pd(II). В частности, РФЭС-

компонента, связанная с присутствием Pd(0), постепенно начинают исчезать и через 3 часа преимущественно содержится Pd(II). Какого-либо изменения компоненты $\text{Sn}3d_{5/2}$, связанного с присутствием Sn, не было обнаружено в спектрах РФЭС, что означает, что Sn все еще присутствует в состоянии Sn (IV). На основании данных, полученных методом РФЭС, предложен механизм формирования биметаллических Pd-Sn наночастиц в ходе проведения различных стадий окислительно-восстановительной термообработки.

Заключение. В соответствии с данными РФЭС, исследуемые частицы, содержащие как Pd, так и Sn, что положения пиков энергий связи Pd и Sn смещается в противоположных направлениях в биметаллических образцах относительно монометаллических образцов, указывает на высокую вероятность того, что Sn и Pd могут образовывать частицы сплава с переносом электронной плотности от Pd к Sn. Полученные отношение Pd и Sn к Al, по сравнению с монометаллическими образцами, намного ниже теоретических ожидаемых величин. Это может соответствовать увеличению размера металлических частиц или разбавлению металлов, указывающему на образование фазы Pd-Sn сплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skala T., Veltruska K., Sedlacek L., Masek K., Matolinova I., Matolin V. Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd–Sn films prepared by magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 5400–5403.
2. Nemsak S., Masek K., Matolin V. RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – P. 4475–4478.
3. Masek K., Mixa M., Nemsak S., Matolin V. Study of the growth of supported Pd-Sn bimetallic nanoclusters // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 515. – P. 563–566.
4. Tsud N., Skala T., Sutara F., Veltruska K., Dudr V., Fabik S., Sedlacek L., Chab V., Prince K.C., Matolin V. Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110) // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 595. – P. 138-150.
5. Garron A., Lazar K., Epron F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/ Al_2O_3 and Pd–Sn/ SiO_2 catalysts for application in water denitration // *Appl. Catal. B.* – 2005. – V. 59. – P. 57-69.
6. D'Arino M., Pinna F., Strukul G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/ SnO_2 catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity // *Appl. Catal. B.* – 2004. – V. 53. – P. 161–168.
7. Verdier S., Didillon B., Morin S., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Uzio D. Pd–Sn/ Al_2O_3 catalysts from colloidal oxide synthesis // *J. Catal.* – 2003. – V. 218. – P. 280-287.
8. Lanza R., Bersani M., Conte L., Martucci A., Canu P., Guglielmi M., Mattei G., Bello V., Centazzo M., Rosei R. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of PdSn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 25392–25402.
9. Philippe K., Ehret E., Morfin F., Gélin P., Jugnet Y., Prakash S., Bertolini J.C., Cadete Santos Aires F.J. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd–Sn catalysts supported on different phases of alumina // *Catal.* – 2011. – V. 164. – P. 28–33.

УДК 544.478-03, 549.514.6, 544.526.5

**ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ**

А.А. Бузаев, В.В. Жаркова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: buzaev92@icloud.com

**PREPARATION OF STABLE TITANIUM DIOXIDE-BASED SOLS
FOR USE IN PHOTOCATALYSIS**

A.A. Buzaev, V.V. Zharkova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: buzaev92@icloud.com

***Abstract.** As a result of the research, it was found that the processes occurring during the preparation of TiO₂ sols are significantly influenced by the concentration of water and nitric acid (in the studied concentration ranges). The most stable over time were the sols with the concentration ratios of water 0.2 - 0.4 M and nitric acid 0.05 - 0.06 M. The studies carried out will optimize the composition of solutions to obtain stable TiO₂ sols.*

Введение. В настоящее время активно развиваются фотокаталитические методы очистки и обеззараживания природных объектов. Повышенная активность исследований в области фотокатализа вызвала потребность в новых высокоэффективных фотокаталитических материалах. На сегодняшний день именно диоксид титана является наиболее перспективным фотокатализатором [1]. Началом изучения фотокаталитической активности диоксида титана стало исследование Фуджисимы и Хонды, опубликованное в журнале Nature 1972 года [2], где было показано фотоэлектрохимическое разложение молекул воды под воздействием ультрафиолетового излучения в присутствии TiO₂. К 1977 году была определена фотоактивность TiO₂ при разложении органических веществ [3], а в 1983 году диоксид титана в первый раз был использован для очистки окружающей среды [4]. В последнее десятилетие было показано антибактериальное и противовирусное действие TiO₂, которое нашло применение в медицине [5].

Несмотря на большое число проведенных исследований, зависимости между структурными свойствами TiO₂ и его фотоактивностью все еще не установлены. Кроме того, материалы на основе TiO₂ главным образом синтезируют, используя физические методы: сплавлением оксидов или магнетронным напылением, что накладывает ограничения для изучения характеристик системы в широкой области концентраций.

Преимущество применения золь-гель технологии для создания систем на основе диоксида титана заключается в возможности управлять концентрациями исходных компонентов в широком диапазоне, достигая высокой степени их гомогенизации, и чистоты получаемых материалов. Необходимым является тщательный подбор составов исходных растворов и концентрационных соотношений их прекурсоров для

воспроизводимого получения конечных материалов, обладающих заданными физико-химическими параметрами и функциональными свойствами.

Цель работы - подбор концентрационных соотношений исходных компонентов для получения стабильных золей на основе TiO_2 используемых при создании фотокаталитических материалов.

Экспериментальная часть. Исходные растворы для получения золей TiO_2 смешивали, используя $Ti(OC_4H_9)_4$, HNO_3 и H_2O . Во всех растворах объем тетрабутоксититана составлял 0,35 мл (концентрация $Ti(OC_4H_9)_4$ в растворах составляла 0,1 М). Концентрацию HNO_3 варьировали в растворе от 0,01 до 0,06 М, H_2O – от 0,2 до 2 М. В роли растворителя использовали бутиловый спирт марки ч.д.а. (содержание H_2O 0,03 мас.%). Образование золя протекало при комнатной температуре.

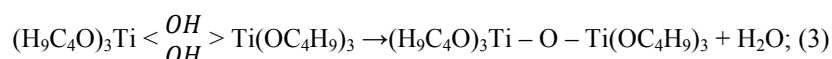
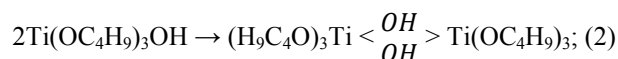
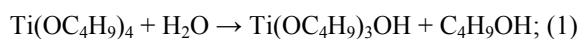
Определение кинематической вязкости пленкообразующих растворов осуществляли, используя вискозиметр ВПЖ-2 с диаметром капилляра равным 0,99 мм. Для расчета кинематической вязкости использовали уравнение:

$$v = (g/9,807) \cdot T \cdot K$$

где v – кинематическая вязкость жидкости, mm^2/c ; g – ускорение свободного падения в месте измерения, m/c^2 ; T – среднее время истечения жидкости, с; K – постоянная вискозиметра, mm^2/c^2 .

Значения водородного показателя были получены с использованием рН-метра «ИТАН». Электродом сравнения при измерениях выбран хлорсеребряный электрод.

Результаты. В результате измерения кинематической вязкости растворов с различной концентрацией воды было установлено, что повышение концентрации в растворе приводит к увеличению вязкости и снижению стабильности. Вода активно вступает в гидролиз с тетрабутоксититаном (уравнение 1). Образующиеся гидроксопроизводные тетрабутоксититана затем конденсируют (уравнения 2, 3), катализаторами этого процесса в среде бутанола служат ионы $C_4H_9OH_2^+$.



В результате диссоциации [6], в растворе увеличивается концентрация ионов $C_4H_9OH_2^+$, что подтверждается постепенным снижением рН свежеприготовленного раствора (таблица 1). Вязкость такого раствора растет, что вероятно связано с образованием полимеров и увеличением их молекулярной массы.

Таблица 1

Значения рН золя в зависимости от времени

C(H ₂ O) в р-ре	Значение рН			
	1 мин	5 мин	10 мин	20 мин
0,2 М	7,71	6,42	5,22	4,65
0,4 М	7,67	6,39	5,31	4,58
0,6 М	7,61	6,31	5,18	4,52
0,8 М	7,56	6,26	5,15	4,54
1 М	7,49	6,20	5,07	4,59
1,2 М	7,52	6,36	5,16	4,62
1,4 М	7,50	6,24	5,28	4,51
1,6 М	7,47	6,18	5,25	4,55
1,8 М	7,55	6,29	5,12	4,58
2 М	7,59	6,31	5,23	4,57

Известно, что в кислой среде процесс гидролиза тетрабутоксититана происходит с большей скоростью, что приводит к повышению агрегативной устойчивости зольей, и их стабильности [7, 8]. Исследование влияние введения азотной кислоты в диапазоне от 0,01 до 0,04 М в золь показало повышенное гелеобразование, в результате чего, раствор является непригодным для получения материалов. Установлено, что при концентрации азотной кислоты более 0,05 М происходит стабилизация вязкости исследуемых коллоидных систем. Для раствора с концентрацией азотной кислоты 0,06 М стабилизация вязкости наблюдается уже через 6 часов и достигает 5,52-5,64 мм/с², это сопровождается увеличением интервала стабильности раствора более 48 ч.

Заключение. В результате исследований установлено, что на процессы, протекающие при приготовлении зольей TiO₂, существенное влияние оказывает концентрация воды и азотной кислоты (в исследуемых диапазонах концентраций). Самыми стабильными во времени оказались золи с концентрационными соотношениями воды 0,2 – 0,4 М и азотной кислоты 0,05 – 0,06 М. Проведенные исследования позволяют оптимизировать составы растворов для получения стабильных зольей TiO₂.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90140.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kandiel T. A., Robben L., Alkaimad A., Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities // Photochemical and Photobiological Sciences. – 2013. – Vol.12., №4. – P. 602 – 609.
2. Frank S.N., Bard A. J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at Titanium Dioxide Powder // Journal of the American Chemical Society. – 1977. – Vol. 99., №. 1. – P. 303 – 304.
3. Frank S.N., Bard A.J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders // The Journal of Physical Chemistry. – 1977. – Vol. 81., №. 15. – P. 1484–1488.
4. Carp O., Huisman C., Reller A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide // Progress in Solid State Chemistry. – 2004. – Vol. 32., №. 1. – P. 33 – 177.
5. Henderson M.A. A Surface Science Perspective on TiO₂ Photocatalysis // Surface Science Reports. – 2011. – Vol. 6. – №. 6. – P. 185 – 297.
6. Плетнев Р.Н. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп / Р.Н. Плетнев [и др.]; под ред. Ю.В. Егорова. – М.: Наука. – 1986. – 160 с.
7. Бричков А.С. Процессы формирования тонкопленочных и дисперсных материалов состава Ti–Si–Co–O, их газочувствительные свойства / А.С. Бричков // Вестник КузГТУ – 2013. – № 4. – С. 100-103.

УДК 544.6.018.42-16

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО РАСТВОРА $Gd_2Zr_{2-x}Mg_xO_{7-d}$ А.Ф. Бузина, И.А. Анохина

Научный руководитель: профессор, д.х.н., И.Е. Анимитца

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, 620075

Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, 620066

E-mail: buzina.2013@mail.ru**SYNTHESIS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTION $Gd_2Zr_{2-x}Mg_xO_{7-d}$** A.F. Buzina, I.A. Anokhina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.E. Animitsa

Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Lenin Ave., 51, 620075

Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Russia, Yekaterinburg, st. Akademicheskaya, 20,

620066

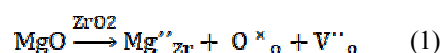
E-mail: buzina.2013@mail.ru

Abstract. Solid solutions $Gd_2Zr_{2-x}Mg_xO_{7-d}$ are based on pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$, which is considered as durable thermal barrier coat and has a high oxygen ion conductivity. Therefore, corrosion resistant Mg-doped $Gd_2Zr_2O_7$ can be used to detect oxygen in Li-contained melt. Such solid solutions have suitable oxygen ion conductivity, mechanical and electrochemical properties.

Введение. Активное развитие радиохимических технологий приводит к проблеме утилизации радиоактивных веществ. Использование расплавов солевых электролитов стало одним из наиболее безопасных для окружающей среды способов переработки ядерных отходов. Для предотвращения возможных техногенных аварий на металлургических предприятиях и улучшения экологической ситуации необходимо создать надежный датчик для анализа кислородсодержащих примесей в таких расплавах.

В промышленности в качестве кислородного датчика в расплавах используется ZrO_2 стабилизированный иттрием. Однако, он оказался химически нестойким в коррозионно-агрессивной среде Li^+ -содержащих расплавов из-за образования цирконата лития. По этой причине альтернативные сенсоры активности ионов O^{2-} в расплавах остаются востребованными.

Новые датчики могут быть разработаны на основе сложного оксида $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пироклора, который имеет термическую и термодинамическую стабильность во многих агрессивных средах. Также данный материал обладает высокой чувствительностью к ионам кислорода в расплаве при высоких температурах. Электрическое сопротивление керамики можно увеличить введением акцепторных допирующих добавок при образовании твердых растворов [1, 2]. Допирование пироклора $Gd_2Zr_2O_7$ оксидом магния может повысить плотность керамики [3, 4], а также увеличить электропроводность за счёт образования дополнительных кислородных вакансий в соответствии с квазихимическим уравнением:



Экспериментальная часть. Образцы $Gd_2Zr_{2-x}Mg_xO_{7-d}$ ($x=0,02$ и $0,04$) были получены твердофазным методом с предварительной механоактивацией в шаровой мельнице «СВЧ-Лаборант» (Россия) в среде этилового спирта. Синтез вели в интервале 900–1400 °C с шагом 100 °C промежуточными перетираниями в шаровой мельнице при 700 об/мин в течение 2 часов. Время спекания для каждой температуры синтеза составляло 12 часов.

Для аттестации электрических свойств твердых растворов $Gd_2Zr_{2-x}Mg_xO_{7-d}$ порошки прессовались в виде таблеток и отжигались при 1500 °C в течение 12 часов. На торцевые поверхности таблеток наносились платиновые электроды и выжигались при 900 °C в течение 3 часов.

Электропроводность исследуемых материалов измерялась методом импедансной спектроскопии. Исследование проводили двух-контактным методом в частотном диапазоне от 100 Гц до 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Impedancemeter Z-1000P. Измерение электропроводности проводили при охлаждении образца с 1000 до 400 °C на воздухе. Скорости охлаждения составляла 2 °C/мин. Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{R \cdot S}$$

где σ - общая удельная электропроводность ($Om^{-1}cm^{-1}$); h - высота образца (см); S - площадь поверхности образца (cm^2); R - сопротивление образца (Om), рассчитанное из данных электрохимического импеданса.

Для обработки спектров использовали программу ZView2.

Результаты. Рентгенофазовый анализ показал, что после термообработки при 1400 °C все образцы являются однофазными и имеют структуру пирохлора. Обработка рентгенограмм осуществлялась методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе FullProf. На рисунке 1 приведены рентгенограммы исследуемых составов. Установлено, что исследуемые материалы имеют структуру пирохлора и описываются кубической элементарной ячейкой с пространственной группой Fd-3m. Степень разупорядочения Gd и Zr между А и Б подрешетками пирохлора не превышает 23%.

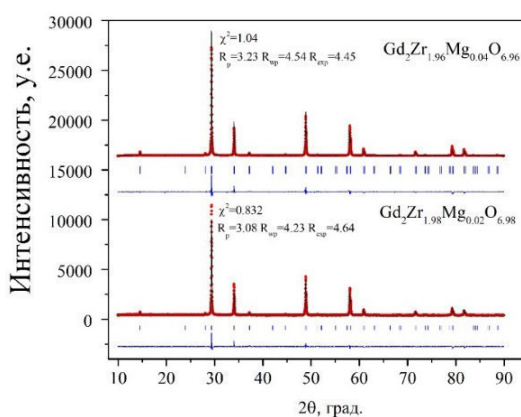


Рис. 1. Экспериментальная (кружки) и расчетная (огibaющая линия) рентгенограммы твердого раствора $Gd_2Zr_{2-x}Mg_xO_{7-d}$ ($x=0,04$; $0,02$) при комнатной температуре. Штрихи – угловые положения рефлексов. Нижняя линия – разность между расчетом и экспериментом

Параметр решетки увеличивается с повышением содержания магния в образце и составляет 10.53147(3) Å для $Gd_2Zr_{1.98}Mg_{0.02}O_{6.98}$ и 10.53226(4) Å для $Gd_2Zr_{1.96}Mg_{0.04}O_{6.96}$. Объем элементарной ячейки

также увеличивается, принимая значения $1168.066(6) \text{ \AA}^3$ и $1168.329(7) \text{ \AA}^3$ для $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{6.98}$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_{6.96}$, соответственно.

По результатам измерений электропроводности были построены температурные зависимости проводимости, которые приведены на рисунке 2. Электропроводность $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_{7-d}$ ($x=0,04; 0,02$) сравнима с электропроводностью $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [5] в области высоких температур ($680\text{--}1020 \text{ }^\circ\text{C}$), однако после $680 \text{ }^\circ\text{C}$ электропроводность твердых растворов начинает незначительно снижаться.

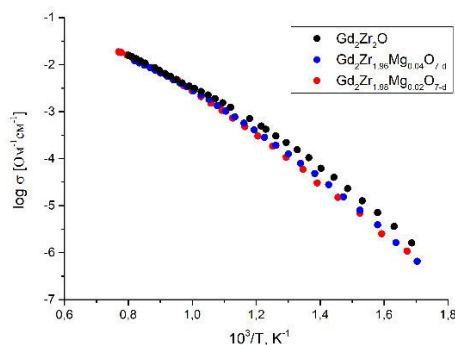


Рис. 2. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [5] и $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Mg}_x\text{O}_{7-d}$ ($x=0,02; 0,04$), полученные при съемке на воздухе в интервале температур $400\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$

Заключение. В ходе исследований было установлено, что однофазные образцы со структурой пирохлора могут быть получены после отжига порошков при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Электропроводность образцов в интервале средних температур ($550\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$) $3.03 \cdot 10^{-4}\text{--}3.61 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является технологически приемлемым значением. Допирование позволило получить высокоплотные керамические образцы при более низкой температуре. Исследованные твердые растворы потенциально могут быть применены в качестве сенсоров кислорода в коррозионно-агрессивных расплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-43-660033 p_a

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang D. et al. Influence of doping Mg^{2+} or Ti^{4+} captions on the microstructures, thermal radiation and thermal cycling behavior of plasma-sprayed $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46., №. 9. – P. 13054-13065.
2. Subramanian M. A., Aravamudan G., Rao G. V. S. Oxide pyrochlores—a review // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1983. – V. 15., №. 2. – P. 55-143.
3. Sadykov V. et al. Oxygen diffusion in Mg-doped Sm and Gd zirconates with pyrochlore structure // *Ionics*. – 2020. – V.26. – P. 4621-4633.
4. Duan J. et al. Effect of MgO doping on densification and growth behavior of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics by microwave sintering process // *Applied Physics A*. – 2019. – V. 125., №. 8. – P. 556.
5. Anokhina I. A. et al. Synthesis, structure and electrical properties of Li^+ -doped pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ // *Chimica Techno Acta*. – 2020. – V. 7., №. 2. – P. 51-60.

УДК 669

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9**

В.Д. Валихов, Н.И. Кахидзе

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м. н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

**RESEARCH OF THE INFLUENCE OF CARBON AND HEAT TREATMENT ON THE
MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY AK9**

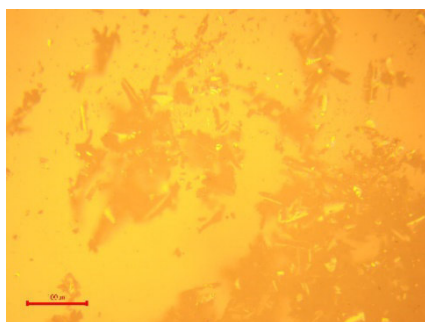
V.D. Valikhov, N.I. Kakhidze

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

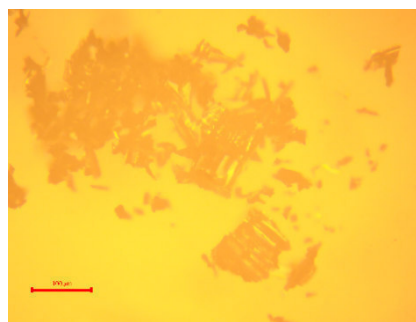
Abstract. *In this work, the effect of carbon and heat treatment on the mechanical properties of the AK9 aluminum alloy was investigated. The research showed that the introduction of carbon leads to an increase in the hardness and microhardness of the AK9 aluminum alloy, and the heat treatment makes it possible to increase the plasticity.*

Введение. Быстрые темпы развития различных областей машиностроения ставят перед производителями корпусов и деталей машин и механизмов более высокие требования к эксплуатационным характеристикам без значительного подорожания конечных изделий. Данным требованиям можно удовлетворить благодаря модифицированию уже используемых металлов другими веществами и подвергая полученные материалы термической обработке: закалке, отжигу, старению. Введение углерода в алюминиевые сплавы позволяет уменьшить пористость отливок путём дегазации, а также увеличить механические свойства полученных сплавов за счёт образования карбида алюминия [1-3].

Целью данной работы было исследование влияния углерода и термической обработки на механические свойства алюминиевого сплава АК9.



а)



б)

Рис. 1. Оптическое изображение частиц углерода

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала был выбран алюминиевый литейный сплав АК9 (Al – 85.9-91.6%, Si – 8-11%, Mn – 0.2-0.5%, Mg – 0.2-0.4%). В качестве модификатора использовался углерод в виде частиц неправильной продолговатой формы со средним размером 75 мкм.

Алюминиевый сплав нагревали до 730 °С. После полного расплавления алюминиевого сплава тигель перемещался в муфельную печь открытого типа. Затем, при температуре расплава 700 °С вводился углерод в алюминиевой капсуле, предварительно нагретый до 150 °С.

Процесс введения сопровождался механическим перемешиванием в течение 50 секунд и проводился в защитной среде аргона. Термообработка (ТО) полученных материалов проводилось при режиме в 270 °С в течение 4 часов, охлаждение происходило вместе с печью.

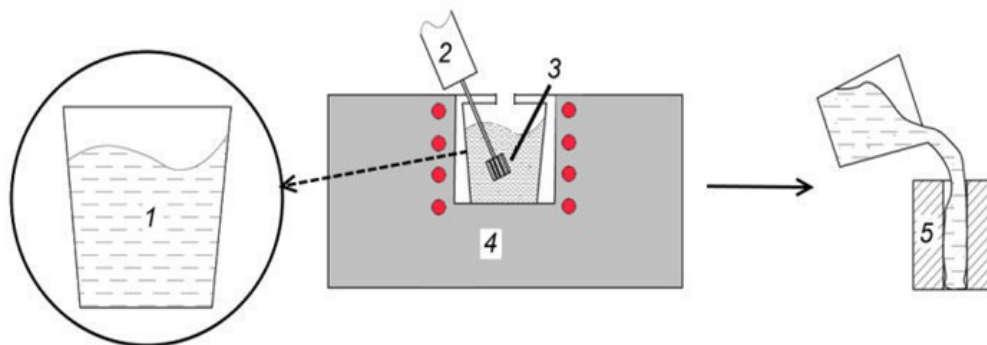


Рис. 2. Схема литья сплавов:

1 – расплав, 2 – механический смеситель, 3 – лигатура, 4 – печь, 5 – кокиль

Структура исходных материалов и полученного сплава была исследована с помощью оптического микроскопа МЕТАМ ЛВ-34. Испытания на растяжение исходных и полученных сплавов были проведены на универсальной испытательной машине Instron 3369 со скоростью движения траверсы 0,2 мм в минуту. Твёрдость полученных материалов до и после термической обработки были исследованы по методу Бринелля с нагрузкой на образец в 62,5 кг с диаметром индентора 2,5 мм и по методу Виккерса с нагрузкой на индентор 50 граммов.

Результаты. Результаты механических испытаний приведены в таблице 1. Из данных, представленных в таблице 1 видно, что модифицирование углеродом в количестве 0,6 масс% приводит к увеличению механических свойств алюминиевого сплава АК9: предел текучести увеличивается с 75 до 86,6 МПа, предел прочности увеличивается с 147 до 183 МПа, значение максимальной деформации увеличивается с 2 до 3,1 %.

Таблица 1

Механические характеристики алюминиевого сплава АК9

	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация, %
АК9 исходный	75±1,2	147±19,8	2±0,61
АК9+0,6 масс.% С	86,6±4,16	183,3±31,5	3,1±1,01
АК9+0,6 масс.% С+ТО	84±1	172,6±21,6	2,93±0,85

Проведение термообработки при температуре 270 °С к незначительному уменьшению механических характеристик в пределах погрешности каждой из них.

Таблица 2

Твёрдость и микротвёрдость алюминиевого сплава АК9

	Твёрдость по Бринеллю, НВ	Микротвёрдость по Виккерсу, НV
АК9 исходный	70,5±1,05	68±1
АК9+0,6 масс.% С	83,62±2,48	102,86±5,35
АК9+0,6 масс.% С+ТО	73,96±3,34	86,66±3,25

Проведение испытаний на твёрдость по шкале Бринелля показали, что введение 0,6 масс.% углерода приводит к увеличению твёрдости с 70,5 до 83,62 НВ. Проведение термообработки снижает значение твёрдости до 74 НВ. Результаты испытаний на микротвёрдость по шкале Виккерса показывают, что введение 0,6 масс.% углерода увеличивает значение микротвёрдости с 68 до 103 НV. Термообработка алюминиевого сплава АК9, модифицированного 0,6 масс.% углерода, приводит к уменьшению значения микротвёрдости до 86,6 НV, что ниже 16,6 единиц по сравнению с модифицированным сплавом АК9 без термообработки.

Закключение. В результате исследования было установлено, что модификация алюминиевого сплава АК9 углеродом в количестве 0,6 масс.% приводит к увеличению механических характеристик, таких как предел текучести, предел прочности, значение максимальной деформации, твёрдость и микротвёрдость. Проведение термообработки при 270°С в течении 4 часов приводит к незначительному снижению механических характеристик по сравнению с алюминиевым сплавом АК9, модифицированным углеродом, но не подверженным термической обработке.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01252).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang Y. et al. Carbon materials reinforced aluminum composites: a review // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2014. – V. 27., №. 5. – P. 775-786.
2. Li S.H., Chao C. G. Effects of carbon fiber/Al interface on mechanical properties of carbon-fiber-reinforced aluminum-matrix composites // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V. 35., №. 7. – P. 2153-2160.
3. Веткасов Н.И., Капустин А.И., Сапунов В.В. Исследование процесса механического легирования алюминия наноразмерными аллотропными модификациями углерода // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2017. – №. 3. – С. 24-34.

УДК 678

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ SPS-СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И В₄С**Д.С. Васильев, Т.Р. Алишин, О.С. Толкачев

Научный руководитель: д.ф.-м.н. Э.С. Двилис

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 2, 634028

E-mail: dsv11@tpu.ru**INFLUENCE OF SPS-SINTERING TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE
MATERIALS BASED ON UHMWPE AND B₄C**D.S. Vasilev, T. R. Alishin, O.S. Tolkachev

Scientific Supervisor: Dr. E.S. Dvilis

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 2, 634028

E-mail: dsv11@tpu.ru

Abstract. *In this work, we studied the effect of the SPS sintering temperature on the properties of composite materials based on UHMWPE and B₄C. The dependence of the density of samples with different filler content, as well as the effect of particle size on the density of samples with a B₄C content of 75%, is considered.*

Введение. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение во многих областях науки и техники. Одним из наиболее перспективных материалов для ПКМ является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) [1]. СВМПЭ представляет собой аморфно-кристаллический термопластичный полимер с молекулярной массой 1,5—11,5 млн. г/моль. Для СВМПЭ характерны высокая прочность, ударная вязкость, износостойкость, низкий коэффициент трения, химическая стабильность, биосовместимость, поэтому изделия из СВМПЭ применяют в эндопротезировании (шарнирный наконечник суставов), для изготовления элементов индивидуальной бронезащиты, спортивного инвентаря (лыжи, сноуборды), а также деталей, подверженных повышенным ударным нагрузкам и истиранию (шестерни, направляющие) и т.д. [2]

В настоящее время ведутся работы в направлении улучшения механических и трибологических характеристик СВМПЭ. Одним из методов повышения эксплуатационных характеристик является армирование полимерной матрицы различными дисперсными или волокнистыми наполнителями [2]. Перспективным наполнителем для ПКМ является карбид бора, который обладает высокой твердостью (до 50 ГПа) и низкой удельной массой (2,52 г/см³) [4].

Цель данной работы – изучить влияние температуры консолидации, объемной доли и размера частиц наполнителя на конечную плотность композиционных образцов на основе СВМПЭ.

Материал и методики экспериментов. В качестве объекта исследования в работе использовали композиционный материал на основе СВМПЭ GUR 2122 (Celanese, Германия), с молекулярной массой 4,5 млн. г/моль и размером частиц 5-15 мкм. В качестве наполнителя использовали частицы карбида бора со

средними размерами: 46 нм (Plasmachem GmbH, Германия), 3 мкм (ОКБ-БОР, Россия), 60 мкм (Plasmotherm, Россия) и 160 мкм (Plasmotherm, Россия). Объемная доля наполнителя В₄С составляла 25, 50 и 75%.

Механические смеси получали методом сухого перемешивания в шаровой мельнице при скорости вращения 30 оборотов в минуту в течении 24 ч. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 3 мм. Соотношение массы смеси к массе мелющих тел составляло 1:4. После обработки порошков в шаровой мельнице смесь дополнительно перетирала в агатовой ступке.

Консолидацию образцов осуществляли на установке электроимпульсного плазменного спекания SPS-1500A (SPS SYNTEX INC, Япония) в вакууме при температурах 145, 180 и 210°C, скорость нагрева 20°C/ мин., время выдержки 10 мин., давление 40 МПа. Спекание проводили в пресс-форме из карбида вольфрама (ВК6) диаметром 10 мм, предназначенной для одноосного прессования.

Результаты исследования и их обсуждение. График зависимости плотности образцов с различным содержанием наполнителя от температуры спекания представлен на рисунке 1. Из представленных результатов видно, что плотность образцов снижается с увеличением объемной доли наполнителя. Увеличение доли наполнителя приводит к образованию большого количества закрытых пор, которые не заполняются полимером в процессе спекания. При повышении температуры спекания с 145 до 180 °С плотность образцов из чистого СВМПЭ снижается приблизительно на 3%, что связано с изменением соотношения фаз в сторону аморфной. Дальнейшее повышение температуры в изученном диапазоне к существенному изменению плотности не приводит. У состава В₄С 75% наблюдается обратный эффект, вызванный повышением текучести полимера с ростом температуры, вклад которой в консолидацию, в данном случае, существенно выше вклада конкурирующего процесса фазовых превращений в структуре СВМПЭ. Влияние температурного режима спекания на плотность оказалось минимальным для образцов с содержанием наполнителя 25 и 50% В₄С

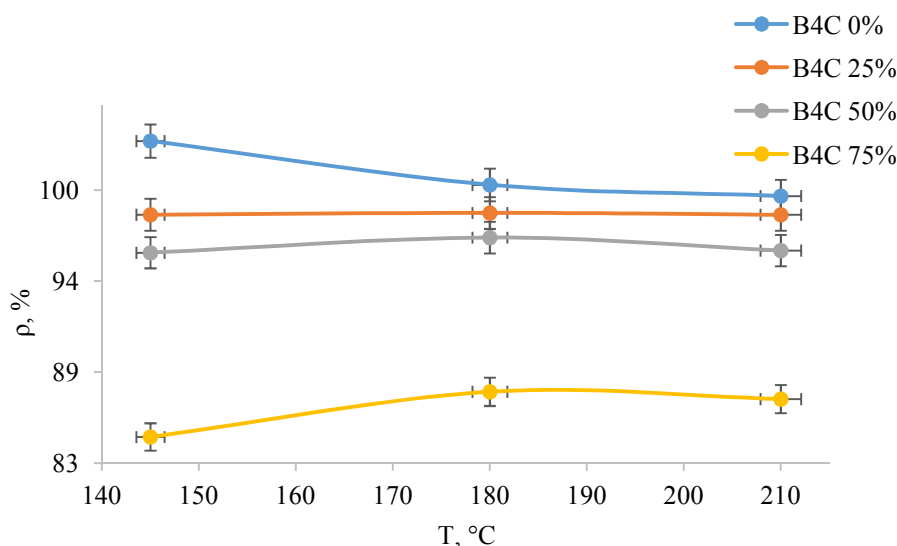


Рис. 1. Зависимость плотности образцов с различным объемным содержанием частиц наполнителя размера 3 мкм от температуры спекания

Последующую серию экспериментов проводили для выявления зависимости влияния размера частиц наполнителя на плотность композиционных образцов с содержанием В₄С 75%. Предполагалось,

что при максимальном содержании наполнителя влияние размера частиц будет наиболее существенным. Спекание проводили при температуре 180 °С. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Плотность образцов с разным размером наполнителя В₄С 75%

Размер, мкм	ρ , %
0,046	70,5
3	87,4
60	75,6
160	75,6

Из результатов видно, наибольшую плотность (87,4%) имеет образец с наполнителем размером 3 мкм. Полученный результат можно объяснить более плотной упаковкой частиц СВМПЭ и наполнителя. При изменении размера частиц в большую и меньшую сторону плотность композитов снижается на 13% и 19% соответственно.

Заключение. В ходе работы установлено, что увеличение объемной доли наполнителя приводит к снижению плотности композита. Максимальную плотность из композитов (98,4%) имеет образец с содержанием В₄С 25%, полученный при температуре 180 °С. Минимальная плотность (84,6%) у образца с содержанием В₄С 75%, спеченного при температуре 145 °С.

При повышении температуры спекания от 145 до 180 °С наблюдается изменение конечной плотности у образцов из чистого СВМПЭ (снижение на 3%) и с содержанием наполнителя В₄С 75% (увеличение на 3,5%). Влияние температурного режима спекания на плотность оказалось минимальным для образцов с содержанием наполнителя 25 и 50% В₄С

Эксперимент по влиянию размера частиц показал, что при использовании наполнителя размером 3 мкм достигается наибольшая плотность (87,4%), изменение размера частиц в большую и меньшую сторону приводит к снижению плотности на 13% и 19%.

Работа выполнена по теме Госзадания «Наука» FSWW-2020-0014 (5.0017.ГЗБ.2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валуева М.И., Колобков А.С., Малаховский С.С. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: рынок, свойства, направления применения (обзор) // Труды ВИАМ. – 2020. – Т. 3., №87. – С. 49-57.
2. Селютин Г.Е., Гаврилов Ю.Ю., Воскресенская У.Н., Захаров В.А., Никитин В.Е., Полубояров В.А., Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – №18. – С. 375-388
3. Sobieraj, M. C., Rimnac, C. M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2009. – V.2, №5. – P. 433–443.
4. Косолапова, Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ.изд./ под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.

УДК 543.42.062: 543.422.3

**ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ
ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В КОНДИТЕРСКИХ ИЗДЕЛИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ**

Ю.М. Водова, Д.Э. Усатова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: VodovaYulia@yandex.ru

**SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SYNTHETIC FOOD COLORS IN
CONFECTIONERY PRODUCTS USING POLYMETACRYLATE MATRIX**

Yu.M. Vodova, D.E. Usatova

Scientific Supervisor: Assistant Professor, PhD N.A. Gavrilenko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av., 36, 634050

E-mail: VodovaYulia@yandex.ru

***Abstract.** A simple, express and inexpensive method for determination of Quinoline Yellow (E104), Sunset Yellow FCF (E110), Ponceau 4R (E124), Patent Blue V (E131) and Brilliant Blue FCF (E133) is proposed. The method is based on extraction of synthetic colors into polymetacrylate matrix and following measurement of the solid-phase absorption. In the work, the optimal conditions for the extraction of dyes into polymetacrylate matrix (pH, extraction time) were selected. The method was applied to the determination of these compounds in samples of confectionary products.*

Введение. Синтетические пищевые красители широко распространены в пищевой промышленности благодаря своей дешевизне, а также устойчивости к воздействию света, температуры и изменению кислотности среды. Поскольку научно доказана канцерогенность синтетических пищевых красителей, контроль их содержания в пищевой продукции является актуальным. На территории РФ максимально допустимое содержание красителей в пищевых продуктах установлено в соответствии с ТР ТС 029/2012. В современной аналитической химии предложено множество методик количественного анализа синтетических красителей. При анализе пищевых красителей возникает необходимость извлечения красителя из пищевой матрицы. Для этого используют жидко-жидкостную или твердофазную экстракцию с последующим элюированием. Перспективным методом анализа пищевых красителей является твердофазная спектрофотометрия, предполагающая прямое измерение светопоглощения анализируемого вещества в твердой фазе после его экстракции, что позволяет исключить стадию элюирования.

В данной работе предложена методика твердофазно-спектрофотометрического определения синтетических пищевых красителей Хинолиновый желтый (E104), Желтый «Солнечный закат» (E110), Понсо 4 R (E124), Синий патентованный V (E131), Синий блестящий FCF (E133) в кондитерских изделиях после их твердофазной экстракции в полиметакрилатную матрицу.

Экспериментальная часть. Полиметакрилатную матрицу, представляющую собой прозрачный полимерный материал, содержащий функциональные группы, за счет которых возможно извлечение красителя в объем матрицы, получали реакцией радикальной блочной полимеризации в виде блока толщиной $0,60 \pm 0,04$ мм, из которого вырезали пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм и массой $0,05$ г.

При подготовке кондитерских изделий навеску образца не менее 5 г растворяли на водяной бане, затем раствор переносили в мерную колбу вместимостью $25-100$ мл, из которых отбирали аликвоты объемом $3,0...4,5$ мл в градуированные пробирки, добавляли количество кислоты, необходимое для максимальной экстракции красителя в полиметакрилатную матрицу, и доводили объем раствора до 5 мл дистиллированной водой. В полученные растворы помещали пластинки и перемешивали в течение 15 минут, затем вынимали пластинки, подсушивали и измеряли поглощение пластин на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Содержание красителей определяли методом твердофазной спектрофотометрии по градуировочным зависимостям, построенным по методу добавок в аналогичных условиях. Для этого готовили растворы в других пробирках, в которые дополнительно вводили различные объемы рабочих растворов красителей.

Результаты. Красители E104, E110, E124, E131, поглощают свет в видимой области. На рис. 1а представлены спектры поглощения красителей в полиметакрилатной матрице, которые совпадают со спектрами красителей в растворе. Исследование влияния pH на экстракцию красителей в полиметакрилатную матрицу (рис. 1б) показало, что все красители извлекаются в кислой среде, причем красители E104, E110 и E124 экстрагируются в более кислой среде, вероятно, за счет взаимодействия положительно заряженной матрицы вследствие протонизации ее карбонильных групп и отрицательно заряженных форм красителей HR^{2-} (E104), H_2R^- (E110), H_3R^- (E124). Максимальная экстракция красителей E131 и E133 наблюдается в менее кислой среде, вероятно, за счет взаимодействия карбонильной группы полиметакрилатной матрицы, несущей частично отрицательный заряд, с биполярными ионами H_2R^{\pm} красителей E131 и E133.

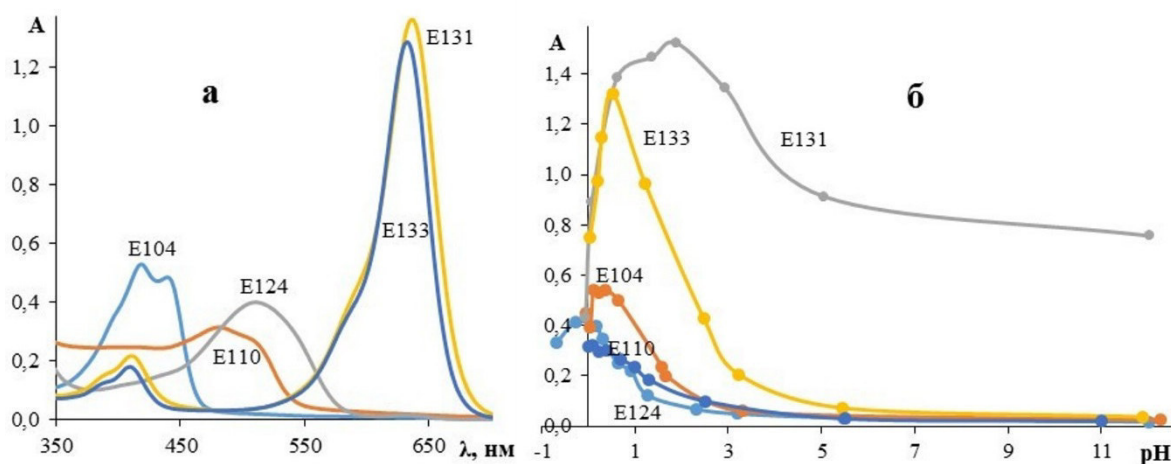


Рис. 1. Спектры поглощения красителей в полиметакрилатной матрице (а) и влияние pH на экстракцию красителей в полиметакрилатную матрицу (б)

Построены градуировочные зависимости для определения красителей в полиметакрилатной матрице при времени перемешивания $5, 15, 30, 45$ минут. В качестве оптимального выбрано время перемешивания 15 минут. Параметры градуировочных зависимостей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры градуировочных зависимостей для определения красителей в полиметакрилатной матрице при времени перемешивания 15 минут

Краситель	Уравнение градуировочной зависимости	ДОС, мг/л	R ²	Sad	ПО, мг/л
E104	$A_{415} = 0,024 \cdot C_{E104}$	2 – 40	0,9995	0,008	0,7
E110	$A_{482} = 0,017 \cdot C_{E110}$	2 – 30	0,9951	0,011	0,5
E124	$A_{505} = 0,007 \cdot C_{E124}$	5 – 80	0,9917	0,015	1,2
E131	$A_{638} = 0,054 \cdot C_{E131}$	8 – 55	0,9956	0,061	2,3
E133	$A_{630} = 0,057 \cdot C_{E133}$	8 – 50	0,9941	0,064	2,8

Предложенная методика апробирована при количественном определении красителей в кондитерских изделиях. Качество полученных результатов подтверждали согласно РМГ 61-2010 по методу добавок или варьирования навесок путем сравнения полученных значений коэффициентов Стьюдента с $t_{табл}=4,3$ ($P=0,95$, $n=3$). Для всех анализируемых кондитерских изделий расчетные значения коэффициентов Стьюдента не превышали $t_{табл}$, что свидетельствует о правильности полученных результатов определения синтетических красителей в кондитерских изделиях предлагаемым методом.

Таблица 2

Результаты твердофазно-спектрофотометрического определения красителей E104, E110, E124, E131, E133 в кондитерских изделиях ($P=0,95$, $n=3$)

Краситель	Наименование изделия	Цвет	Содержание красителя, в изделии, мг/кг	S _r , %
E104	Карамель «Фруктовые картинки»	желтый	92±9	4
	Мармелад «Фруктовые фигурки»	светло-желтый	27±8	13
E110	Мармелад трехслойный «Томочка»	оранжевый	172±19	4
E124		красный	165±6	4
E131	Мармелад «Ju-Ju-Juv»	голубой	12,0±1,4	5
	Оболочка драже «YOTA»	зеленый	83±11	5
E133	Мармелад трехслойный «Томочка»	зеленый	2,3±0,3	9
	Мармелад «Fini Sharks»	зеленый	16±2	8
		синий	30±4	5
	Оболочка драже «Fini Beans»	синий	102±7	9
		светло-зеленый	10,9±0,5	7
		зеленый	48±2	4
Оболочка драже «M&M's»	синий	43±3	9	

Заключение. Применение полиметакрилатной матрицы в качестве твердого экстрагента для твердофазно-спектрофотометрического определения красителей E104, E110, E124, E131, E133 позволяет получить достоверные результаты с минимальной затратой времени и реагентов.

УДК 615.4

**PCL/CHLORAMPHENICOL/HEXAFLUORO-2-PROPANOL SOLUTION FOR FABRICATION OF
VARIOUS BIOACTIVE DRUG DELIVERY MATERIALS**A.A. Volokhova^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof, I.A. Kurzina Assoc. Prof. Ph.D. S.I. Tverdokhlebov

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050E-mail: aar37@tpu.ru**ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ
ПКЛ/ХЛОРАМФЕНИКОЛ/ГЕКСАФТОРИЗОПРОПАНОЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ**А.А. Волохова^{1,2}

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина, доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aar37@tpu.ru

Аннотация. В работе рассмотрен вопрос создания стабильного раствора поли- (ϵ -капролактона) (ПКЛ) в гексафторизопропаноле (ГФИП) с сорастворенным антибактериальным препаратом – хлорамфениколом и формирования, с его помощью, функциональных материалов. Получены растворы с соотношением ПКЛ:ГФИП – 2 масс.% и хлорамфеникол: ПКЛ 5, 15 и 25 масс.% соответственно. Растворы применены для пропитки кальций-фосфатных покрытий МДО-покрытий и для формирования скаффолдов методом электроспиннинга. Показано, что использование разработанных растворов позволяет успешно получить как однородные пленки на поверхности кальций-фосфатов, так и волокнистые скаффолды с нормальным распределением волокон по диаметрам. Произведен подбор оптимальных параметров электроспиннинга и продемонстрирована необходимость корректировки соотношения ПКЛ:ГФИП для повышения эффективности процесса накопления волокон.

Introduction Polymers are promising materials for production of the local drug delivery and controlled release bioactive materials. Those polymer-based matrices can be obtained by various techniques, and production from a melt solution is one of the most popular one. In this work we present results of using different approaches to form a biodegradable antibacterial coating on the surface of metal implant: film formation and electrospinning. In our previous work [1], we have already demonstrated the effectiveness of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings impregnation with a polymeric solution based on poly (ϵ -caprolactone) in order to improve coating elasticity and realization of a sustained antibacterial effect for 7 days [2]. The aim of this work was to find the appropriate parameters of electrospinning the obtained PCL/Chloramphenicol/Hexafluoro-2-propanol solutions and compare the structures of obtained by impregnation films and electrospun scaffolds.

Research methods. Materials. PCL (Mw = 80,000) was purchased from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO), Hexafluoroisopropanol (HFIP) (Ekos-1, Russia) was used as a solvent for preparation of the spinning solutions. Chloramphenicol powder (Pharmstandart, Russia) was used as purchased. Phosphate Buffer Saline (PBS, pH 7.4) used for drug release modelling was purchased from Biolot (Russia).

Methods. Preparation of PCL/Chloramphenicol/Hexafluoro-2-propanol solutions. The polymer solution with concentration of 2 wt.% was prepared by dissolving PCL and Chloramphenicol with a weight ratio of 5, 15, and 25 wt./wt.% in HFIP and left for 24 h at room temperature. Before processing, the solutions were stirred for 20 min at room temperature until total homogenization.

Preparation of PCL fibers by electrospinning. The solution was electrospun (NANON-01A, MECC CO., LTD., Japan) from 10 ml syringe with a G22 needle and a 1,5 ml/h flow rate. A 20 kV voltage was applied to the tip of the needle attached to the syringe when a fluid jet was ejected. The resulting fibers were collected on 200 mm diameter drum collectors with 200 rpm set rotation speed, 130 mm syringe-collector distance and 15 mm/min syringe linear speed.

Thin film formation on the surface of titanium disks with a calcium phosphate coating deposited by the PEO method is described in our previous publication [1].

Results. Results of morphological and chemical composition studies of obtained polymer-drug films on the PEO coatings are presented in Figure 1.

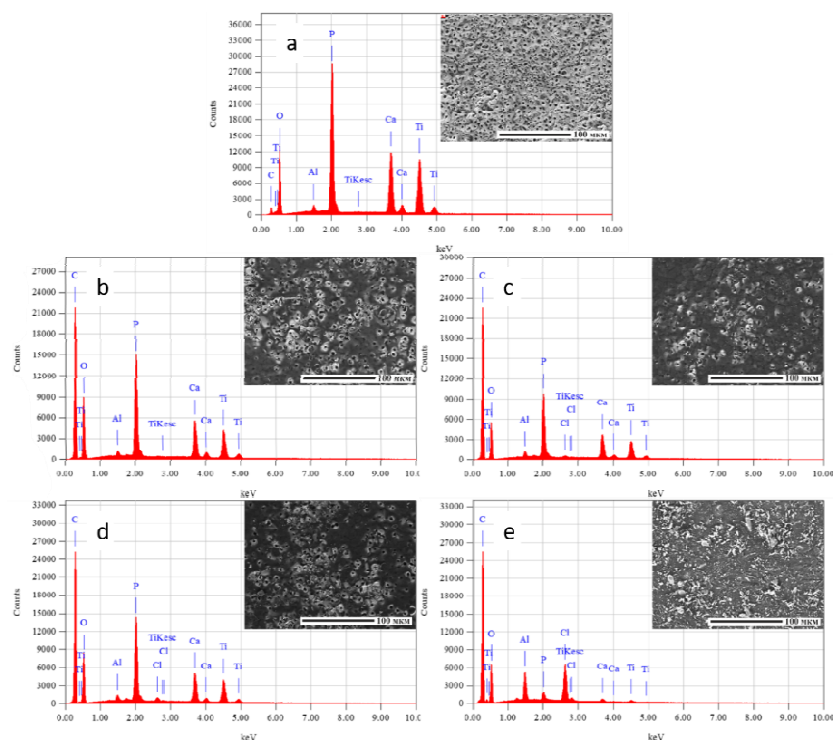


Fig. 1. SEM-images and the results of EDAX-analysis of PEO coatings: a- untreated, b - impregnated with pure PCL/HFIP solution, c,d,e - impregnated with pure PCL/HFIP/ Chloramphenicol solution with a weight ratio of 5, 15, and 25 wt./wt.%, respectively

It can be clearly concluded from the Fig. 1 that high drug loading (up to 25 wt./wt.%) leads to the Chloramphenicol crystal formation on the surface of samples.

Meanwhile, all the obtained solutions performed good spinnability forming fibers with a normal diameter distribution and no defects (Fig. 2). There are no visible crystals on the surface of scaffolds electrospun from 25 wt./wt.% Chloramphenicol solution.

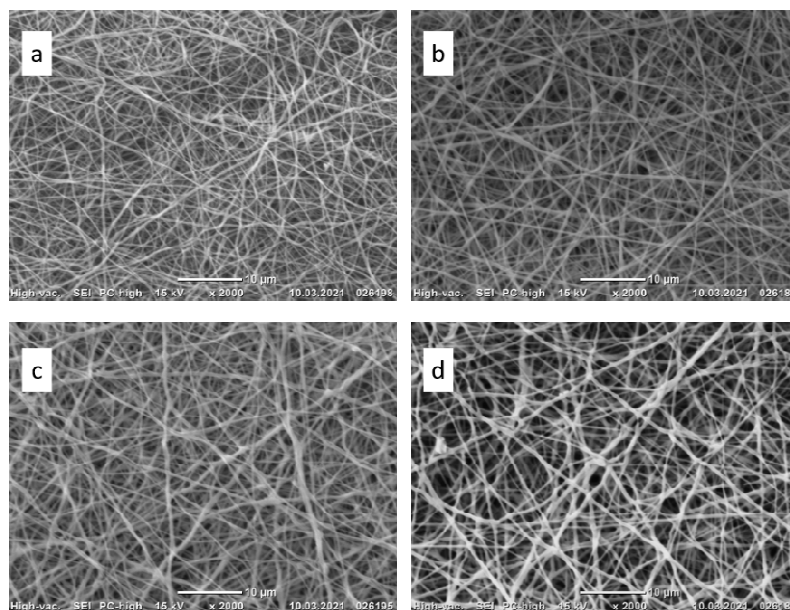


Fig. 2. SEM-images of the electrospun scaffolds: PCL/HFIP/ Chloramphenicol solution with a weight ratio of 0 (a), 5 (b), 15 (c), and 25 (d) wt./wt.%, respectively

It is important to mention that stable electrospinning process can only be achieved at flow rates up to 1,5 ml/h due to low viscosity of obtained solutions what leads to lower process productivity compared to those with higher PCL/HFIP ratios.

Conclusion. Thus, it was shown that the biodegradable polymeric antibacterial coatings on the metal-based implants surface antibacterial could be fabricated by two different techniques using one type of precursor solution. Electrospinning is favorable if non-crystal form of drug deposition is required.

This work was financially supported by the TPU and TSU Competitiveness Enhancement Programs.

REFERENCES

1. Kovtunov M.A., Rakina A.A. Studying the physical-chemical properties of composite antibacterial calcium phosphate coatings created by PEO method // XVI International Conference of students, graduate students and young scientists. – Tomsk. – 2019. – Vol. 2. – P. 111-113.
2. Volokhova A. A. (2020) Chloramphenicol loaded PCL/calcium phosphate composite coatings for bone replacement applications // XVII International Conference of students, graduate students and young scientists. – Tomsk. – 2020. – Vol. 2. – P. 216-218.

УДК 544.45

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ПММА@CuFe₂O₄-CuO С ВЫСОКОЙ
АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Е.А. Ворнакова¹, К.В. Сулиз²

Научный руководитель: к.х.н. Л.Б. Наумова¹, к.х.н. О.В. Бакина²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения ИФПМ СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: katya.vornakova@mail.ru

PMMA@CuFe₂O₄-CuO COMPOSITES WITH HIGH ANTIBACTERIAL ACTIVITY

E.A. Vornakova, K.V. Suliz

Scientific Supervisors: Dr. L.B. Naumova¹, Dr. O.V. Bakina²

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 33, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademichaskii, 2/4, 634055

E-mail: katya.vornakova@mail.ru

Abstract The search of new antibacterial self-cleaning composites based on inorganic nanoparticles for biomedical applications is subject of researcher special attention. The composites are formed by adding nanoparticles in polymer solution. Polymethylmethacrylate PMMA is a widely used transparent plastic material known for its applications. In present work, PMMA@CuFe₂O₄-CuO composites with high antibacterial activity were synthesized. Nanoparticles CuFe₂O₄-CuO were obtained by electric explosion of two twisted wires in oxygen containing atmosphere. The mass ratio of Cu/Fe metals was 70/30, 34/66, 50/50. Nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy and Vis-microscopy, X-ray diffraction and sedimentation analysis. The antibacterial activity of PMMA@CuFe₂O₄-CuO composites was determined against E.coli AATCC 25922. The PMMA@CuFe₂O₄-CuO composites are a promising material for antibacterial protection technologies and for fighting drug-resistant bacterial strains.

Введение. В настоящее время в связи с быстрым ростом количества бактерий, резистентных к действию антибиотиков, для биомедицинских приложений разрабатываются нанокompозитные самостерилизующиеся покрытия на основе неорганических наночастиц (НЧ) и полимеров [1]. Такие покрытия можно получать прямым введением наночастиц в структурообразующую полимерную матрицу. Основными требованиями к новым материалам являются высокая эффективность, низкие стоимость и токсичность. Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из наиболее адаптируемых полимерных материалов для применения в различных технологических областях, в том числе и в медицине [2]. Целью настоящего исследования является синтез композитов ПММА@CuFe₂O₄-CuO, исследование их химико-физических свойств и антибактериальной активности.

Материалы и методы исследования. Наночастицы CuFe₂O₄-CuO синтезировали при помощи совместного электрического взрыва проволочек (ЭВП) железа и меди в кислородосодержащей атмосфере

(20 % кислорода+аргон) [3]. Варьирование параметрами электровзрывного синтеза позволяет получать многокомпонентные наночастицы с различным содержанием оксидных и металлических фаз и дисперсным составом. Массовые соотношения металлов Cu/Fe в диспергируемых приведены в таблице (табл. 1).

Таблица 1

Массовые соотношения компонентов в наночастицах $CuFe_2O_4-CuO$

Образец	Массовая доля компонентов в образце, %	
	Fe, %	Cu, %
(Fe30-Cu70)O	30	70
(Fe50-Cu50)O	50	50
(Fe66- Cu34)O	66	34

Деагломерацию наночастиц перед получением композитов проводили ультразвуковым диспергированием с частотой 50 Гц, при мощности 250 ВА. Композиты были исследованы при помощи оптической спектроскопии (Axiovert-200MAT). После деагломерации НЧ вводили в раствор ПММА в ацетоне (10 % масс.) и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 часов до формирования композита в виде полимерной пленки. Для исследования антибактериальной активности образцов использовали ИСО 22196.

Результаты и обсуждение. В результате исследования были получены композиты ПММА@ $CuFe_2O_4-CuO$, с различным фазовым составом наночастиц.

В связи с низким размером и высокой поверхностной энергией НЧ $CuFe_2O_4-CuO$ склонны к агломерации, что препятствовало их равномерному распределению в объеме полимера. Деагломерацию водных суспензий наночастиц проводили при помощи ультразвукового излучения, варьируя время обработки от 1 до 10 минут. Исследование размера частиц седиментационным методом в градиенте плотности показало бимодальное распределение независимо от состава порошка с максимумами при 30-50 нм и 100-200 нм. Оптимальное время ультразвуковой обработки НЧ $CuFe_2O_4 - CuO$ составило 5 минут с частотой 50 Гц, при мощности 250 ВА. Деагломерированные таким образом наночастицы использовали для получения композитов ПММА@НЧ. Исследование образцов методом оптической микроскопии приведено на рис. 1.

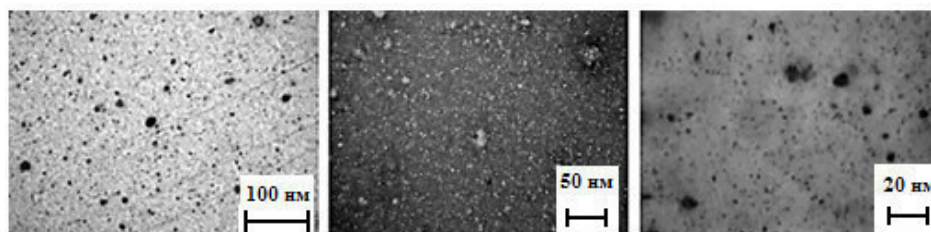


Рис.1. Фотографии композита ПММА@(Fe50-Cu50)O в различных условиях

Видно, что крупные наночастицы равномерно распределены в объеме полимерной матрицы и независимо от соотношения компонентов все они имеют близкую к сферической форму, размер частиц в основном от 10 до 200 нм. Результаты исследования антибактериальной активности композитов ПММА@ $CuFe_2O_4-CuO$ (рис.3) показали, что все образцы обладали антибактериальной активностью в

сравнении с полимерной матрицей. Антибактериальную активность оценивали по величине сокращения количества бактерий *R* по отношению к отрицательному контролю.

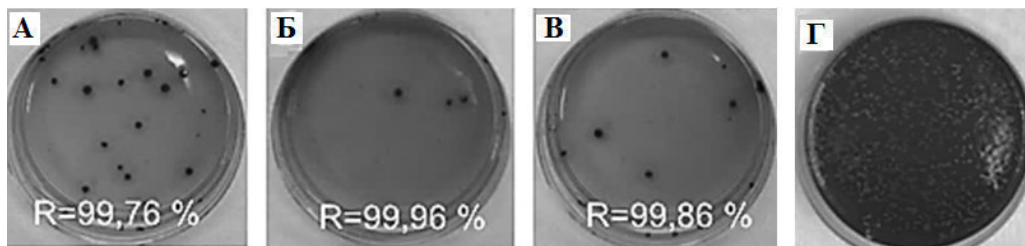


Рис. 2. Антибактериальная активность нанокompозитов ПММА@CuFe₂O₄-CuO в отношении *E.coli* АТСС 25922 (а) – ПММА@(Fe30-Cu70)O; (б) – ПММА@(Fe50-Cu50)O; (в) – ПММА@(Fe66-Cu34)O, (г) – контроль ПММА)

Заключение. Таким образом, по результатам проведённого исследования были выбраны оптимальные условия диспергирования наночастиц CuFe₂O₄-CuO. Синтезированные на их основе композиты ПММА@CuFe₂O₄-CuO могут быть применены для биомедицинских приложений в качестве перспективных антибактериальных агентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang Y., Zheng W., Kuang L., Ma H., Liang H, Phage H. Mimicking membrane active antimicrobials reveal nanostructure-dependent activity and selectivity // *ACS Infectious Diseases*. – 2017. – V.3, № 9. – P. 676 – 87.
2. Pal K. Effect of different nanofillers on mechanical and dynamic behavior of PMMA based nanocomposites // *Composites Communications*. – 2016. – V1, – P. 25 – 8.
3. Lozhkomoev A.S., Kazantsev S.O., Kondranova A.M., Fomenko A.N, Pervikov A.V., Rodkevich N.G., Bakina O.V. Design of antimicrobial composite nanoparticles Zn_xMe(100-x)/O by electrical explosion of two wires in the oxygen-containing atmosphere // *Materials & Design*. – 2019. – V.183., № 5. – P. 108099.
4. Wiegand I., Hilpert K., Hancock R E W. Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances // *Nature Protocols*. – 2008. – V3. – P. 163 – 75.

УДК 544.421.032.76

**КОНТРОЛИРУЕМОЕ ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ
СТИМУЛОВ**Д.Е. Воткина, П.В. Петунин

Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dvotkina@mail.ru**CONTROLLED RADICALS RELEASE UNDER AN EXTERNAL STIMULUS**D.E. Votkina, P.V. Petunin

Scientific Supervisor: associate professor, PhD P.S. Postnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dvotkina@mail.ru

Abstract. *The on-demand generation of stable organic radicals from the precursors can be considered as an essential challenge for the plethora of applications. In this work, we prepared N-(methyl)benzyl derivatives of 6-oxoverdazyl radicals via atom transfer radical addition with electron-donating and electron withdrawing substituents and studied their homolysis under heat and light. The kinetic of homolysis was measured, and the dissociating rate constant k_d , activation energy E_a and frequency factor A were estimated. It was found that electron withdrawing substituted alkylverdazyl demonstrates the fastest homolysis in both types of external stimulus. The obtained result open new perspectives in the controlled generation of verdazyls and their further application in chemical industry and biological science.*

Введение. В настоящее время особое внимание уделяется проблеме совмещения диагностических и терапевтических инструментов в единое целое, так называемых тераностического агента [1]. Одним из подходов к созданию таких агентов является использование особых молекул-предшественников, воздействуя на которые можно получить две радикальные частицы, одна из которых применяется для диагностики, а вторая частица предназначена для терапевтических целей. В основе этого процесса лежит контролируемое высвобождение терапевтического агента в заданной точке под действием внешних или внутренних стимулов [2]. К таким стимулам можно отнести воздействие температуры, света, pH и энергии плазмонного резонанса [3].

Преобладающее число исследований, ориентированных на поиск новых тераностических агентов, посвящены нитроксильным радикалам и их производным – алкоксиаминам [4, 5]. В тоже время, остальные типы радикалов изучены крайне мало, что открывает большие возможности для поиска новых перспективных кандидатов. Объектом этого исследования являются вердазильные радикалы, которые не уступают в стабильности нитроксидам, но и благодаря наличию трех ароматических колец в структуре позволяют ввести различные функциональные группы.

Экспериментальная часть. По ранее разработанной нами схеме (рисунок 1) [6] были синтезированы алкилированные вердазильные радикалы **5a-c**, которые являются потенциальными

терапевтическими агентами. В структуру соединений **5** были введены электронодонорные и электроноакцепторные заместители для последующего изучения влияния электронных эффектов на скорость высвобождения радикальных частиц.

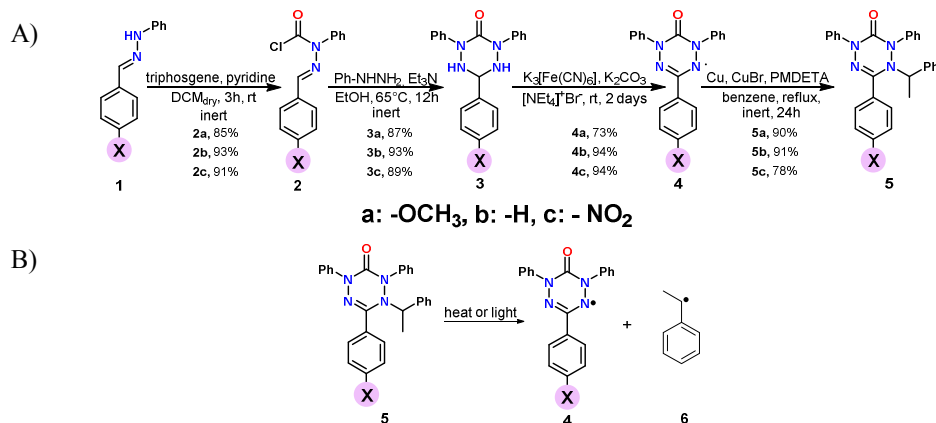


Рис. 1. А) Синтез алкилированных вердазилов **5** – потенциальных тераностических агентов.

В) Термический и фото-инициируемый гомолиз алкилвердазилов **5**

Далее исследовалась кинетика изотермического гомолитического разрыва связи C-N в соединениях **5** (рисунок 2) под действием температуры в диапазоне 90-130°C и широкополосного света мощностью от 150 В до 500 В. В результате гомолиза происходит высвобождение двух радикалов: вердазильного **4** – диагностического агента, и алкильного **6** – терапевтического. Изменение концентрации радикала контролировалось с помощью спектрометра электронного парамагнитного резонанса.

Результаты. Самым простым и доступным методом инициации гомолиза является нагрев, более того, он позволяет определить энергию активации и частотный фактор процесса. Нами были получены зависимости изменения концентрации радикалов от времени для всех трех алкилвердазилов **5**, что позволило рассчитать константы скорости гомолиза (рис. 2А). На основе этих данных была получена зависимость Аррениуса (рис. 2В), которая позволила вычислить энергию активации и частотный фактор для соединений **5a**, **5b** и **5c**. Как видно из данных, введение нитро-группы в структуру алкилированного вердазила значительно уменьшает энергию активации и ускоряет процесс гомолиза. Однако инициация этих молекул требует высоких температур, что не позволительно для использования этих соединений в тераностических целях, вследствие чего требуется поиск другого внешнего воздействия.

Поэтому следующей стадией исследования стал фото-инициируемый гомолиз. При данном виде инициации наблюдались весьма неожиданные результаты в отличие от термолиза. Так, алкилвердазил с электронодонорным заместителем **5a** гомолизировался даже несколько быстрее, чем незамещенный **5b**, а нитро-замещенный алкилированный вердазил **5c** гомолизуется в считанные минуты (рис. 2С). Полученная закономерность свидетельствует о наличие нескольких факторов, влияющих на скорость процесса. Анализ спектральных характеристик веществ показал, что скорость фото-инициируемого гомолиза также определяется не столько электронными эффектами заместителей, сколько оптическими свойствами вещества.

Еще одним отличием фото-инициируемого гомолиза стал интенсивный распад вердазильного радикала **4** под действием широкополосного пучка света, что было подтверждено контрольным экспериментом (рис. 2D). Данная проблема требует перехода к селективному способу возбуждения, например, использование энергии плазмонного резонанса.

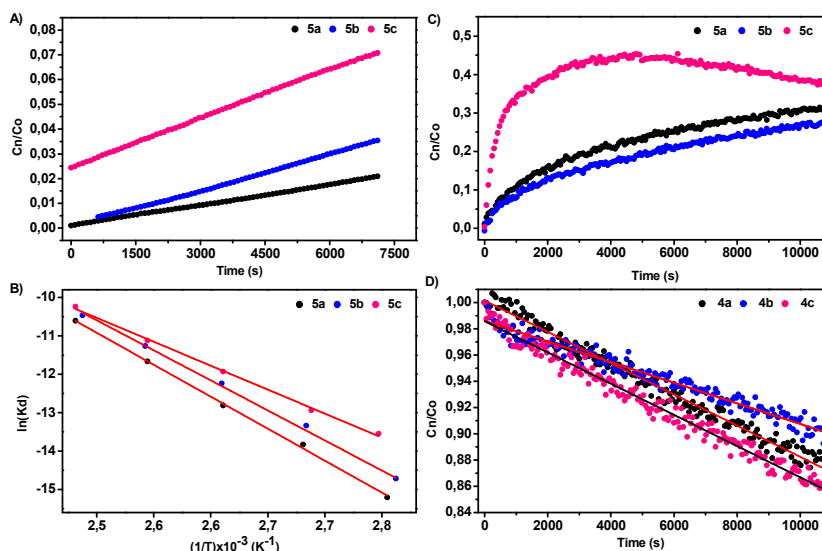


Рис. 2. А) Термический гомолиз алкилвердазилов 5 при 110°C. В) Зависимость Аррениуса. С) Фото-иницируемый гомолиз при 300 В. D) Дegradaция вердазилов под действием широкополосного света

Заключение. В ходе исследования впервые была изучена кинетика гомолитического разрыва связи C-N в алкилированных вердазилах. Были получены такие важные кинетические параметры как константы скорости, энергия активации и частотный фактор. Также обнаружено, что введение электроноакцепторных групп позволяет значительно ускорить процесс как при термическом, так и при фото-иницируемом гомолизе. Способность алкилвердазилов подвергаться гомолизу под действием широкополосного света делает их перспективными кандидатами для создания тераностических агентов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ № 20-73-00263.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim H. ed. Theranostic designs of biomaterials for precision medicine in cancer therapy //Biomaterials. – 2019. – V. 213. – P. 119207.
2. Kenry, Chong K. C., Liu B. Reactivity-based organic theranostic bioprobes //Accounts of chemical research. – 2019. – V. 52., №. 11. – P. 3051-3063.
3. Audran, G., Bagryanskaya, E. G., Marque, S. R., Postnikov, P. New variants of nitroxide mediated polymerization //Polymers. – 2020. – V. 12. – №. 7. – P. 1481.
4. Moncelet, D., Voisin, P., Koonjoo, N., Bouchaud, V., Massot, P., Parzy, E., Mellet, P. Alkoxyamines: toward a new family of theranostic agents against cancer //Molecular pharmaceuticals.–2014.–V.11., №.7. – P. 2412-2419.
5. Audran, G., Brémond, P., Franconi, J. M., Marque, S. R., Massot, P., Mellet, P., Thiaudière, E. Alkoxyamines: A new family of pro-drugs against cancer. Concept for theranostics //Organic & biomolecular chemistry. – 2014. – V. 12. – №. 5. – P. 719-723.
6. Votkina, D. E., Petunin, P. V., Trusova, M. E., Postnikov, P. S., Audran, G., Marque, S. R., Kinetic investigation of thermal and photoinduced homolysis of alkylated verdazyls //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V. 22. – №. 38. – P. 21881-21887.

УДК 666.762

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЛИТА ИЗ КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЫ С ПОМОЩЬЮ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ

Р.Е. Гафаров, В.В. Шеховцов

Научный руководитель: проректор по учебной работе, д.т.н. О.Г. Волокитин

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: GreexRayne@gmail.com

OBTAINING MULLITE FROM KAOLIN CLAY USING PLASMA ENERGY

R.E. Gafarov, V.V. Shekhovtsov

Scientific Supervisor: Vice Rector for Academic Affairs, Dr. O.G. Volokitin

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003

E-mail: GreexRayne@gmail.com

Abstract. Studies were carried out to obtain mullite from kaolin clay and calcined alumina, which were milled to a fraction of 2-5 microns, mixed in a stoichiometric proportion of $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, pressed under a pressure of 20 MPa and fired with a thermal plasma flow for 2 minutes.

Введение. Муллит формулы $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ обладает превосходными термостойкими свойствами, что позволяет широко применять его при производстве кислотостойких и огнеупорных материалов в различных областях промышленности. В природе муллит встречается редко, и добывать его в промышленных масштабах не представляется возможным, а основной трудностью, связанной с синтезом муллита, является необходимость применения высоких температур для начала процесса муллитобразования [1–3]. Данную проблему может решить дугоразрядная плазма, в потоке которой температура варьируется от 1700 К до 18000 К, однако на сегодня имеется мало информации об исследованиях получения синтетического муллита с использованием энергии плазмы. Нами же было принято решение провести исследования по получению муллита из алюмосиликатного сырья с помощью электроплазменной установки разработанной на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета [4].

Экспериментальная часть. Для проведения исследования использовали обогащённый каолин месторождения Журавлиный Лог и глинозем. Химический состав каолина представлен в таблице 1.

Таблица 1

Исходный химический состав обогащенного каолина

Содержание соединений, мас. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	п.п.п.
46-48	36-38	0,7-1,5	0,4-1,2	0,3-0,6	0,1-0,2	0,05-0,1	13-13,7
п.п.п – потери при прокаливании							

Из таблицы видно, что содержание кремнезема и глинозема для получения муллита в данной глине является благоприятным. Химический состав кальцинированного глинозема был взят из

спецификации, предоставляемой поставщиком. В спецификации указано содержание Al_2O_3 99,5 % и средний зерновой состав 5 мкм.

Для получения муллита общей формулы $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ сырьевые компоненты были смешаны в стехиометрическом соотношении с добавлением раствора поливинилового спирта, при этом каолин предварительно был помолот в шаровой мельнице до фракции 2-5 мкм. Затем из смеси при одноосно приложенном давлении в 20 МПа были спрессованы образцы в форме цилиндров с радиусом 2,5 см и высотой 2 см. Полученные образцы извлекали из пресс-формы и отправляли на сушку при температуре 110 °С в течении 3 часов.

Далее, чтобы активировать процесс образования муллита, образцы подвергались термообработке в графитовом тигле. Термическую обработку проводили на плазменной установке, при этом температура плазменного потока достигала около 6500 К. Образцы находились в потоке термической плазмы до полного расплавления всей массы, в среднем в течение 2 минут, а после извлекались и оставались в тигле до полного остывания при комнатной температуре. На рисунке 1 показана фотография эксперимента, на котором видно плавления образца при воздействии на него плазменной струи.

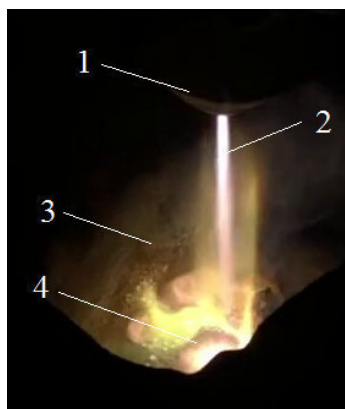


Рис. 1. Фотография процесса плавления подготовленной алюмосиликатной смеси в плазменной струе: 1 – плазматрон, 2 – плазменная струя, 3 – графитовый тигель, 4 – образец

На рисунке 2 показан дифракционный спектр продукта плавления на основе каолина, из которого можно увидеть, что в полученных образцах главной кристаллической фазой является муллит, также имеется небольшое количество полиморфной модификации кварца – α -кристобалита и высокотемпературного соединения SiO_2 – β -кварц. Благодаря же свойствам используемой глины, которая почти полностью состоит из каолинита, остаточным продуктом реакции является аморфный кварц – это визуально заметно на графике в виде характерного гало в промежутке от 16° до $30^\circ 2\theta$.

В таблице 2 представлены межплоскостные расстояния основных пиков в числовых значениях.

Таблица 2

Межплоскостное расстояние пиков основных фаз в полученных образцах

Фаза	Формула	Межплоскостное расстояние, нм
Муллит	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	$d = 0,543; 0,340; 0,288; 0,271; 0,2545; 0,243; 0,2296; 0,221; 0,2126; 0,189; 0,1847; 0,1699; 0,160; 0,1527; 0,144; 0,1407; 0,1325; 0,1263; 0,1237; 0,1192; 0,1102$
α - кристобалит	SiO_2	$d = 0,1581; 0,1337; 0,1275$
β - кварц	SiO_2	$d = 0,1463$

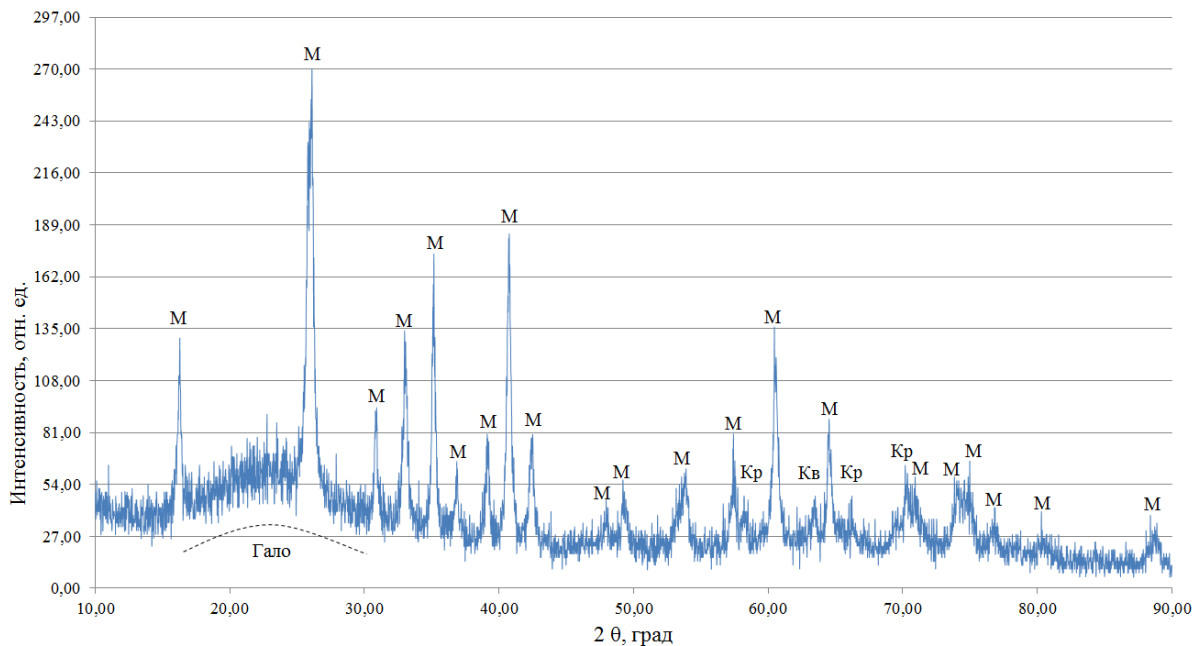


Рис. 2. Рентгенодифракционный спектр продукта плавления на основе каолина: М – муллит, Кр – α -кристобалит, Кв – β -кварц

Результаты. Отсутствие кристаллического глинозема α - Al_2O_3 , говорит о том, что при образовании муллита весь имеющийся в составе оксид алюминия вступил в реакцию с кремнеземом, а наличие небольшого количества кристобалита и стекловидной фазы – о том, что в подготовленных стехиометрических образцах присутствовало избыточное количество оксида кремния.

Закключение. Таким образом, смесь обогащенного каолина месторождения Журавлиный Лог с оксидом алюминия, подвергнутая быстрому нагреву с помощью плазмы, образует большое количество фазы муллита и небольшое количество кристобалита и стекловидной фазы, что говорит о перспективе использования энергии плазмы для получения высококачественного муллита.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ (проект № 20-79-10102).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / К.К. Стрелов, И.Д. Кашеев. - М.: Metallurgy, 1996. – 608 с.
2. Bai, J. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α - Al_2O_3 // *Ceram. Int.* – 2010. – V. 36, No.2. – P. 673-678.
3. Безухов К.А., Власов В.А., Клопотов А.А., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е. Рентгеноструктурное исследование муллита, синтезированного при помощи энергии низкотемпературной плазмы // *Новые материалы и технологии: сборник научных статей VIII Российско-Казахстанской молодежной конференции.* – 2020. – С. 4-11.
4. Пат. 2503628 РФ. МПК С03В 37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / О.Г. Волокитин, Е.В. Тимонов, Г.Г. Волокитин, А.А. Никифоров, В.К. Чибирков. Заявлено 22.06.2012; Опубл. 10.01.2014.

УДК 539.1.043

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТАУ.В. Горошкина, О.А. Лапуть

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com**EFFECT OF ION-PLASMA TREATMENT ON THE SURFACE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE AND HYDROXYAPATITE**U.V. Goroshkina, O.A. Laput,

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

***Abstract.** In the present work the effect of silver and carbon ions implantation at irradiation dose of $1 \cdot 10^{16}$ ions/cm², accelerating voltage 20 kV and of treatment by low-temperature argon plasma at varying temperature and pulse durations of 1 and 5 μ s on physical and chemical properties of a polylactic acid/hydroxyapatite composite surface is presented. The elemental composition of the composite surface before and after modification was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The contact angle was measured the lying drop method.*

Введение. Материалы на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА) широко применяются в современной медицине, в частности в тканевой инженерии. Полимерные материалы обладают достаточно низкой поверхностной энергией, а неорганические матрицы, такие как ГА, наоборот характеризуется высокой, поэтому, все чаще, в качестве материалов биомедицинского назначения используют композиционные материалы на основе полимерной и неорганической составляющих. Применяемые в медицине материалы на полимерной основе имеют низкую гидрофильность, в то время как для изделий медицинского назначения желательна гидрофильная и одновременно хорошо развитая поверхность для лучшей адгезии живых клеток. Известно, что данная проблема может быть решена путем обработки поверхности потоками низкотемпературной плазмы [1] и методом ионной бомбардировки, т.к. являются эффективными методами поверхностной модификации полимерных и композиционных материалов с точки зрения изменения физико-химических свойств для активации поверхности и улучшения биосовместимости. Целью данной работы является исследование влияния модификации ионами серебра и углерода при экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², а также низкотемпературной плазмой в потоке аргона при длительностях импульса 1 и 5 мкс на физико-химические свойства поверхности композиционного материала на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА) в массовом соотношении компонентов 60/40.

Экспериментальная часть. Получение экспериментальных образцов ПЛ/ГА 60/40 было ранее описано в работе [2]. Имплантация ионов серебра и углерода производилась с применением экспериментальной установки MEVVA-II, которая состоит из магнитного сепаратора, вакуумной камеры и коллектора ионов. Ионную имплантацию проводили до достижения экспозиционной дозы облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Энергия имплантируемых ионов определялась произведением ускоряющего напряжения на значение средней зарядности ионов и составляла 40 и 20 кэВ для ионов серебра и углерода, соответственно. Модификация поверхности композиционных материалов ПЛ/ГА 60/40 в низкотемпературной плазме тлеющего разряда проводили на уникальном генераторе плазмы при варьировании температуры плазмы (30 и 45°) и длительности импульса (1 и 5 мкс). Элементный состав поверхности композита до и после модификации был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью RIX-tool automated XPS microscope. Дальнейший анализ элементного состава был проведен с использованием программного обеспечения Casa XPS. Краевой угол смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем измерялся на приборе EasyDrop, Kruss методом лежащей капли.

Результаты. Согласно результатам РФЭ-спектров C1s для композитов ПЛ/ГА 60/40 (табл. 1), установлено, что для образцов, обработанных ионами серебра и углерода уменьшается доля связи атома углерода в координации -O-C=O в ~1,4 раза, при увеличении доли связи в координации CH₃-C в ~1,3, следовательно, в поверхностных слоях модифицированного композиционного материала происходят процессы деструкции полимерных связей. После обработки материала низкотемпературной плазмой, напротив, увеличивается доля связи атома углерода в координации -O-C=O в ~1,1 раз, при снижении доли связей -O-CN в ~2,5 раз и увеличении -CH₃-C ~1,5 раз. Вероятно, в поверхности композита ПЛ/ГА 60/40 вследствие обработки плазмой аргона наблюдается протекание серии параллельных реакций: разрушение - деструкция полимера, сопровождающееся образованием свободных радикалов, и сшивка полимерных макромолекул с образованием поперечных химических связей.

Таблица 1

Значения энергий связи исходного композиционного материала ПЛ/ГА 60/40 и после плазменной модификации

Образец	C1s			O1s	
	1 (CH ₃ -C)	2 (-O-CN-)	3 (-C=O)	1 (C=O)	2 (C-O)
	Энергия связи, эВ			Энергия связи, эВ	
	285,00	286,98	289,06	532,25	533,66
ПЛ/ГА исходный	40,96	33,67	25,36	45,66	54,34
ПЛ/ГА + Ag ²⁺	54,90	27,30	17,80	47,76	52,24
ПЛ/ГА + C ⁺	49,99	31,47	18,54	39,91	60,09
ПЛ/ГА + плазма 1 мкс	61,27	11,72	27,01	78,72	21,28
ПЛ/ГА + плазма 5 мкс	65,59	7,55	26,86	83,61	16,39

По результатам РФЭ-спектров O1s (табл.1) видно, что после обработки плазмой для образцов ПЛ/ГА 60/40, обработанных плазмой в потоке аргона наблюдается тенденция к увеличению доли карбонильных связей (C=O), что свидетельствует о протекающих в материале процессах окисления. Обнаружено, что плазменная обработка приводит к снижению доли связей -C-O с энергией связи 533,66 эВ в 2,5 и 3,3 раза и увеличению доли связи -C=O с энергией связи 532,25 эВ в 1,7 и 1,8 раз для

композитов, обработанных плазмой с длительностью импульса 1 и 5 мкс, соответственно. Таким образом, выявлено протекание окисления в условиях плазменного воздействия.

По данным таблицы 2 видно, что после обработки образцов ПЛГА ионами серебра и углерода наблюдается увеличение краевого угла смачивания при контакте с водой, этиленгликолем и глицерином, с одновременным снижением общей поверхностной энергии.

Таблица 2

Значения краевого угла смачивания поверхности исходного ПЛГА 60/40 и после плазменной модификации

Образец	Краевой угол смачивания θ , град			Поверхностная энергия, мН/м		
	Вода	Глицерин	Этиленгликоль	Общая	Полярная	Дисперсионная
ПЛГА исходный	58,6	67,6	40,6	41,76	34,38	7,38
ПЛГА + Ag ²⁺	71,5	80,3	42,9	31,14	23,26	7,87
ПЛГА + C ⁺	72,3	79,0	44,8	32,95	14,69	18,25
ПЛГА + плазма 1 мкс	21,9	53,9	15,3	97,10	93,10	4,00
ПЛГА + плазма 5 мкс	56,0	45,6	17,6	54,11	40,04	14,07

После обработки образцов ПЛГА 60/40 плазмой в потоке аргона наблюдается снижение краевого угла смачивания при контакте с тремя жидкостями, относительно исходного образца. Установлено, что модификация поверхности композиционного материала низкотемпературной плазмой оказывает влияние на возрастание поверхностной энергии с 41,76 мН/м до 97,10 и 54,11 мН/м при обработке с длительностью импульса 1 и 5 мкс, соответственно. При этом, наблюдается увеличение полярной составляющей поверхностной энергии (сильные взаимодействия атомов поверхности с адсорбируемыми молекулами жидкости и водородные связи), и уменьшение дисперсионной составляющей (силы Ван-дер-Ваальса и другие неспецифические взаимодействия), что свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материалов.

Заключение. Таким образом, изучено влияние модификации ионами серебра и углерода, а также низкотемпературной плазмы в потоке аргона на физико-химические свойства поверхности композиционного материала на основе ПЛГА. Выявлено, что в условиях поверхностной обработки наблюдается протекание параллельных реакций: деструкция и сшивка полимерных связей. Установлено, что модификация поверхности композита плазмой оказывает влияние на увеличение свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении адгезионных свойств материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laput, O.A., Vasenina, I.V., Salvatory, M.C., Savkin, K.P., Kurzina, I.A. Low-temperature plasma treatment of polylactic acid and PLA/HA composite material // Journal of Materials Science. – 2019. – V. 54. – P. 11726–11738.
2. Лапуть О.А, Васенина И.В., Курзина И.А Влияние имплантации ионов Ag²⁺ и C⁺ на поверхностные физико-химические свойства полилактида, гидроксиапатита и композиционных материалов на их основе // Физика и химия обработки материалов. – 2019. – №2. – С. 5-13.

УДК 543.423.1+546.289

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ ГЕРМАНИИ И ЕГО ОКСИДЕ МЕТОДОМ
МС ИСП С РЕАКЦИОННО-СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКОЙ**

Т.Я. Гусельникова^{1,2}, Н.С. Медведев¹

Научный руководитель: к.х.н. А.Р. Цыганкова

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090

²Новосибирский государственный университет,
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

**DETERMINATION OF TRACE IMPURITIES IN HIGH PURITY Ge AND GeO₂ BY ICP MS WITH
COLLISION/REACTION CELL**

T.Ya. Guselnikova^{1,2}, N.S. Medvedev¹

Scientific Supervisor: Ph.D. A.R. Tsygankova

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Russia, Novosibirsk, 3, Acad. Lavrentiev Ave., 630090
Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, 2, Pirogova str., 630090

E-mail: tguselnikova@niic.nsc.ru

Abstract. ICP MS method without matrix volatilization has been developed to characterize germanium and germanium dioxide material of 5N4 (99.9994 %) purity. The collision/reaction cell (CRC) was using for the decreases of polyatomic interferences of isotopes As, Fe, Ga, V, Y and Zr. The instrumental parameters of CRC were optimized in this study. The limits of detection of 54 analytes (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hg, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, V, W, Y, Yb, Zn and Zr) are found to be from $n \cdot 10^{-8}$ to $n \cdot 10^{-4}$ % wt.

Введение. Применение германия и его соединений в электронике стало возможным с достижением степени чистоты материала 5N (99.999 % мас.), когда проявились его полупроводниковые свойства. В настоящее время германий используется при производстве оптического волокна, сцинтилляционных кристаллов BGO (Bi₄Ge₃O₁₂), сегнетоэлектрических кристаллов PGO (Pb₅Ge₃O₁₁) и т.д. Кристаллы BGO применяют в качестве детекторов рентгеновского излучения в компьютерной томографии и гамма-излучения в позитронно-эмиссионной томографии, PGO при производстве элементов памяти для записи голографической информации. При этом одним из факторов, ограничивающих область применения материалов на основе германия, является примесный состав. Известно, что Fe, Cr, Mn и Pb влияют на радиационную стойкость BGO, а ионы редкоземельных элементов ухудшают проводимость. Примеси Ba, Fe, Ni изменяют фотопроводимость кристаллов PGO, а Rh снижает энергию активации. Влияние других примесей и уровня их концентраций на свойства материалов пока мало изучено. Существует вероятность, что уменьшение содержания примесных компонентов откроет ранее неизвестные свойства германия. Разработка новых и совершенствование известных методов глубокой очистки веществ позволяет значительно уменьшить содержание примесных элементов. Перечень примесей, которые лимитируют

использование германия и его соединений постоянно расширяется. Таким образом, для характеристики высокочистого германия и его соединений требуется использование высокочувствительных и многоэлементных методов анализа. Для полноценного использования возможностей современного оборудования целесообразно создавать новые методики анализа.

В современной аналитической практике масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) является одним из наиболее информативным методом количественного химического анализа (КХА). Метод МС ИСП позволяет достигнуть пределов обнаружения (ПО) аналитов на уровне 10^{-8} – 10^{-6} % мас. без использования предварительного концентрирования примесей. Одним из ограничений метода МС ИСП являются полиатомные интерференции, в ряде случаев исключающие возможность проведения КХА. Существенно снизить полиатомные интерференции позволяет использование реакционно-столкновительной ячейки.

Целью работы было создание МС ИСП методики анализа высокочистого германия и его оксида, позволяющей проводить характеристику материалов по наиболее полному списку аналитов без трудоемкой процедуры концентрирования примесей. Важной задачей является оценка возможности применения реакционно-столкновительной ячейки для устранения интерференций и расширения списка определяемых примесей при МС ИСП анализе германия и его оксида.

Экспериментальная часть. Навески (~250 мг) образцов германия растворяли при нагревании до 80°C в смеси очищенных кислот – 3 мл HCl и 1,5 мл HNO₃, для диоксида германия использовали только HCl (3 мл). Полученные растворы разбавляли 0,5 М HNO₃.

Анализ образцов методом масс-спектрометрии проводили на квадрупольном масс-спектрометре с ИСП iCap-Qc (Thermo Fisher Scientific, США). Регистрацию сигналов проводили при следующих параметрах: мощность высокочастотного генератора – 1500 Вт; распылительный поток Ar – 1,2 л/мин; вспомогательный поток Ar – 0,8 л/мин; охлаждающий поток Ar – 14 л/мин. Реакционно-столкновительную ячейку, заполненную гелием, использовали в режиме дискриминации по кинетической энергии.

Высокое содержание матричного компонента при МС ИСП анализе ухудшает точность количественного анализа, вызывая потери чувствительности (снижение отношения сигнал/шум, $I_{AC}/I_{Ф}$). Чтобы добиться наиболее низких ПО аналитов, было изучено влияние концентрации германия на сигналы аналитов в диапазоне 0 – 2100 мг/л. Аналиты на уровне 50 нг/мл в исследуемые растворы вводили из многоэлементных растворов МЭС.

Изучено влияние инструментальных параметров работы реакционно-столкновительной ячейки (поток гелия через ячейку и потенциал ячейки) на аналитический сигнал и ПО определяемых элементов. Скорость гелия варьировали в диапазоне 0 – 4 мл/мин. Потенциал ячейки изменяли от -35 В до -17 В. При каждом значении скорости и потенциала регистрировали спектры растворов германия 700 мг/л и раствора германия 700 мг/л с добавками аналитов, введенных из растворов МЭС.

Результаты. Изучив влияние германия на аналитические сигналы элементов, выбрали оптимально-компромиссную концентрацию германия в растворе – 700 мг/л. Оценили ПО аналитов по 3s-критерию. Установлено, что при выбранных параметрах работы ПО 48 аналитов (Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Yb и Zn) лежат в интервале значений $6 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ % мас.

В стандартном режиме регистрации масс-спектров (без использования реакционно-столкновительной ячейки) измерение сигналов: Ca, Fe, K, P и Si затруднено из-за интерференций, вызванных плазмообразующим газом и компонентами растворов. Измерение сигналов As, Ga, V, Y, Zr осложнено полиатомными ионами, в состав которых входят изотопы германия. На рис. 1 представлены зависимости ПО аналитов и отношения $I_{AC}/I_{Ф}$ от потенциала ячейки в присутствии германия. ПО аналитов приведены в виде отрицательных логарифмов значений. Величины $-\lg(ПО)$ и $I_{AC}/I_{Ф}$ нормированы на соответствующие значения, полученные при регистрации сигналов в стандартном режиме. С увеличением потенциала ячейки ПО аналитов (рис. 1а) и отношение $I_{AC}/I_{Ф}$ (рис. 1б) уменьшается. На основании полученных данных выбрали оптимально-компромиссное значение потенциала ячейки -21 В.

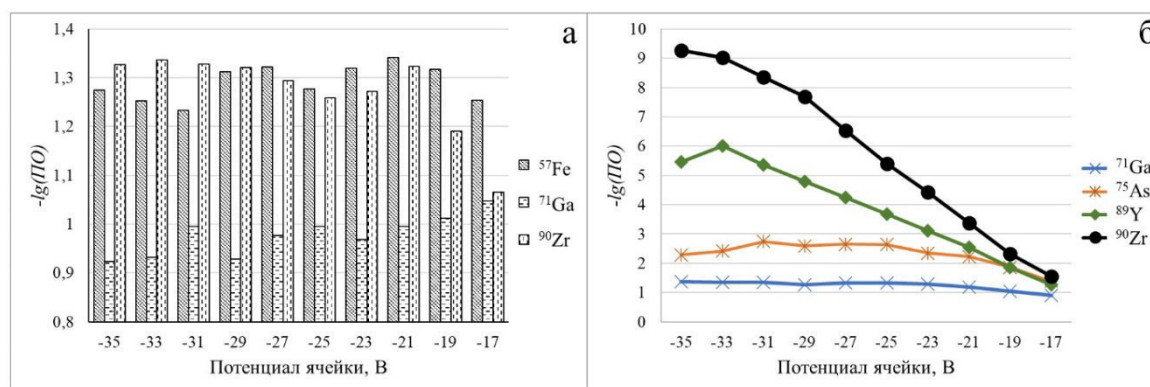


Рис. 1. Зависимость пределов обнаружения аналитов (а) и отношения аналитического сигнала к фону (б) от потенциала ячейки

На основании аналогичных зависимостей ПО аналитов и отношения $I_{AC}/I_{Ф}$ от скорости потока He, выбрали оптимально-компромиссное значение скорости He 3 мл/мин.

При выбранных параметрах работы ячейки были значительно уменьшены полиатомные интерференции, влияющие на сигналы As, Fe, Ga, V, Y и Zr. ПО аналитов находятся в интервале значений $6 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. У трех примесей (Ni, Sc и Sr) ПО снижены до $5 \cdot 10^{-6}$ % мас.

Правильность разработанной методики подтвердили экспериментом «введено-найдено». Показано, что полученные результаты удовлетворительно согласуются со значениями введенных добавок.

Заключение. В результате проведенных исследований разработана методика МС ИСП анализа с реакционно-столкновительной ячейкой, позволяющая охарактеризовать германий и его оксид чистотой 5N4. В стандартном режиме МС ИСП анализа возможно определение содержания 48 аналитов (Ag, Al, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hg, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Ti, Tm, W, Yb и Zn). Использование реакционно-столкновительной ячейки с гелием позволяет дополнительно определять As, Fe, Ga, V, Y и Zr; снизить ПО Ni, Sc и Sr в 2-10 раз. Пределы обнаружения методики МС ИСП анализа с реакционно-столкновительной ячейкой для 54 элементов составляют от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Внутрिलाбораторная прецизионность разработанной методики имеет значения от 2 до 24 %.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИНХ СО РАН № госрегистрации 0236-2021-0002.

УДК 665.642:547:544.77

**СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В
РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ**

Д.Е. Двоглазова, Г.И. Маразакова

Научный руководитель: старший научный сотрудник, к.х.н. Д.С. Корнеев

Югорский государственный университет,

Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, 628012

E-mail: danadvev@gmail.com

**COMPOSITION OF OIL ASPHALTEN ETHERIFICATION PRODUCTS IN VARIOUS
CONDITIONS**

D.E Dvoeglazova, G.I. Marazakova

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Ph.D., D.S. Korneev

Ugra State University, Russia, Khanty-Mansiysk, Chekhov str., 16, 628012

E-mail: danadvev@gmail.com

***Abstract.** As a result of the studies carried out, it was found that asphaltenes are highly reactive in the esterification reaction with isopropyl alcohol without the use of a solvent. This leads to the formation of about 40% of the fractions soluble in n-hexane and isopropanol.*

Введение. В современных реалиях добыча и переработка нефти осложняется высоким содержанием асфальтенов в сырье. Молекулы асфальтенов представляют собой конденсированные ароматические кольца с боковыми заместителями и различным функциональными группами. Особенности химической природы асфальтенов обуславливают их склонность к агрегированию и образованию надмолекулярных структур [1], что приводит к формированию отложений в технологических узлах при добыче и транспортировке нефти, снижающих эффективность процессов [2]. По этой причине ведутся разработки ингибиторов агрегации асфальтенов с использованием различных подходов. Предотвращение осадкообразования достигается путем добавления в нефтяную систему растворителей, природных и синтетических поверхностно-активных веществ, и полимерных композиций [2-4]. Также развивается альтернативный подход к подавлению образования агрегатов, основанный на химической модификации асфальтенов. В частности, предпринимаются попытки превращения асфальтенов, в реакциях фосфопропоксилирования [5] и алкилирования [6], способствующие уменьшению агрегационных свойств, модифицированных асфальтенов. Таким образом, функционализация нефтяных асфальтенов для снижения их агрегации представляется весьма перспективным направлением.

Целью данной работы является исследование состава продуктов реакции этерификации нефтяных асфальтенов в различных условиях.

Экспериментальная часть. Асфальтены выделялись из нефтей путем добавления к ним избыточного количества н-гексана в массовом соотношении 40:1 и фильтрования полученного раствора

хлороформом по истечении 24 часов. Из асфальтенов после фильтрования упаривался растворитель. Асфальтовый осадок собирался и просушивался.

Этерификация асфальтенов проводилась в избытке изопропилового спирта в течение: 5, 10 и 15 дней при температуре кипения реагента. Асфальтены измельчались, и помещались в круглодонную колбу, после чего к ним добавлялся реагент в объеме 70 мл. Масса навески составляла 0,1 г. Так же оценивалось влияние наличия растворителя на процесс этерификации асфальтенов в течение 5 дней. Были приготовлены дополнительные реакционные смеси: асфальтены:бензол (0,16 % мас.), асфальтены:бензол:изопропанол (1:350:150 по массе).

Разделение продуктов этерификации асфальтенов без участия растворителя проводилось следующим образом. Реакционная смесь фильтровалась с использованием бумажного фильтра «Синяя лента», после чего нерастворимый продукт, осевший на фильтре промывался изопропанолом. Концентраты спирторастворимых веществ объединялись и доводились до постоянной массы. Продукт, оставшийся в фильтре, извлекался минимальным количеством CHCl_3 , осаждался н-гексаном в массовом соотношении 1:40 и фильтровался по истечении 24 часов. Образовавшийся осадок промывался н-гексаном, после чего концентраты гексанорастворимых веществ объединялись и доводились до постоянной массы. Продукт этерификации при участии растворителя и изопропанола разделялся следующим образом. Из реакционной смеси после проведения эксперимента упаривали растворитель. Продукт извлекали минимальным количеством хлороформа, осаждали н-гексаном в массовом соотношении 1:40 и фильтровали по истечении 24 часов. Образовавшийся осадок промывался н-гексаном, после чего концентраты гексанорастворимых веществ объединялись и доводились до постоянной массы. Холостая проба (асфальтены:бензол) подвергалась аналогичным манипуляциям.

Результаты. В процессе этерификации асфальтенов в избытке изопропилового спирта без участия растворителя в течение 5 дней образуется значительное количество фракций, растворимых в н-гексане и изопропанол, суммарное содержание которых составляет 38 % мас., тогда как выход наиболее высокомолекулярной и полярной фракции, растворимой в CHCl_3 (модифицированные асфальтены), составил 62 % мас. (табл. 1). Это свидетельствует о высокой реакционной способности асфальтенов в реакции этерификации, и перспективности использования данного подхода для химической переработки асфальтовых концентратов, что подтверждается гораздо меньшим содержанием гексанорастворимой фракции в составе продуктов холостой пробы.

Таблица 1

Влияние наличия растворителя на состав продуктов реакции этерификации асфальтенов изопропиловым спиртом в течение 5 дней

Состав реакционной смеси	Содержание различных фракций % мас.		
	Растворимая в CHCl_3	Растворимая в н- C_6H_{14}	Растворимая в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Асфальтены:изопропанол	62,0	28,0	10,0
Асфальтены:бензол:изопропанол	83,7	16,3	-
Асфальтены:бензол (холостая проба)	82,1	17,9	-

Следует отметить, что этерификация асфальтенов в присутствии бензола приводит к увеличению выхода наиболее полярной фракции по сравнению с холостой пробой. Вероятно, молекулы бензола принимают участие в химической модификации асфальтенов и снижают эффективность этерификации.

При исследовании кинетики этерификации асфальтенов в избытке изопропилового спирта установлено, что с увеличением продолжительности процесса от 5 до 15 дней в составе продуктов реакции снижается содержание фракций, растворимых в н-гексане и изопропанолем на 4,6 и 1,8 % мас. соответственно (табл. 2). При этом выход наиболее полярной фракции, растворимой в CHCl_3 закономерно возрастает на 6,4 % мас. Очевидно, максимальная конверсия асфальтенов достигается при продолжительности процесса менее 5 дней, тогда как при превышении данного временного порога меняется направление реакции.

Таблица 2

Состав продуктов реакции этерификации порошка асфальтенов изопропиловым спиртом при различной продолжительности процесса

Продолжительность реакции, дн.	Содержание различных фракций % мас.		
	Растворимая в CHCl_3	Растворимая в н- C_6H_{14}	Растворимая в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
5	62,0	28,0	10,0
10	64,4	26,5	9,1
15	68,4	23,4	8,2

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что асфальтены обладают высокой реакционной способностью в реакции этерификации изопропиловым спиртом в течение 5 дней без использования растворителя, в результате чего образуется около 40 % мас. фракций, растворимых в н-гексане и изопропанолем. С увеличением продолжительности процесса от 5 до 15 дней в составе продуктов реакции снижается содержание фракций, растворимых в н-гексане и изопропанолем на 4,6 и 1,8 % мас. соответственно.

Исследование выполнено за счет средств ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет» в рамках проекта № 17-02-07/74.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80., № 11. – С. 1034-1050.
2. Ramirez-Corredores M.M. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. – Cambridge, USA.: Academic Press, 2013. – 776 p.
3. Xu J., Zou R., Gai D., Theil P., Pickenbach L., Li T., Li L., Stuart M. A. C., Guo X. Effect of aromatic and aliphatic pendants in poly(maleic acid amide-co-vinyl acetate) on asphaltene precipitation in heavy oil // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57., No. 31. – P. 10701-10708.
4. Мухамедзянова А. А. Влияние нефтяных смол на устойчивость модельных дисперсных систем «асфальтены + н-гептан // Вестник Башкирского университета. – 2010. – Т. 15., №2. – С. 312-314.
5. Ovalles C., Rogel E., Morazan H., Moir M. E. Synthesis, characterization, and mechanism of asphaltene inhibition of phosphoropoxylated asphaltenes // Fuel. – 2016. – Vol. 180. – P. 20-26.
6. Prado G. H. C., de Klerk A. Alkylation of Asphaltenes Using a FeCl_3 Catalyst // Energy Fuels. – 2015. – Vol. 29., No. 8. – 4947-4955.

УДК 546.05-06

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫДЕЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ
СИСТЕМЫ $Y_2O_3 - Al_2O_3$**

Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ded5@tpu.ru

**EFFECT OF THE SEPARATION METHOD ON THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF
POWDERS OF THE $Y_2O_3 - Al_2O_3$ SYSTEM**

D.E. Deulina, V.D. Paygin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: ded5@tpu.ru

***Abstract.** It is necessary to synthesize powders with a given phase composition, as well as the size and shape of the particles to obtain transparent ceramics based on yttrium-aluminum garnet. These parameters are directly affected by the method of powder separation. In this work, the phase composition and morphology of the particles isolated by filtration and spray drying methods are analyzed. As a result, it can be concluded that these methods allow to obtain powders with a particle size from 0.1 to 100 μm , and the spray drying method allows to synthesize powders with a smaller particle size.*

Введение. В настоящее время, в процессе развития оптического материаловедения и элементной базы фотоники, обостряется необходимость в материалах с принципиально новым или улучшенными эксплуатационными характеристиками. Перспективным способом повышения свойств является использование нанодисперсных порошков для изготовления новых материалов [1].

В последнее время появляется большое количество публикаций, посвященное методам синтеза и консолидации поликристаллических материалов на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$). Это соединение обладает рядом полезных свойств, которые обуславливают его применение в лазерной технике, электронике и осветительных приборах [2]. Использование нанопорошков для производства керамики способствует улучшению её эксплуатационных свойств [3]. Для получения нанопорошков применяются различные химические методы синтеза. Наиболее распространенным среди них являются методы прямого и обратного осаждения.

Целью данной работы является анализ фазового состава и морфологии порошка иттрий-алюминиевого граната, полученного методом обратного осаждения и выделенного двумя способами: фильтрацией и распылительной сушкой.

Материалы и методика. Для синтеза порошка был использован метод обратного осаждения, в качестве осадителя использован аммиак. Из растворов $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с

концентрацией 0,5 моль/л была получена водная суспензия иттрий-алюминиевого граната, легированного церием.

Для выделения порошка были использованы способы фильтрации и распылительной сушки. Распылительную сушку суспензий проводили на установке NanoSprayDryer B-90 (Buchi, Швейцария). Полученные порошки прокаливали на воздухе при температурах 1200 °С в течение 2 часов. Для исследования микроструктуры порошков был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ)EVOMA15 VP (CarlZeiss, Германия). Исследование фазового состава проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония).

Результаты. СЭМ-изображения порошков выделенных способами распылительной сушки и фильтрации представлены на рисунке 1.

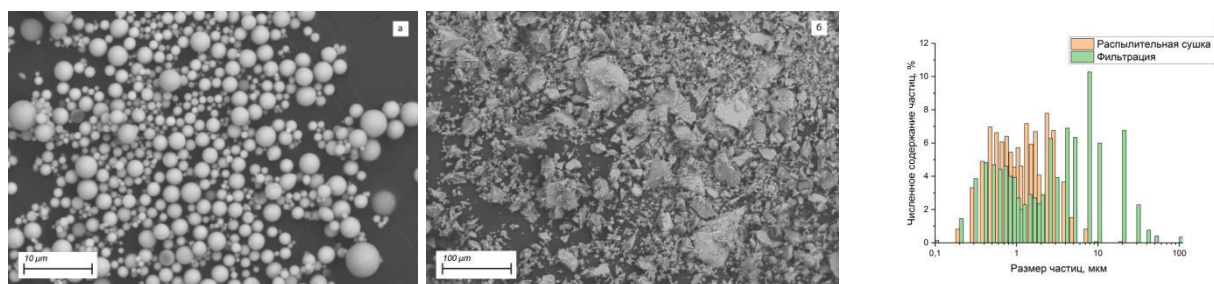


Рис. 1. СЭМ изображение порошка YAG, выделенного а) способом распылительной сушки, б) способом фильтрации; в) гистограмма распределения структурных элементов порошков

Анализ СЭМ-изображений показал, что форма и размер частиц порошков отличаются. Частицы порошка, полученные способом фильтрации, имеют неравноосную форму, так же наблюдается их агломерация, средний размер структурных элементов при таком способе выделения составляет 4,5 мкм. Частицы порошка, полученные способом распылительной сушки, имеют сферическую форму. Средний размер структурных элементов составляет 1,4 мкм.

Гранулометрический состав порошков, определенный по результатам СЭМ, представлен на рисунке 1в. Из гистограммы видно, что диапазон размеров частиц порошка полученного способом фильтрации шире, чем у полученного распылительной сушкой. В данном порошке размеры структурных элементов лежат в диапазоне от 0,2 до 10 мкм, преобладают частицы субмикронных размеров. В другом порошке размеры структурных элементов лежат в диапазоне от 0,1 до 100 мкм, присутствуют как субмикронные, так и микронные элементы.

Анализ фазового состава порошков представлен в таблице 1.

Таблица 1

Результаты исследования фазового состава порошков

Способ выделения образца	Фазовый состав, мас. %			
	YAG	YAlO ₃	Al ₂ Y ₄ O ₉	Y ₂ O ₃
Фильтрация	40,1	16,1	32,7	11,1
Распылительная сушка	58,9	-	39,4	1,7

Видно, что фазовый состав порошков отличается. В порошке, выделенном способом фильтрации, присутствуют YAG (40,1 мас. %), Y_2O_3 (11,1 мас. %), $Y_4Al_2O_9$ (32,7 мас. %) и $YAlO_3$ (16,1 мас. %). В порошке, выделенным способом фильтрацию присутствуют YAG (58,1 мас. %), $Y_4Al_2O_9$ (32,7 мас. %) и Y_2O_3 (1,7 мас. %).

Заключение. Таким образом, в работе были проведены эксперименты по синтезу порошков системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ методом химического осаждения с использованием различных способов выделения. Выполнено исследование морфологии, гранулометрического и фазового составов синтезированных порошков.

Проведен сравнительный анализ двух способов выделения. Установлено, что применение распылительной сушки позволяет избежать агломерации частиц и получить порошок со сферическими частицами, размерами от 0,2 до 10 мкм, и большим содержанием фазы YAG (58,1 мас. %). Тем не менее, для получения порошка полностью состоящего из иттрий-алюминиевого граната, необходимы дополнительные исследования параметров термической обработки порошков.

Работа выполнена на оборудовании НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ИШНПТ ТПУ. Авторы выражают свою благодарность сотрудникам ОМ ИШНПТ ТПУ доценту, к.х.н., Ляминам Г.В. за обсуждение полученных результатов и ассистенту, к.т.н., Илеле А.Э. за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е. С. и др. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – № 3. – С. 24-36.
2. Федоров П. П. и др. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012. – № 8. – С. 3.
3. Аксенов Д. И. и др. Получение нанопорошка иттрий-алюминиевого граната как основы прозрачной керамики для лазерной техники // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – № 7. – С. 7-9.

УДК 536.46

ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯА.Е. Матвеев, Н.С. Евсеев, П.Ю. Никитин

Научный руководитель: д.т.н. М.Х. Зиятдинов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: evseevns@gmail.com**OBTAINING REFRACTORY COMPOUNDS IN THE COMBUSTION MODE**

A.E. Matveev, N.S. Evseev, P.Yu. Nikitin

Scientific Supervisor: Dr. M.Kh. Ziatdinov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: evseevns@gmail.com

***Abstract.** In this work, we considered the results of experimental studies on the combustion of a NiB-Ti powder mixture in an SHS reactor. It was found that with an increase in the mass content of titanium powder from 36.5 wt. % up to 56.5 wt. % in the initial NiB-Ti mixture, the combustion rate decreases from 9 mm / s to 5 mm / s, while the combustion temperature also decreases from 1550 ° C to 1400 ° C. It is shown that at the stage of preparation of the initial charge there is a fundamental possibility of obtaining powders of cermet composite materials (Ni-Ti) -TiB₂ with a controlled phase composition and structure.*

Введение. Обсуждение вопроса о стратегических направлениях разработок новых материалов для наукоемких отраслей промышленности приводит к факту потребности в жаропрочных материалах и технологиях их создания. На сегодняшний день одним из широко используемых способов получения различных классов соединений (в том числе жаропрочных): нитридов, оксидов, карбидов, боридов, высокоэнтропийных систем, интерметаллидов и др. материалов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1].

Актуальными на сегодняшний день направлением работ в области развития композиционных материалов, является создание композиционных материалов нового класса обладающих высокой твердостью, повышенной стойкостью к хрупкому разрушению и трещиностойкостью при температуре эксплуатации более 1600 °С. Композиции, состоящие из тугоплавкой интерметаллидной матрицы и равномерно распределенных в ней микроразмерных частиц тугоплавких соединений (в качестве которых могут выступать TiB₂, TiN и др.) обладают высокой жаропрочностью [2, 3]. Таким образом, получение тугоплавких соединений и изучение их свойств, является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является получение системы (Ni-Ti)-TiB₂ в режиме горения и изучение ее свойств.

Материалы и методика. Для получения композиционных металлокерамических порошков системы (Ni-Ti)-TiB₂ в режиме горения, был использован порошок титана марки ПТМ-1 и порошок сплава никель-бора дисперсностью менее 100 мкм и чистотой ~ 99,9 %. Порошки сушились и смешивались в стехиометрическом соотношении. Далее смесь засыпалась в пресс-форму d=23 мм и в результате прессования формировались образцы диаметром 23 мм и высотой ~ 30 мм. Сформированные

образцы помещались в СВС-реактор высокого давления с дальнейшим вакуумированием и наполнением аргоном. Далее производилось инициирование горения путем подачи электрического тока на спираль, приведенную в контакт с поверхностью образца.

Результаты. В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что реакции синтеза системы (Ni-Ti)-TiB₂ протекают полностью. При этом наблюдался режим спинового горения, при котором идентифицированы два очага, движущихся навстречу друг другу. На рисунке 1 представлен снимок, отражающий распространение фронта горения в процессе СВ – синтеза системы (Ni-Ti)-TiB₂.

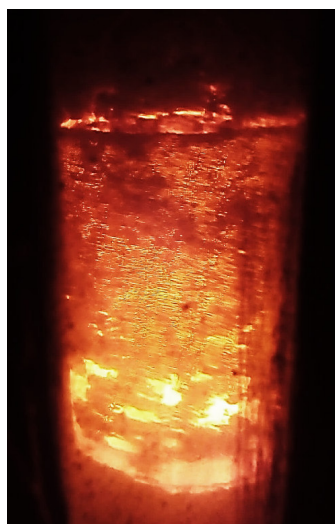


Рис. 1. Распространение фронта горения в процессе СВ – синтеза системы (Ni-Ti)-TiB₂

Распространение фронта горения осуществляется за счет протекающей между частицами титана и никель-бора экзотермической реакции, в результате которой выделяется большое количество тепла (Q):



При распространении волны реакции происходит формирование керамических частиц диборида титана, причем тепло, выделяемое в результате такой реакции, прогревает следующий слой и способствует его зажиганию. Кроме того, выделяемая тепловая энергия затрачивается на формирование интерметаллической матрицы Ni-Ti.

Рентгенограмма продуктов горения порошковой смеси, состоящей из 63.5 масс. % NiB + 36.5 масс. % Ti представлена на рисунке 2. В результате проведенных экспериментов было установлено, что скорость горения рассматриваемой смеси составила 9 мм/с, а температура горения достигала порядка 1550°C.

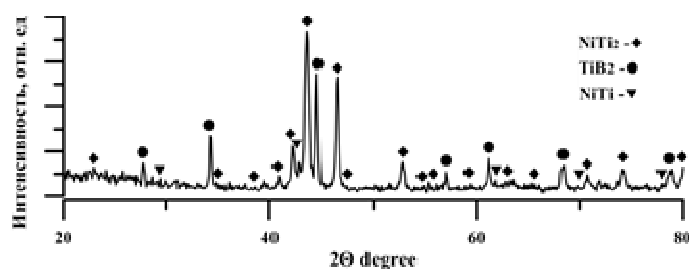


Рис. 2. Рентгенограмма образца, полученного в результате горения смеси
63.5 масс. % NiB + 36.5 масс. % Ti

На рисунке 3 показана структура продукта горения полученного при сжигании смеси 63.5 масс. % NiB + 36.5 масс. % Ti. Анализ структуры показал, что структура полученных порошков, состоит из матрицы (Ni-Ti) и равномерно распределенных в ней керамических включений TiB₂.

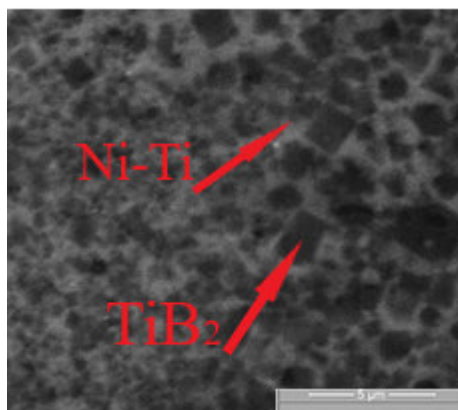


Рис. 3. Структура продукта горения, полученного при сжигании смеси
63.5 масс. % NiB + 36.5 масс. % Ti

Заключение. По результатам проведенных исследований установлено, что при увеличении массового содержания порошка титана с 36.5 масс. % до 56.5 масс. % в исходной смеси NiB-Ti происходит уменьшение скорости горения с 9 мм/с до 5 мм/с, причем температура горения также понижается с 1550 °С до 1400 °С, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на продукты горения. Таким образом, на стадии подготовки исходной шихты возможно оказать влияние на характеристики, получаемых продуктов СВ-синтеза и получать порошки металлокерамических композиционных материалов (Ni-Ti)-TiB₂ с контролируемым фазовым составом и структурой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-3236.2021.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knyazik V.A., Merzhanov A.G., Steinberg A.S. Mechanism of combustion in titanium-carbon system// Doklady Physical Chemistry. – 1988. – V. 301., № 4. – P. 689.
2. Жуков И.А., Зиятдинов М.Х. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов Al и Ti // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59., №. 8. – С. 177-178.
3. Vorozhtsov S., Kolarik V., Promakhov V., Zhukov I., et al. The Influence of Al₄C₃ Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of Metal Matrix Composites at High Temperatures // JOM, – 2016 – V. 68(5). – P. 1312-1316.

УДК 536.46

СИНТЕЗ НИТРИДОВ МЕТАЛЛОВ В РЕЖИМЕ СПУТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Н.С. Евсеев^{1,2}, И.А. Жуков²

Научный руководитель: д.т.н. М.Х. Зиятдинов²

¹Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: evseevns@gmail.com

METAL NITRIDES SYNTHESIS IN CO-FLOW FILTRATION MODE

N.S. Evseev^{1,2}, I.A. Zhukov²

Scientific Supervisor: Dr. M.Kh. Ziatdinov²

¹Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian

Academy of Sciences, Russia, Biysk, ul. Socialisticheskaya 1, 659322

²National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: evseevns@gmail.com

Abstract. *The results of experimental studies of the combustion of metal powders in co-flow of nitrogen-containing gas are presented in this work. The influence of the flow rate of nitrogen-containing gas on the phase composition and structure of chromium nitride and titanium nitride powders obtained in the co-flow filtration mode has been studied. The results of X-ray phase analysis of samples obtained by combustion of titanium and chromium in the co-flow filtration mode are presented.*

Введение. Наиболее важными возможными направлениями практического применения нитридов металлов являются их использование в качестве лигатур [1, 2] для повышения жаропрочности металлических материалов, исходных порошков для получения нитридных керамик и в качестве легирующих добавок для повышения хладостойкости стали. Одним из широко используемых методов получения различных материалов таких как нитриды, оксиды, бориды, карбиды, и др. является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) с использованием реактора высокого давления [3]. В настоящей работе рассматривается иной вид фильтрационного горения, при котором реагирующий газ принудительно подводится в зону горения и движется в направлении горения сквозь продукты реакции. Такой способ является энергоэффективным и обладает высокой прикладной значимостью. Экспериментальные исследования горения металлических порошков показали, что состав исходной шихты существенно влияет на процесс горения, что в свою очередь, сказывается на характеристиках получаемых материалов. Таким образом, на стадии подготовки исходной шихты возможно оказывать влияние на характеристики, получаемых продуктов СВ-синтеза и получать порошки необходимого фазового состава и структуры.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование горения металлических порошков на примере титана и хрома в условиях принудительной фильтрации и изучение фазового состава и структуры полученных материалов в зависимости от удельного расхода азото-аргонной смеси.

Материалы и методика эксперимента. В качестве исходных материалов были использованы порошки хрома марки ПХ1С дисперсностью 63–80 мкм и порошок титана марки ПТМ-1 дисперсностью 50–280 мкм.

Процесс горения в условиях спутной фильтрации осуществлялся на проточном лабораторном СВС-реакторе. Реакционная камера представляла из себя кварцевую трубку, внутренний диаметр которой равнялся $1,6 \cdot 10^{-2}$ м. Высота порошкового слоя достигала 0,04 м. Верхняя часть порошка приводилась в контакт с электрической спиралью. С помощью редуктора реакционный газ из баллона подавался в кварцевую трубку. Зажигание образца осуществлялось подачей электрического импульса на спираль, которая приводилась в контакт с поверхностью образца. В результате формировался фронт горения, который распространялся вдоль образца.

Результаты. В настоящей работе исследовано влияние удельного расхода азотосодержащего газа на фазовый состав и структуру продуктов горения порошков хрома и титана в условиях спутной фильтрации. При горении порошка хрома в спутном потоке азота (таблица 1) с увеличением удельного расхода азота с $8 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ до $12 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ наблюдалось увеличение доли остаточного хрома (с 0 масс. % до 2,9 масс. %) и уменьшение доли Cr_2N (со 100 масс. % до 97,1 масс. %).

Таблица 1

Фазовый состав продуктов горения хрома в спутном потоке азота

Удельный расход N_2 , $\text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм
8	Cr_2N	100	a = 4.7756 c = 4.4617	32
12	Cr	2.9	a=2.8859	--
	Cr_2N	97.1	a=4.8110 c=4.4803	>100

Таким образом, при удельном расходе азота $8 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ при горении порошка хрома в спутном потоке, продукт горения был представлен только фазой Cr_2N .

При горении порошка хрома в спутном потоке азото-аргонной смеси с содержанием аргона 24 масс. % (таблица 2) при увеличении удельного расхода азота с $12 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ до $20 \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ происходит увеличение доли остаточного хрома (с 24,8 масс. % до 26,7 масс. %) и уменьшение доли Cr_2N (со 75,2 масс. % до 73,3 масс. %).

Таблица 2

Фазовый состав продуктов горения хрома в спутном потоке азотосодержащего газа

Удельный расход смеси $\text{N}_2+24 \text{ масс. \% Ar}$, $\text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм
12	Cr	24.8	a=2.8909	--
	Cr_2N	75.2	a=4.8169 c=4.4952	69.17
20	Cr	26.7	a=2.8854	93.67
	Cr_2N	73.3	a=4.8082 c=4.4865	>100

С целью снижения температуры горения порошка титана в режиме спутной фильтрации в порошок титана добавляли 70 масс. % порошка нитрида титана (средний размер ~ 200 нм) и увеличивали содержание аргона в газовой смеси. Было установлено, что содержание азота в продуктах горения при сжигании титана в смеси с 24 масс. % аргона при повышении удельного расхода с $5 \text{ см}^3/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$ до $12 \text{ см}^3/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$ понизилось с 11,5 масс. % до 9,1 масс. %.

Обнаружено, что при горении такой порошковой смеси в спутном потоке азотосодержащего газа с 24 масс. % аргона, фазовый состав представлен преимущественно фазой кубического TiN, с присутствием тетрагональной фазы TiN и малым содержанием фазы Ti₂N. Так при увеличении удельного расхода азотосодержащего газа с $5 \text{ см}^3/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$ до $12 \text{ см}^3/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$ наблюдалось увеличение доли Ti₂N (с 4,8 масс. % до 10,5 масс. %), уменьшение доли кубического TiN (с 70,1 масс. % до 65,5 масс. %) и незначительное уменьшение тетрагонального TiN (с 25,1 масс. % до 24 масс. %).

Заключение. В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса горения металлических порошков на примере титана и хрома в спутном потоке азотосодержащего газа. Изучено влияние расхода азотосодержащего газа на фазовый состав и структуру порошков нитрида хрома и нитрида титана, получаемых в режиме спутной фильтрации. Представлены результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных при горении титана и хрома в режиме спутной фильтрации. Было установлено, что удельный расход азотосодержащего газа существенно влияет на характеристики процесса горения, что, в свою очередь, отражается на фазовом составе продуктов горения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «Перспектива» № 19-38-60036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Алексеева М.С., Герасимов С.А. Влияние состава и структуры азотированных сплавов железа на износостойкость в условиях трения скольжения // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2011. – № 1. – С. 55-62.
2. Khrustalyov A P, Garkushin G V, Zhukov I A, Razorenov S V and Vorozhtsov A B. Quasi-static and plate impact loading of cast magnesium alloy ML5 reinforced with aluminum nitride nanoparticles 2019 Metals. – V. 9, № 6. – pp 715.
3. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. В механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 206, № 4. — С. 905–908.

УДК 543.554.4

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ РТУТИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ**А.М. Захаркива, Ю. Гайнулина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com**OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS FOR POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF
MERCURY (II)**A.M. Zakharkiva, Yu. Gaynulina

Scientific Supervisor: docent, Ph.D S.V. Shumar

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

***Abstract.** The article presents the results of potentiometric titration of the solution containing Hg (II) by the solution of sodium diethyldithiocarbamate (DDTC-Na). The effectiveness of electrochemical analysis is defined by presence of the most appropriate indicator system. The possibility of using carbon composite electrode (CCE) as a sensors for mercury ions determination has been explored. Conditions for potentiometric determination of Hg (II) (titrant, indicating electrode, pH, response time, and range of concentrations) were studied. Titration curves were processed by the linearization method.*

Введение. Загрязнение ртутью все чаще становится серьезной экологической проблемой во всем мире. Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического титрования ртути, как элемента, обладающего большой токсичностью и способностью аккумулироваться в живых организмах, вызывая гибель клеток.

Среди многочисленных методов определения ртути, электрохимические методы анализа отличаются невысокой стоимостью аппаратного оформления и высокой точностью. Одним из перспективных направлений в электрохимическом анализе является целенаправленный поиск и разработка новых электродных систем. В качестве индикаторных электродов в потенциометрическом анализе для решения различных конкретных задач используются металлические, металлоксидные, ионоселективные и другие электроды. В результате химической, механической или электрохимической модификации поверхности электродов удается улучшить электроаналитические характеристики электродных функций электродов: уменьшить время отклика, повысить селективность, повысить воспроизводимость и снизить предел обнаружения. Однако создание универсальных сенсоров, необходимых для анализа многокомпонентных систем, всё ещё остается сложной задачей. В качестве объекта исследования были выбраны углеродные композитные электроды, обладающие рядом преимуществ: низкой стоимостью, высокими эксплуатационными свойствами, механической прочностью, возможностью модификации поверхности электрода и возможностью использования в агрессивных средах [1].

Экспериментальная часть. Стандартные растворы ртути (II) готовили растворением точной навески металла в азотной кислоте, разбавленной в дистиллированной воде в соотношении 1:3. Кривые потенциометрического титрования обрабатывали с помощью метода фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова, который позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физико-химические параметры системы. Вычислительный алгоритм метода реализован программой DIFT TITR в записи на языке Pascal [2].

Эффективность метода потенциометрического титрования определяется выбором оптимальной индикаторной системы. Было проведено исследование возможности определения ионов Hg (II) с рядом возможных индикаторных электродов: углеродным композитным электродом (УКЭ), модифицированным УЭ (углеродными нанотрубками) и платиновым электродом. Показано, что для модифицированного электрода крутизна электродной функции почти в два раза ниже значения Нернста, что может приводить к увеличению погрешности определения при использовании данного сенсора в индикаторной системе. Значение крутизны электродной функции для УКЭ и платинового электрода близко к нернстовскому значению. Изучение других электродных характеристик (времени отклика, диапазона линейности и др.) показало преимущество УКЭ сенсора. С увеличением времени отклика сенсора вид кривых титрования изменялся в незначительной степени, области скачков потенциала не смещались. В ходе работы определили, что оптимальным временем отклика УКЭ является 60 секунд. Большие временные интервалы не дают хоть сколько-то значимое изменение данных анализа и признаны нерациональными.

В качестве возможных титрантов для потенциометрического определения ионов ртути были изучены растворы диэтилдитиокарбамата натрия (ДДТК-Na) и йодида калия. Диэтилдитиокарбамат натрия ($C_5H_{10}NS_2 \cdot Na^+$) – реагент, обладающий ярко выраженными комплексообразующими свойствами, обязанными наличию в его молекуле донорных функциональных группировок с тионной и тиольной серой. ДДТК-Na способен образовывать весьма прочные комплексы с широким кругом катионов [3]. С ионами ртути (II) ДДТК-Na реагирует с образованием малорастворимого соединения белого цвета ($Hg(ДДТК)_2$), взаимодействие протекает ступенчато. Сначала образуется комплекс состава 1:1, затем 1:2. На полученных кривых титрования модельных растворов ртути (II) с ДДТК-Na в качестве титранта, в кислых средах, наблюдаются два четких скачка потенциала отвечающих ступенчатому образованию комплексов. Йодид калия (KI) взаимодействует с ионами ртути с образованием белого, творожистого осадка HgI_2 . Полученные результаты потенциометрического титрования ионов ртути (II) с использованием УКЭ в качестве индикаторного электрода показали, что при использовании йодида калия в качестве титранта возрастает погрешность определения в области низких концентраций. Это связано с увеличением растворимости осадка при разбавлении. Для потенциометрического титрования ионов ртути, использование в качестве титранта диэтилдитиокарбамата натрия, наиболее перспективно. Образующийся в результате осадок ($Hg(ДДТК)_2$), имеет более низкое значение произведения растворимости и обладает меньшей растворимостью. Изучив величины скачков потенциала индикаторного электрода на кривых титрования определили, что с ростом pH происходит не только уменьшение скачка потенциала, но и его смещение вследствие гидролиза. В щелочных средах гидролиз определяемых ионов приводит к значительной погрешности определения. Титрование в сильнокислых средах также приводит к смещению точки эквивалентности и увеличению погрешности определения ионов ртути (II) по причине разложения титранта. Протекание данного процесса, наряду с процессом

гидролиза нарушает адекватность математической модели кривой титрования, лежащей в основе метода линеаризации, используемого в данной работе для обработки результатов анализа. В качестве фоновых электролитов для предотвращения реакции гидролиза ионов ртути и стабилизации ионной силы сильноразбавленных растворов были выбраны для изучения: фосфатный (рН=3,5), ацетатный (рН=4,4), аммиачный (рН=8,0) буферные растворы и тартрат К, Na. В результате проведенного исследования предложен оптимальный состав фоновых электролитов и значения рН для потенциометрического титрования ионов ртути (II) раствором диэтилдитиокарбамата натрия.

Исследуя диапазон линейности рабочих концентраций ртути (II) с использованием УКЭ в качестве сенсора было отмечено, что в области высоких концентраций (10^{-1} – 10^{-2} М) выпадает значительное количество крупного хлопьевидного осадка с развитой поверхностью. При этом наблюдается адсорбция части осадка на поверхности электрода, имеет место процесс экранизации сенсора осадком. Процесс адсорбции катионов и анионов из раствора на взвешенном осадке искажает результаты анализа. Описанные процессы приводят к значительному увеличению погрешности измерений в области высоких концентраций определяемых ионов.

Результаты. Определение концентрации ртути (II) в водных растворах методом потенциометрического титрования с использованием диэтилдитиокарбамата натрия в качестве титранта рекомендуется проводить при рН=3,5–5. В качестве фонового электролита использовать фосфатный буферный раствор и тартрат К, Na. Диапазон рабочих концентраций 10^{-3} – 10^{-5} М. Рекомендуемое время измерения потенциала – 60 секунд.

Закключение. Изучена возможность потенциометрического титрования ионов ртути (II) с использованием УКЭ в качестве индикаторного электрода с ДДТК-Na. Предложены оптимальные условия определения ионов Hg (II) методом потенциометрического титрования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: Автореф. Диссертация на соискание научной степени. Доктор химических наук – Томск: ТГУ, 2012. - 12 с.
2. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158 с.
3. Кузьминская Е.А., Шумар С.В. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использованием твердых композитных электродов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук: Материалы III научно-практической конференции «Общество, наука, инновации». – Москва, 2015. – С. 8-11.

УДК 547.022.1:665.642

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО
ИЗОПРОПИЛОВОГО ФЛЮИДА**

П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: научный сотрудник, К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: polinazyr99@gmail.com

**TRANSFORMATIONS DIRECTION INVESTIGATION OF HEAVY OIL RAW MATERIALS HIGH-
MOLECULAR COMPONENTS UNDER CONDITIONS OF SUPERCRITICAL ISOPROPYL FLUID**

P.I. Zyryanova, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: Researcher, K.B. Krivtsova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: polinazyr99@gmail.com

***Abstract.** In the present study, we investigated the upgrading of oil residue (OR) in isopropyl (SCI) fluid. Due to the need to find an alternative source of hydrogen for hydrogenolysis processes, supercritical fluids can serve as an effective and cost-effective alternative to conventional OR upgrading techniques. The study has shown the decrease of mass contents of asphaltenes, resins and oils because of destruction of high-molecular compounds, which lead to increase of coke and gases content. The study has shown the decrease of asphaltenes mass contents, resins and oils because of high-molecular compounds destruction, which lead to increase of coke and gases content.*

Введение. На сегодняшний день основным энергоресурсом является нефть, снижение запасов которой вызывает необходимость вовлечения в процессы переработки нетрадиционного углеводородного сырья (природные битумы, тяжёлые нефти и тяжёлые нефтяные остатки). Нетрадиционное нефтяное сырьё отличается повышенным содержанием высокомолекулярных соединений, представленных смолисто-асфальтовыми веществами (САВ). САВ состоят из конденсированных ароматических углеводородов (УВ), полициклических гетероатомных соединений и металлоорганических соединений. Формируя надмолекулярный каркас, они вызывают повышение вязкости. При термическом воздействии САВ склонны к конденсации и агрегированию, следствием чего является коксообразование.

Схемы процессов глубокой переработки основаны на наличии термодеструктивных процессов, в результате которых снижается молекулярная масса, и наличии водорода, позволяющем при высокой температуре и давлении снизить коксообразование и удалить гетероатомные соединения, а также на применении каталитических технологий, которые интенсифицируют вышеперечисленные процессы. Однако из-за необходимости предварительной подготовки тяжёлого нефтяного сырья (ТНС), дефицита водорода и быстрой дезактивации дорогостоящего катализатора подобный подход требует больших эксплуатационных затрат. В последнее время повышенный интерес вызывают исследования,

направленные на поиск альтернативного источника водорода, активатора как гидрогенизационных, так и деструктивных реакций, а так же активно изучаются свойства растворителей в критических и сверхкритических условиях – сверхкритических флюидов (СКФ) [1].

Целью данной работы является исследование направления превращений высокомолекулярных компонентов мазута в присутствии сверхкритического изопропилового флюида при различных термобарических параметрах.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования выбран прямогонный мазут Усинской нефти. Эксперименты по термолizu мазута в среде сверхкритического изопропилового спирта проводились в реакторе с мешалкой объемом 60 см³ в соотношении сырье: вода 1:15, длительность процесса составила 60 мин при температурах 375 и 425 °С. Термолiz мазута без добавки проводился в реакторе объемом 13 см³ при температуре 400, длительностью 60 мин. Вещественный состав продуктов термолizов определяли «горячим» методом Гольде. Элементный состав высокомолекулярных соединений после термолiza в сверхкритике ИПС определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube (Германия).

Результаты. В результате проведенных экспериментов установлено, что термолiz мазута в среде СКФ приводит к эффективному снижению высокомолекулярных соединений. Так, проведение термолiza в условиях сверхкритического ИПС при температуре 425 способствует уменьшению содержания САВ в образце: количество смол на 8,4 % ниже по сравнению с результатами, полученными после термолiza с ИПС при температуре 375, и на 68,1 % больше по сравнению с термолизом без добавок, асфальтенов на 82,3 % и 75,4 % меньше по сравнению с термолизом в сверхкритике ИПС при температуре 375 и термолизом без добавки, соответственно. Содержание масел увеличивается на 21,2 % и 1,5 % по сравнению с термолизом без протонодонора и с ИПС при температуре 375. Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав продуктов термолiza в СКФ

	Исходный мазут	Мазут после термолiza	Мазут, ИПС 375	Мазут, ИПС 425
Газ	-	12,41	0,29	5,01
Масла	54,5	50,41	63,03	64,01
Смолы	37,0	5,03	17,23	15,78
Асфальтены	8,5	9,13	12,71	2,25
Кокс	-	23,02	6,73	12,95

По данным элементного анализа для асфальтенов отмечено увеличение отношения Н/С с увеличением температуры термолiza. Однако, для молекул смол наблюдается обратная зависимость: с увеличением температуры процесса отношение Н/С уменьшается. Более того, при увеличении температуры термолiza в среде сверхкритического ИПС за счет непрерывно идущих деструктивных и радикально-цепных реакций происходит переформирование ВМС. В данных преобразованиях помимо САВ участвуют частицы ИПС различного сорта, образующиеся при достижении СКУ, из-за которых происходит увеличение кислородсодержащих соединений в САВ. Также в переформировании участвуют высокомолекулярные гетероатомные соединения, которые на молекулярном уровне встраиваются в САВ. Данные факты подтверждаются увеличением доли кислород-, серо- и азотсодержащих соединений. Результаты представлены на рисунках 1, 2.

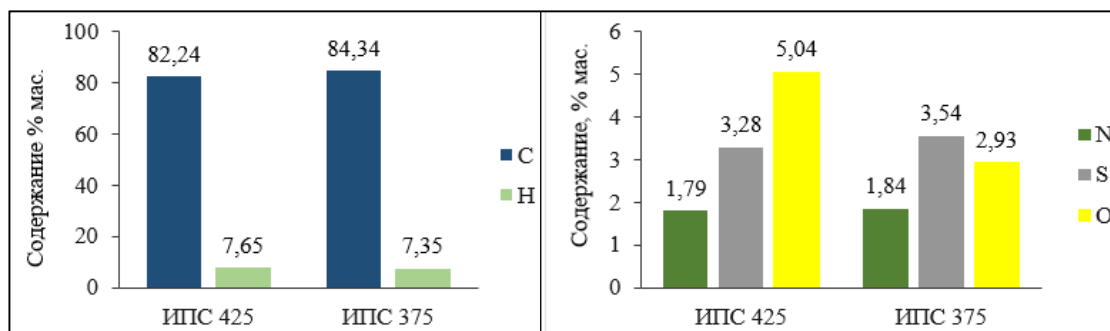


Рис. 1. Элементный состав асфальтенов после термолиза в среде сверхкритического ИПС

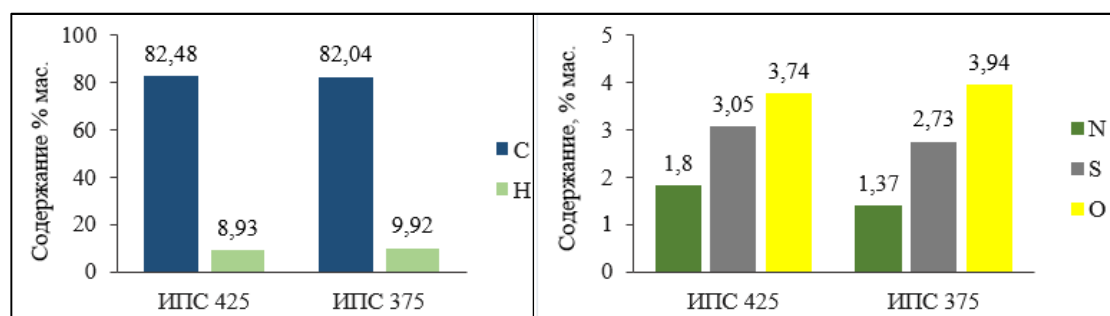


Рис. 2. Элементный состав смол после термолиза в среде сверхкритического ИПС

Заключение. В результате проведенных исследований выявлено, что термолиз без добавления протонодонора не позволяет достичь необходимой степени конверсии сырья. При термолизе в среде ИПС в большей степени наблюдается снижение количества высокомолекулярных соединений (СAB) по сравнению с термолизом без добавок. Однако, проведение термолиза в спиртовом флюиде при большей температуре способствует большему выходу кокса и газа. Так, содержание кокса после термолиза в среде сверхкритического ИПС при температуре 425 выше на 48,0 % мас., газа – на 94,2 % мас. по сравнению с результатами, полученными после термолиза при 375. Деструкция СAB в условиях сверхкритического ИПС интенсифицируется с увеличением температуры, в результате чего увеличиваются доли соединений, переходящих в газы за счёт разрыва алифатических цепочек ВМС. С другой стороны, представители ВМС – асфальтены параллельно учувствуют в реакциях поликонденсации, тем самым повышается выход кокса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буслаева Е.Ю. Сверхкритический изопропанол как реагент в органической, металлоорганической, неорганической химии и нанотехнологии // Радиотехника. Наносистемы. Информационные Технологии. – 2012. – Т. 4., № 2. – С. 38–49.

УДК 621.387.143: 621.039.54

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ
ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ИМИТИРУЮЩИХ ПЛУТОНИЙ-ТОРИЕВОЕ
ДИСПЕРСИОННОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО**

К.С. Иванов, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов,

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

**PLASMACHEMICAL SYNTHESIS AND STUDY OF NANOSIZED COMPLEX OXIDE
COMPOSITIONS IMITATING PLUTONIUM-THORIUM DISPERSION NUCLEAR FUEL**

K.S. Ivanov, A.G. Karengin, I.Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: PhD, associate professor A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

***Abstract.** This paper presents the results of experimental studies of the process of plasmachemical synthesis of fuel oxide compositions for plutonium-thorium dispersion nuclear fuel. The precursors were modeling water-organic nitrate solutions having a lower calorific value of at least 8.4 MJ/kg and including an organic component (acetone) and mixed water nitrate solutions of a matrix metal (magnesium), as well as samarium, and cerium, having similar physicochemical properties with fissile metals (plutonium and thorium). There were determined the compositions and modes of processing modeling solutions that provide plasmachemical synthesis of nanosized complex oxide compositions in the air-plasma.*

Введение. Применяемое на АЭС керамическое ядерное топливо (ЯТ) в виде диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, имеет низкую теплопроводность, высокую хрупкость и склонность к растрескиванию, короткий цикл использования (3-5 лет) и ограниченный ресурс изотопа уран-235.

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития ядерной энергетики в России является использование плутоний-ториевого ядерного топлива [1, 2]. Применение изотопов торий-232 и плутоний-239 не потребует дорогостоящего изотопного обогащения, позволит повторно использовать накопленные запасы плутония из ОЯТ, а цикл использования такого ЯТ может быть доведен до 10-15 лет. При этом прогнозных запасов тория в земной коре в 3-5 раз больше, чем урана, а использование ЯТ на основе плутония и тория даст возможность создания сверхмалых (до 10 МВт) и малых (до 100 МВт) энергетических установок для использования в удаленных и труднодоступных регионах, на рудниках и карьерах. Однако у такого ЯТ остается существенный недостаток – низкая теплопроводность.

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития ядерной энергетики в России является создание реакторов на быстрых нейтронах с использованием ЯТ в виде сложных оксидных композиций (СОК), включающих оксиды делящихся металлов (плутоний, торий), равномерно

распределенных в оксидной матрице с высокой теплопроводностью и низким поперечным сечением поглощения нейтронов [3].

Общими недостатками применяемых технологий получения СОК, включающих раздельное получение и механическое смешение оксидов делящихся металлов и матрицы, являются: многостадийность, неравномерное распределение фаз, необходимость использования большого количества химических реагентов, высокие энерго- и трудозатраты [3].

Перспективным является применение плазмы для плазмохимического синтеза СОК из диспергированных водных нитратных растворов (ВНР), которое обеспечивает: одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение фаз [4]. Однако плазменная переработка только растворов ВНР требует значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и не позволяет получать в одну стадию СОК требуемого фазового состава без дополнительного водородного восстановления.

К преимуществам плазмохимического синтеза таких СОК из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих растворы ВНР и органический компонент (спирты, кетоны) и имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг, следует отнести: одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, получать гомогенное распределение и требуемый состав фаз без дополнительного водородного восстановления, низкие энерго- и трудозатраты [5].

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза СОК «PuO₂-ThO₂-MgO» в воздушно-плазменном потоке проводились на плазменном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» (рабочая частота 13,56 МГц, колебательная мощность 60 кВт) на растворах ВОНР, включающих органический компонент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы металла матрицы (магний), а также самарий (вместо плутония) и церий (вместо тория), имеющих близкие физико-химические свойства с делящимися металлами.

В результате проведенных исследований были определены следующие оптимальные режимы совместной работы высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01, высокочастотного факельного плазмотрона (ВЧФ-плазмотрона) и плазмохимического реактора в составе плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01»: генератор ВЧГ8-60/13-01 ($U_a=5,6$ кВ, $I_a=3,5$ А, $I_c=1,2$ А); ВЧФ-плазмотрон ($P_{стр}=15,0$ кВт); плазмохимический реактор ($S_{имп}=1320$ см², $Q_{возд}=0,95$ кг/с).

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез СОК при температуре $T_p=(1100\pm 50)^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора полученные СОК поступали в узел «мокрой» очистки (УМО), где происходило их резкое охлаждение («закалка») с получением водных суспензий, которые отстаивали, полученные осадки отделяли, фильтровали и прокаливали в течение 30 минут при температуре 150 °С.

Анализ СОК. Для исследования свойств полученных СОК проводились лазерная дифракция водных суспензий СОК, сканирующая электронная микроскопия, БЭТ-анализ и рентгенофазовый анализ порошков СОК.

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10 % до 30 % в составе СОК «оксид самария-оксид церия-оксид магния», полученных при частоте вращения ротора диспергатора $f_d = 50$ Гц, расходе оборотной воды на «закалку» СОК $Q_{ов} = 2,8$ кг/с и $\alpha = \text{оксид неодима}/(\text{оксид неодима} + \text{оксид самария}) = 0,1$, приводит к уменьшению размера частиц СОК после УМО с 9,4 мкм до 7,4 мкм.

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) с 10 % до 30 % в составе СОК (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с и $\alpha=0,2$) также приводит к уменьшению размера образующихся частиц СОК после УМО с 12,3 мкм до 6,6 мкм.

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) с 10 % до 30 % в составе СОК (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с и $\alpha=0,3$) приводит к образованию частиц СОК после УМО с размерами от 7,4 до 7,5 мкм. Это позволяет предположить, что плазменная переработка диспергированных растворов ВОНР в воздушно-плазменном потоке также приводит к плазмохимическому синтезу наноразмерных СОК.

Таким образом, определены составы растворов ВОНР и режимы их плазменной переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных сложных оксидных композиций «оксид самария-оксид церия-оксид магния», имитирующих плутоний-ториевое дисперсионное ядерное топливо.

Заключение. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для плутоний-ториевого дисперсионного ядерного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. – М. Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 360 с.
2. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.
3. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
4. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 759 с.
5. Novoselov I.Yu., Karengin A.G., Babaev R.G.. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 1938. – P. 1–5.

УДК 547.99, 547-38

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В РЕАКЦИИ
АРИЛИРОВАНИЯ ФОСФИНОВ ИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ**

К.М. Изосимова, И.А. Миронова

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А. Йошимура

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kmi2@tpu.ru

**PREPARATION OF NEW QUATERNARY PHOSPHONIUM SALTS BY ARYLATION OF
PHOSPHINES WITH THE USE OF IODONIUM SALTS IN THE PRESENCE OF WATER**

K.M. Izosimova, I.A. Mironova

Scientific Supervisor: Prof., PhD. A. Yoshimura

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: kmi2@tpu.ru

Abstract. *Today quaternary phosphonium salts are used in various fields of science and technology, such as organocatalysis [1-4], medicine [5-7], corrosion inhibitors [8]. But at present, the methods of obtaining these compounds have disadvantage the use of an excess of strong bases [9-10]. We suggest a new environmentally friendly method of preparation of phosphonium salts using arylene's precursors – iodonium salts - in the presence of water with moderate to good yields up to 83%.*

Введение. Соединения поливалентного иода (СПИ) – это экологически безопасные, селективные, универсальные реагенты в органическом синтезе, поэтому их изучение и применение в различных химических трансформациях становится все более популярным [11]. Одним из представителей соединения поливалентного иода (III) являются бензиодоксолы. Новые производные бензиодоксолов – псевдоциклические арилбензиодоксоборолы – по сравнению с наиболее известными представителями (IBX, DMP) обладают высокой термической стабильностью, хорошей растворимостью и удобством в использовании. Интересной особенностью псевдоциклических арилбензиодоксоборолов является генерирование арина в мягких условиях реакции, по сравнению с другими методами генерации арина, где образование арина происходит в результате воздействия сильных оснований, высоких температур, или в результате фотолиза [12,13]. Данная работа посвящена исследованию реакционной способности псевдоциклических арилбензиодоксоборолов – (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодоний трифлат, (2-боронофенил)(мезитил)иодоний трифлат в реакциях с фосфинами с образованием четвертичных фосфониевых солей, которые в настоящее время имеют широкое практическое применение (в различных областях науки).

Экспериментальная часть. Для достижения поставленной цели нами были синтезированы на первом этапе 1-ацетокси-4-фтор-1Н-1λ³-бензо[d][1,2,3]-иодоксоборол-3-ол и 1-ацетокси-1Н-1λ³-бензо[d][1,2,3]-иодоксоборол-3-ол на втором этапе (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодоний

трифторметансульфонат и (2-боронофенил)(мезитил)идоний трифторметансульфонат (рис.1), реакционную способность которого в дальнейшем исследовали в реакциях с различными фосфинами.

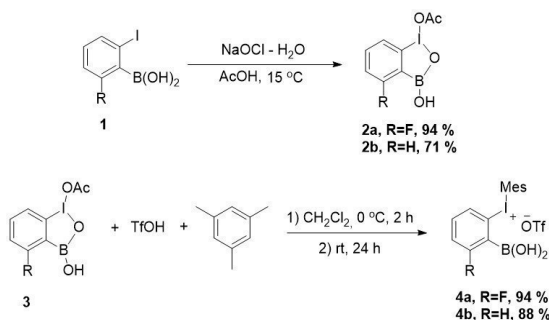


Рис. 1. Получение псевдоциклического арилбензиодоксборола

Результаты. На первых этапах по известной методике был получен (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)идоний трифлат, который в дальнейшем выступал в качестве модельного соединения в исследовании реакционной способности псевдоциклических бензиодоксборолов в реакциях с фосфинами. На следующих этапах синтезированные диарилиодоневые соли вовлекались в реакцию с *P*-нуклеофилами в присутствии воды (рис.2).

По результатам проведенных экспериментов был определен наилучший растворитель и его оптимальное соотношение с водой: метилен хлористый: вода = 9:1. Следующим этапом данного исследования был синтез ряда производных фосфониевых четвертичных солей, а также изучение влияния заместителя в арильной компоненте фосфина на выход продукта реакции.

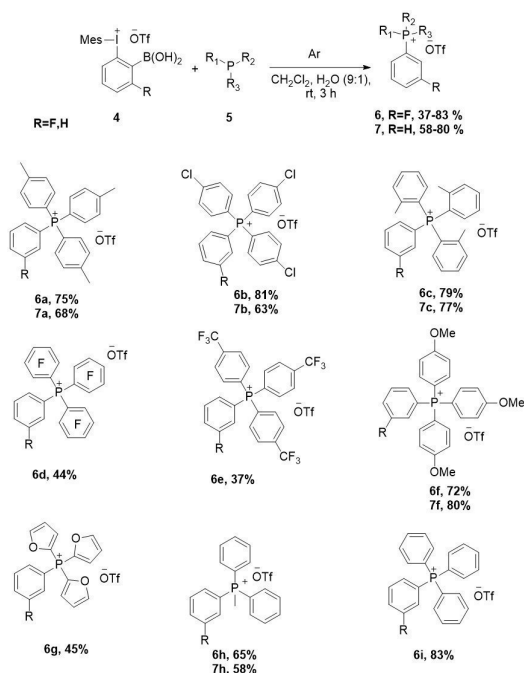


Рис. 2 Синтез новых четвертичных фосфониевых солей

Заключение. Исследован эффект растворителя в реакциях арилирования трифенилфосфина с использованием (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)идоний трифторметансульфоната в присутствии воды. Исследована реакционная способность (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)идония трифлата и (2-

боронофенил)(мезитил)иодония трифлата в реакциях с фосфинами в присутствии воды. Таким образом, продемонстрирован новый метод арилирования Р-нуклеофилов с помощью иодоневых солей. В результате были синтезированы новые четвертичные фосфониевые соли. Отметим, что выходы солей относительно одинаковы, и только в некоторых случаях они оказались низкими в виду некоторых причин (стерическая нагруженность, растворимость в органических растворителях).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu L., Yu, L., Liu J., Wang H., Zheng C., Zhao G. Enantioselective Vinylogous Mannich-type Reactions to Construct CF₃S-Containing Stereocenters Catalysed by Chiral Quaternary Phosphonium Salts // *ASC.* – 2020. – V.362, №9. – P. 1851-1857.
2. Hong H., Zheng C., Zhao G., Shang Y. Enantioselective Michael Addition Reactions to Construct SC_{F3} containing Stereocenter Catalyzed by Chiral Quaternary Phosphonium Salts // *ASC.* – 2020. – V.362, №24. – P. 5765-5777.
3. Veronese L., Brivio M., Biajini P., Po R., Tritto I., Losio S. Boggioni, L. Effect of Quaternary Phosphonium Salts as Cocatalysts on Epoxide/CO₂ Copolymerization Catalyzed by salen-Type Cr(III) Complexes // *Organometal.* – 2020. – V.39, №14. – P. 2653-2664.
4. Chen L., Xiao B.X., Du W., Chen Y.C. Quaternary Phosphonium Salts as Active Brønsted Acid Catalysts for Friedel–Crafts Reactions // *Org. Lett.* – 2019. – V.21, №14. – P. 5733-5736.
5. Chen Y., Tan W., Li Q., Dong F., Gu G., Guo Z. Synthesis of inulin derivatives with quaternary phosphonium salts and its antifungal activity // *Biological Macromolecules.* – 2018. – V.113, №1. – P. 1273-1278;
6. Demir C., Süer C., Yapaöz, M., Kébir N., Okullu S., Kocagöz T., Eren T. Biocidal activity of ROMP- polymer coatings containing quaternary phosphonium groups. // *Prog. Org. Coat.* – 2019. – V.135. – P. 299-305;
7. Fu Y., Wang F., Sheng H., Xu M., Liang Y., Bian Y., Hashsham S., Jiang X., Tiedje J. Enhanced antibacterial activity of magnetic biochar conjugated quaternary phosphonium salt // *Carbon.* – 2020. – V.163. – P. 360-369;
8. Nahle A.H., Harvey T.J., Walsh F.C. Quaternary aryl phosphonium salts as corrosion inhibitors for iron in HCl // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V.765. – P. 812-825;
9. Dhokale A.; Mhaske S.P. Arylation: Arynes to Aryl-Phosphonates, -Phosphinates, and -Phosphine Oxides // *Org. Lett.* – 2013. – V.15, №9. – P. 2218-2212;
10. Remond E., Tessier A., Leroux F., Bayardon J., Juge S. Efficient Synthesis of Quaternary and P-Stereogenic Phosphonium Triflates // *Org. Lett.* – 2010. – V.12, №7. – P. 1568-1571;
11. Yoshimura A., Funchs J., Middleton K., Maaskaev A., Rohde G., Saito A., Postnikov P., Yusubov M., Nemykin V., Zhdankin V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // *Chem. Rev.* – 2016. – V.116, №66. – P. 16738-16742;
12. Nemykin V., Maskaev A., Geraskina M., Yusubov M., Zhdankin V. Preparation and X-ray Crystal Study of Benziodoxaborole Derivatives: New Hypervalent Iodine Heterocycles // *Inorg. Chem.* – 2011. – V.50, №21. – P. 11263-11272;
13. Kamakar, R.; Lee, D. Reactions of aryne promoted by silver ions // *Chem Soc. Rev.* – 2016. – V.45, №16. – P. 4459-4470.

УДК547-314 + 54.057

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОНА
И МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА**

С.А. Карасева, В.В. Ботвин

Научный руководитель: доцент, к.х.н, Е.М. Березина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: svetlana.karasyova.1997@mail.ru

**SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY-ε-CAPROLACTONE AND
MODIFIED HYDROXYAPATITE**

S.A. Karaseva, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Docent, Candidate of Chemical Sciences, E.M. Berezina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: svetlana.karasyova.1997@mail.ru

Abstract. *In this study hydroxyapatite modified with citric acid was obtained. The chemical and functional composition of the modified hydroxyapatite was studied by IR-spectroscopy. A polymerization catalyst based on modified hydroxyapatite and tin chloride was obtained. In situ polymerization was carried out with the resulting catalyst to obtain a composite material.*

Введение. В настоящее время композиционные материалы представляют интерес во многих отраслях производства. Исключением не является и медицина, в частности ортопедия, где композиционные материалы на основе биоразлагаемых полимеров и неорганических наполнителей успешно применяются для замены поврежденных тканей. Среди огромного разнообразия биоразлагаемых полимеров особое место занимает класс биоразлагаемых полиэфиров. Одним из представителей данного класса является поли-ε-капролактон (ПКЛ) – алифатический линейный полиэфир, обладающий гидрофобными свойствами, высокой кристалличностью и способный сохранять механические и физико-химические свойства при долговременном использовании [1]. В качестве неорганического наполнителя чаще всего выступает гидроксиапатит (ГА) – главный неорганический компонент костей. Помимо этого, ГА можно использовать в реакциях полимеризации, где благодаря своей структуре (наличию гидроксильных групп) он играет роль сокатализатора. Свойства композитных материалов определяют область их использования и во многом зависят от способа получения таких материалов. Одним из перспективных способов получения является *in situ* метод, когда композитный материал образуется непосредственно в реакционной смеси во время протекания реакции. Исключением не являются и композитные материалы на основе ПКЛ и ГА. Как показывают предыдущие исследования, такие материалы превосходят по свойствам материалы, полученные механическим смешением компонентов, так как имеют более однородный состав и высокие прочностные характеристики [2]. Однако при синтезе композиционных материалов большая часть ГА не связывается с ПКЛ, поэтому

открытым остается вопрос об усилении химической связанности ГА и полимерной матрицы. Данную проблему можно решить, прибегнув к модификации функциональных групп поверхности ГА.

Цель исследования – модификация ГА и получение композиционного материала на его основе с ПКЛ методом *in situ* полимеризации.

Материалы и методы. ГА получали жидкофазным способом по методике, описанной в [3]. Для модификации поверхности ГА использовали лимонную кислоту. Реакцию проводили в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 24 часов. По окончании синтеза ГА промывали изопропиловым спиртом и фильтровали на бумажном фильтре. Полученный осадок сушили при температуре 80 °С. Для получения катализатора полимеризации модифицированный ГА обрабатывали хлоридом олова в среде ДМФА при температуре 150 °С в течение 24 часов. Полученный осадок фильтровали и сушили при 80 °С. Композиционный материал ПКЛ/модифицированный ГА получали методом *in situ* в ампуле в бане ротационного испарителя при постоянном перемешивании. Для этого в ампулу помещали 5 г ϵ -капролактона и добавляли 10 масс. % катализатора на основе модифицированного ГА. Синтез вели при температуре 160 °С в течение 5 часов. По окончании синтеза образец отливали в виде пленки.

Фазовый состав и структурные параметры немодифицированного ГА исследовали на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Исследование химического и функционального состава ГА, модифицированного лимонной кислотой, проводилось с помощью ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000 – 500 cm^{-1} на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630.

Молекулярно-массовые характеристики композиционного материала ПКЛ/модифицированный ГА анализировали с помощью метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ).

Результаты. Дифрактограмма немодифицированного ГА представлена на рисунке 1.

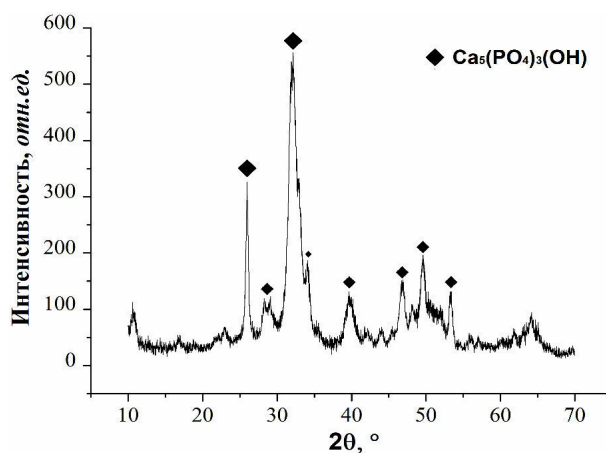


Рис. 1. Дифрактограмма немодифицированного ГА

По дифрактограмме ГА можно сравнить экспериментальные данные с эталонными значениями. Наиболее сильный рефлекс наблюдается при угле $2\theta = 31,9^\circ$. На дифрактограмме (рис. 1) присутствуют все характерные для ГА рефлексы: 25.8, 39.8, 46.7 и 49.5°.

ИК-спектр ГА, модифицированного лимонной кислотой, представлен на рисунке 2. В спектре присутствуют характеристические полосы ГА в области 562-603 и 962-1028 см^{-1} , относящиеся к деформационным и валентным колебаниям PO_4^{3-} групп. В области 1617-1750 см^{-1} присутствуют малоинтенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям карбонильных групп лимонной кислоты (рис. 2).

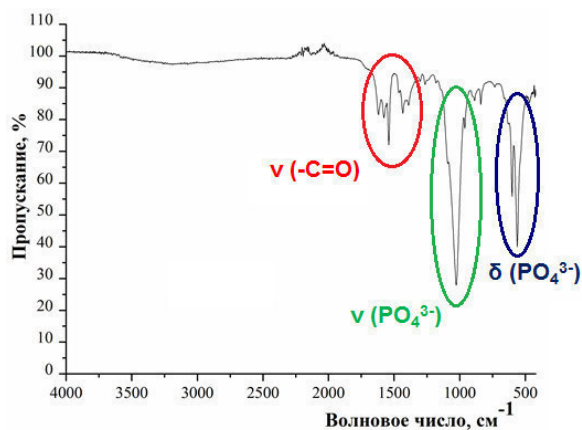


Рис. 2. ИК-спектр ГА, модифицированного лимонной кислотой

Методом ГПХ определили значения среднемассовой (\overline{M}_w) и среднечисловой (\overline{M}_n) молекулярных масс (ММ, г/моль) и степени полидисперсности (D) композиционного материала на основе ПКЛ и модифицированного ГА. Были получены следующие результаты: $\overline{M}_w = 1700$, $\overline{M}_n = 1000$, $D = 1,7$. Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что катализатор на основе модифицированного ГА с добавлением хлорида олова (SnCl_2) в малой степени способствует протеканию *in situ* полимеризации, что может быть связано с особенностями природы его поверхности.

Заключение. Получен ГА, поверхность которого модифицирована лимонной кислотой. В ИК-спектре модифицированного ГА присутствуют все характеристические полосы, относящиеся к немодифицированному ГА, а также малоинтенсивная полоса карбонильной группы лимонной кислоты. Получен композиционный материал на основе ПКЛ и модифицированного ГА и изучены его молекулярно-массовые характеристики.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Woodruff M. A., Hutmacher D. W. The return of a forgotten polymer–Polycaprolactone in the 21st century // Prog. Polym. Sci. –2010 – Vol. 35 – P. 1217.
2. Karaseva S., Botvin V., Filimoshkin A. Synthesis of poly- ϵ - caprolactone/hydroxyapatite composite materials by in situ and mechanical mixing methods and investigation of their physic-chemical properties // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering – 2019 – Vol. 012007. – P. 1–6.
3. Yi W.-J. Poly(L-lactide)/cyclodextrin/citrate networks modified hydroxyapatite and its role as filler in the promotion to the properties of poly(Llactide) biomaterials // Polymer, 2018. – Vol. 145. – P. 1–10.

УДК 621.387.143: 621.039.54

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ
ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. ИМИТИРУЮЩИХ ДИСПЕРСИОННОЕ REMIX-ТОПЛИВО**

А.А. Каренгин, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

**PLASMACHEMICAL SYNTHESIS AND STUDY OF NANOSIZED COMPLEX OXIDE
COMPOSITIONS FOR DISPERSION REMIX-FUEL**

A.A. Karengin, A.G. Karengin, I.Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: associate professor, PhD. A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

***Abstract.** This paper presents the results of experimental studies of the process of plasmachemical synthesis of fuel oxide compositions for dispersion REMIX-fuel. The precursors were modeling water-organic nitrate solutions having a lower calorific value of at least 8.4 MJ/kg and including an organic component (acetone) and mixed water nitrate solutions of a matrix metal (magnesium, yttrium, etc.), as well as neodymium and samarium, having similar physical-chemical properties with fissile metals (uranium, plutonium). There were determined the compositions and modes of processing modeling solutions that provide plasmachemical synthesis of nanosized complex oxide compositions in the air-plasma.*

Введение. Значительную часть ядерной энергетики в XXI веке еще будут составлять АЭС с реакторами на тепловых нейтронах, использующих керамическое ядерное топливо (ЯТ) в виде диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, у которого наряду с несомненными достоинствами есть и существенные недостатки: низкая теплопроводность, которая ограничивает удельную мощность реактора по температуре плавления; хрупкость и склонность к растрескиванию; короткий цикл использования; большие расходы на утилизацию ОЯТ; ограниченный ресурс изотопа уран-235 [1].

Одним из приоритетных направлений дальнейшего развития ядерной энергетики в России является использование REMIX-топлива в виде сложных оксидных композиций (СОК), получаемых из неразделенной смеси водных нитратных растворов урана и плутония (ВНР), образующейся при переработке ОЯТ, с добавлением урана, обогащенного по изотопу уран-235.

Это позволит повторно использовать уран в виде изотопа уран-238 и «невыгоревшего» изотопа уран-235, а также наработанный плутоний, что в будущем снизит потребление природного урана в ядерной энергетике. Однако у этого ЯТ остается существенный недостаток – низкая теплопроводность.

Перспективным является использование дисперсионного REMIX-топлива в виде СОК, в которых включения из оксидов делящихся металлов (уран, плутоний) равномерно распределены в оксидной матрице, имеющей высокую теплопроводность и низкое поперечное сечение поглощения нейтронов [1].

Общими недостатками применяемых технологий получения СОК (раздельное получение и механическое смешение, золь-гель процесс и др.) являются: многостадийность; необходимость использования большого количества химических реагентов неравномерное распределение фаз, дополнительное водородное восстановление, высокие энерго- и трудозатраты [1].

Перспективным является применение плазмы для плазмохимического синтеза СОК из диспергированных растворов ВНР, которое обеспечивает: одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение фаз. Однако плазменная переработка только растворов ВНР требует значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и не позволяет получать в одну стадию СОК требуемого фазового состава без дополнительного водородного восстановления [2]. К преимуществам плазмохимического синтеза СОК из диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих растворы ВНР, органический компонент (спирты, кетоны) и имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг, следует отнести: одностадийность, высокую скорость, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение и требуемый состав фаз без дополнительного водородного восстановления, низкие энерго- и трудозатраты [3].

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза СОК в воздушно-плазменном потоке проводились на плазменном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» (рабочая частота 13,56 МГц, колебательная мощность 60 кВт) из растворов ВОНР, включающих органический компонент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы металлов матрицы (магний, итрий), а также неодим (вместо урана) и самарий (вместо плутония), имеющих близкие физико-химические свойства с делящимися металлами.

В результате проведенных исследований были определены следующие оптимальные режимы совместной работы высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01 (рабочая частота – 13,56 МГц, колебательная мощность до 60 кВт), высокочастотного факельного плазмотрона (ВЧФ-плазмотрона) и плазмохимического реактора в составе плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01»: генератор ВЧГ8-60/13-01 ($U_a=5,6$ кВ, $I_a=3,5$ А, $I_c=1,2$ А); ВЧФ-плазмотрон ($P_{ср}=15,0$ кВт); плазмохимический реактор ($S_{имп}=1320$ см², $Q_{возд}=0,95$ кг/с).

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез СОК при температуре $T_p = (1100 \pm 50)$ °С. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора полученные СОК поступали в узел «мокрой» очистки (УМО), где происходило их резкое охлаждение («закалка») с получением водных суспензий, которые отстаивали, полученные осадки отделяли, фильтровали и прокаливали в течение 30 минут при температуре 150 °С.

Анализ СОК. Для исследования свойств полученных СОК проводились лазерная дифракция водных суспензий, СЭМ, БЭТ-анализ и рентгенофазовый анализ порошков СОК.

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) в составе СОК «оксид неодима-оксид самария-оксид магния» от нуля до 50 %, полученных при частоте вращения ротора диспергатора $f_d = 35$ Гц, расходе оборотной воды на «закалку» СОК $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = \text{оксид неодима}/(\text{оксид неодима} + \text{оксид самария}) = 0,1$, приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии (D_{50}) после УМО с 13,5

мкм до 4,3 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК ($S_{уд}$) увеличивается с 10,4 м²/г до 21,0 м²/г, а размер кристаллитов ($D_{кр}$) в них снижается с 79 нм до 38 нм. Увеличение массовой доли MgO от нуля до 50 % в составе СОК (при $f_d = 35$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с и $\alpha=0,2$) также приводит к снижению размера частиц СОК в водных суспензиях с 12,9 мкм до 5,3 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 10,0 м²/г до 12,6 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 79 нм до 59 нм. Увеличение массовой доли MgO от нуля до 50 % в составе СОК (при $f_d = 35$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с и $\alpha=0,3$) также приводит к снижению размера образующихся частиц СОК в водных суспензиях с 8,6 мкм до 4,5 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 15,4 м²/г до 17,9 м²/г. Это позволяет утверждать, что полученные порошки СОК также состоят из наноразмерных кристаллитов.

При повышении частоты f_d с 35 Гц до 50 Гц увеличение массовой доли матрицы (MgO) в составе СОК «оксид неодима-оксид самария-оксид магния» от 10 % до 30 % приводит к снижению размера образующихся частиц СОК в водных суспензиях после УМО с 9,4 мкм до 5,9 мкм (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,1$), с 9,1 мкм до 5,9 мкм (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с и $\alpha = 0,2$) и с 6,4 мкм до 4,7 мкм (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,3$). Это позволяет утверждать, что полученные порошки СОК также состоят из наноразмерных кристаллитов.

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (Y_2O_3) в составе СОК «оксид неодима-оксид самария-оксид иттрия» от 10 % до 30 % (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,1$) приводит к снижению размера частиц СОК в водных суспензиях после УМО с 12,1 мкм до 11,2 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 5,5 м²/г до 7,8 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 147 нм до 115 нм. Увеличение массовой доли матрицы (Y_2O_3) с 10 % до 30 % в составе СОК (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha=0,3$) также приводит к снижению размера частиц СОК в водных суспензиях после УМО с 13,6 мкм до 10,2 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 6,9 м²/г до 8,6 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 118 нм до 93 нм. Это позволяет утверждать, что полученные порошки СОК также состоят из наноразмерных кристаллитов.

Таким образом, определены составы растворов ВОНР и режимы их плазменной переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных сложных оксидных композиций «оксид неодима-оксид самария-оксид магния» и «оксид неодима-оксид самария-оксид иттрия», имитирующих дисперсионное REMIX-топливо.

Заключение. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных СОК для дисперсионного REMIX-топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
2. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 759 с.
3. I.Yu. Novoselov, A.G. Karegin, R.G. Babaev. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 1938. – P. 1–5.

УДК 67.017

**МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ12, УПРОЧНЁННОГО
НАНОЧАСТИЦАМИ AlN**Н.И. Кахидзе, В.Д. Валихов, М.А. Селиховкин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А. Б. Ворожцов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kakhidze.n@yandex.ru**MECHANICAL CHARACTERISTICS OF MAGNESIUM ALLOY MAG4 HARDENED WITH AlN
NANOPARTICLES**N.I. Kakhidze, V.D. Valikhov, M.A. Selikhovkin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kakhidze.n@yandex.ru

Abstract. *This work describes the preparation of a magnesium alloy reinforced with aluminum nitride nanoparticles. The effect of different concentrations of AlN nanoparticles on the deformation behavior during tension of a magnesium alloy of the MAG4 grade at a strain rate of 0.001 s^{-1} is investigated.*

Введение. Актуальное направление транспортостроения — снижение общего веса конструкций, что обеспечивает повышение энергоэффективности. Сплавы на основе магния обладают малой плотностью и высокими показателями удельной прочности, что делает магниевые сплавы перспективным конструкционным материалом [1]. При этом, для расширения сфер применения магниевых сплавов необходимо решить ряд задач, одна из которых — повышение их механических свойств. В металлургии активно развивается направление дисперсного упрочнения лёгких сплавов высокомодульными частицами, что приводит к повышению механических свойств получаемых сплавов [2]. По механизму Орована [3] упрочняющие частицы становятся преградами движению дислокаций в материале; данный эффект тем выше, чем мельче упрочняющие частицы и равномернее их распределение по объёму сплава. Цель работы: исследование влияния различных концентраций наночастиц нитрида алюминия (AlN) на механические характеристики магниевого сплава МЛ12.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала был использован промышленный магниевый сплав МЛ12 (Mg (93.58–95.4 %), Zn (4–5 %), Zr (0.6–1.1 %) и др.), в качестве упрочняющих частиц — наночастицы AlN, являющиеся перспективным модификатором структуры и потенциальной армирующей фазой магниевых сплавов за счёт высоких параметров твёрдости, теплопроводности и низкого значения коэффициента теплового линейного расширения [4]. Для решения проблем агломерации и флотации наночастиц в расплаве были изготовлены лигатуры следующим образом. Деагломерированная смесь [5] наночастиц AlN и микроразмерного порошка магния марки МПФ-4 в соотношении 5:95 мас. % помещалась в магниевую трубку и подвергалась ударно-волновому компактированию [6] в лигатуры.

Сплавы для исследований были получены методом литья в стальной кокиль при температуре 710 °С. Лигатуры с наночастицами AlN вводились в расплав в зону воздействия механического смесителя; при разливке расплава в кокиль, установленный на вибрационном столе, что в свою очередь способствует дегазации расплава. Для определения зависимости механических характеристик магниевого сплава МЛ12 от концентрации наночастиц AlN были получены партии сплавов, содержащие 0/0.1/0.3/0.5/1 мас. % AlN. Перед проведением экспериментальных исследований проводился отжиг полученных сплавов при температуре 300 °С в течении одного часа для гомогенизации структуры и снятия литейных напряжений.

Образцы для растяжения были получены методом электроэрозионной резки, что исключало влияние локального перегрева в результате исследования. Испытания на одноосное растяжение стандартных плоских образцов производили на испытательной сервогидравлической машине Instron 40/50-20 при скорости деформации 0.001 с⁻¹.

Результаты. Деформационные кривые, полученные в результате испытаний на растяжения исследуемых сплавов, представлены на рисунке 1.

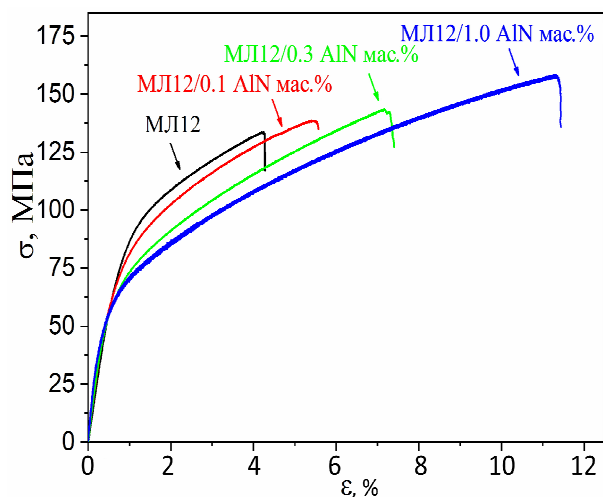


Рис. 1. Диаграммы нагружения исследуемых сплавов МЛ12 + 0/0.1/0.3/1 мас. % AlN

Механические характеристики исследуемых сплавов, полученные при анализе диаграмм растяжения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Механические характеристики исследуемых сплавов МЛ12 + 0/0.1/0.3/0.5/1 мас. % AlN

Кон-ция AlN, мас. %	σ _{0.2} , МПа	σ _B , МПа	ε, %
0	79 ± 8	134 ± 12	4.2 ± 1.07
0.1	70 ± 7	138 ± 13	5.6 ± 0.97
0.3	58 ± 6	143 ± 13	7.3 ± 0.80
0.5	68 ± 8	139 ± 10	5.1 ± 1.23
1	57 ± 6	158 ± 14	11.4 ± 1.50

Обнаружено, что у исходного сплава МЛ12 (без частиц) механические свойства представлены следующими значениями: предел текучести 79 МПа, предел прочности 134 МПа и максимальная

деформация до разрушения 4.2 %. При введении 0.1 и 0.3 мас. % AlN значения предела текучести составили 70 и 58 МПа, предела прочности 138 и 143 МПа и максимальных деформаций до разрушения 5.6 и 7.3 % соответственно. При введении 0.5 и 1 мас. % AlN значения предела текучести составили 68 и 57 МПа, предела прочности 139 и 158 МПа и максимальных деформаций до разрушения 5.1 и 11.4 % соответственно.

Заключение. В результате проведенных исследований по растяжению исследуемых магниевых сплавов МЛ12, содержащих 0/0.1/0.3/0.5/1 мас. % AlN была выявлена зависимость изменения механических свойств от концентрации частиц нитрида алюминия: значения условного предела текучести с увеличением концентрации частиц уменьшаются, значения предела прочности и максимальных деформаций до разрушения увеличиваются.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 0721-2020-0028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katsarou L., Mounib M., Lefebvre W., Vorozhtsov S., Pavese M., Badini C., Molina-Aldareguia J.M., Cepeda Jimenez C., Pérez Prado M. T., Dieringa H. Microstructure, mechanical properties and creep of magnesium alloy Elektron21 reinforced with AlN nanoparticles by ultrasound-assisted stirring // *Mat. Sci. Eng. A*. – 2016. . – V. 659. – P. 84–92.
2. Vorozhtsov S., Minkov L., Dammer V., Khrustalyov A., Zhukov I., Promakhov V., Vorozhtsov A., Khmeleva M. Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment // *JOM*. – 2017. – V. 69., № 12. – P. 2653–2657.
3. Zhang, Z., Chen, D. L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites // *Mat. Sci. Eng. A*. – 2008. – 585 p.
4. Wahab M.N., Daud A.R., Ghazali M.J., *Mech Int. J. Preparation and charaction of stir cast-aluminum nitride reinforced aluminum metal matrix comp* // *IJMME*. – Switzerland : Springer, 2009. – № 4. – P. 115–117.
5. Хрусталев А. П. Исследование физико-механических свойств дисперсно-упрочненных композитов на основе алюминия и магния: автореф. Дисс.... канд. физ.-мат. наук – Томск, 2019. URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000660083>
6. Кахидзе Н. И., Хрусталёв А. П., Жуков И. А., Ворожцов А. Б. Исследование структуры, физико-механических свойств и характера разрушений при статическом и малоцикловом нагружении технически чистого алюминия, модифицированного наночастицами Al₂O₃ // *Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики: материалы IX Всероссийской конференции, 18–20 ноября 2019, Томск.* – Томск : Красное знамя, 2020. – С. 139–142.

УДК 54-44; 546.562-31; 544.478; 544.478.01; 544.478.1

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ
СО ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

А.А. Качайлов, Д.С. Мартюшева

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.И. Галанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: galanov@xf.tsu.ru

**EFFECT OF THE AMOUNT OF COMPLEXING AGENT ON THE CATALYTIC PROPERTIES
OF COPPER-ZINC-ALUMINUM CATALYSTS OF CO STEAM CONVERSION OBTAINED
BY THE MECHANOCHEMICAL METHOD**

A.A. Kachailov, D.S. Martyusheva

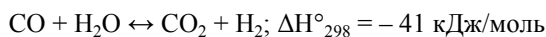
Scientific Supervisor: associate professor., candidate of chemical sciences S.I. Galanov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Abstract. *The influence of the amount of complexing agent-oxalic acid added during the mechanochemical synthesis of a catalyst based on copper, zinc and boehmite oxide on the textural and catalytic properties of Cu-Zn-Al catalysts is studied.*

Введение. Реакция паровой конверсии монооксида углерода (WGS) – экзотермическая, равновесная



Является одним из базовых процессов получения водорода в: водородной энергетике, нефтехимической и азотной промышленности. В промышленности процесс паровой конверсии CO проводят при давлении 20 – 45 атм:

1) В среднетемпературной области (623 – 723 К) обеспечивается остаточное содержание CO 3,0-2,5% (исходя из равновесия реакции). Используются оксидные Fe-Cr-Cu катализаторы.

2) В низкотемпературной области (453 – 523 К) обеспечивается остаточное содержание CO 0,3-0,6%. Используют оксидные Cu-Zn-Al или Cu-Zn-Al-Cr катализаторы.

Для низкотемпературных катализаторов конверсии CO, активным компонентом является металлическая медь (перед использованием катализатор восстанавливают водородом для перевода CuO в Cu), распределенная в матрице дисперсного ZnO (оксид цинка, способствует диспергированию Cu, и предохраняет медь от спекания в условиях реакции), оксиды алюминия и хрома являются структурными промоторами стабилизирующими систему ZnO + Cu в условиях реакции. В промышленности Cu-Zn-Al или Cu-Zn-Al-Cr получают соосаждением карбонатами из солей металлов (SHIFTMAX-300 «CLARIANT CORPORATION», XTAC LK-821-2 «HALDOR TOPSOE A/S»), или разложением аммиачно-карбонатных комплексов меди и цинка (НТК-АКН ОАО «НИАП») или мокрым смешением (НТК-4, К-СО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"). Все перечисленные способы многостадийные, длительные по времени и

сопровождаются эмиссией загрязняющих веществ (газовые сбросы, сточные воды). В этом плане механохимический синтез Cu-Zn-Al катализаторов выглядит предпочтительнее своей экспертностью и отсутствием эмиссии загрязняющих веществ.

Целью исследования было изучить влияние количества комплексообразователя – щавелевой кислоты добавляемой в процессе механохимического синтеза к оксидам меди, цинка и бемита на текстурные и каталитические свойства Cu-Zn-Al катализаторов.

Экспериментальная часть. Образцы катализаторов на основе оксидов меди, цинка и алюминия получали методом механохимической активации оксидов, в качестве комплексообразователя использовалась щавелевая кислота, количество которой варьировалось моль ($H_2C_2O_4$)/ моль ($CuO+ZnO$) от 1/5 до 1/1. Механохимическая активация проводилась с использованием мельницы планетарной АГО-2 (лабораторная шаровая). После механохимической активации, катализаторы прокаливались при температуре 300°C в течение трех часов. Затем катализаторы восстанавливались в реакторе до рабочего состояния. Каталитические исследования проводили в U-образном реакторе. Для подачи реакционных газов использовался формирователь газовых потоков (ФГП) производства «Хроматэк Аналитик» точность подачи газов $\pm 0,1$ мл/мин. Подача воды осуществлялась ВЖЭХ насосом серии II «НПО Аквилон». Испытания активности катализаторов в реакции конверсии CO проводили в соответствии с методикой ГУ У 6-04687873.047-2000, при $T=180$ °C, объемная скорость парогазовой смеси 5000 ч⁻¹, соотношение водяной пар : сухой газ = 0,7:1, в сухом газе содержание CO в смеси с азотом 10,0 % об. Для определения коэффициента термической устойчивости (КТУ) катализатора осуществляли перегрев катализатора при $T=350$ °C в течении 1,0 часа в смеси: соотношение пар : газ = 0,7:1, содержание CO в смеси с азотом 10,0 % об., после чего определяли повторно каталитическую активность при $T=180$ °C. Анализ исходных газов и продуктов реакции – хроматографический, хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.1» (Россия) с двумя детекторами ДТП и детектором ПИД [1]. Определение поверхности металлической меди после восстановления катализатора проводилось путем титрования N_2O по методике [2]. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 CuK_{α} - излучение ($\lambda=1.5418$ Å). Удельная поверхность образцов по методу БЭТ определяли на сорбционной установке TriStar II (3020) (Micromeritics, США).

Результаты. Конечный состав катализаторов в расчете на оксиды был постоянен для всех случаев синтеза: CuO – 50%, ZnO -30 %, Al_2O_3 – 20%.

Согласно таблице 1, увеличение содержания щавелевой кислоты в условия механохимического синтеза приводит к значительному увеличению удельной поверхности образцов от 8 до 106 м²/г, в ~ 13 раз, но поверхность металлической меди увеличивается в ~ 6 раз по сравнению с базовым образцом с 2 до 12 м²/г.

Таблица 1

Текстурные характеристики Cu-Zn-Al –катализаторов конверсии CO водяным паром

№	Образец	Соотношение (моль) $H_2C_2O_4/CuO+ZnO$	Удельная поверхность, м ² /г	Размер пор, нм	Объем пор см ³ /г	Поверхнос ть меди, м ² /г
1	ШМ-4	0/1	8	14,6	0,03	2
2	ШМ-7.1	1/5	48	9,1	0,13	6
3	ШМ-7.2	1/2,25	53	12,8	0,22	6
4	ШМ-7.3	1/1,67	69	13,3	0,30	9
5	ШМ-7.4	1/1,25	82	12,7	0,35	11
6	ШМ-7.5	1/1	106	8,8	0,33	12

Увеличение удельной поверхности каталитических систем, а особенно поверхности активного компонента металлической меди приводит к значительному росту конверсии СО (таблица 2), для образца № 6, она приближается к равновесной при температуре реакции 180 °С.

Таблица 2

Величина поверхности металлической меди в восстановленных катализаторе, производительности и константы скорости прямой реакции в конверсии СО водяным паром

№	Образец	Поверхность меди, м ² /г	Конверсия СО, %	Производительность по СО, см ³ /г·с	Константа скорости прямой реакции, К ₋ , с ⁻¹
1	ШМ-4	2	61,58	1,01	2,31
2	ШМ-7.1	6	82,61	1,81	3,37
3	ШМ-7.2	6	83,93	1,97	3,96
4	ШМ-7.3	9	89,14	2,71	4,72
5	ШМ-7.4	11	89,60	3,07	5,16
6	ШМ-7.5	12	92,61	3,10	5,97

Что позволяет в 3 раза увеличить производительность по монооксиду углероду с грамма катализатора. Кажущая константа прямой реакции конверсии СО в водяным паром так – же увеличивается с увеличением поверхности металлической меди (активного компонента).

Заключение. Таким образом, показано, что введение комплексообразователя щавелевой кислоты в реакционную массу оксидов при механохимическом синтезе, позволяет значительно увеличить поверхность образцов катализаторов при соответствующем увеличении поверхности активного компонента, что позволяет многократно увеличить активность и производительность полученных катализаторов в реакции паровой конверсии СО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galanov S.I., Sidorova O.I. Effect of a Precursor on the Phase Composition and Particle Size of the Active Component of Ni–ZrO₂ Catalytic Systems for the Oxidation of Methane into Syngas // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 88, № 10. – P. 1629-1636.
2. Jensen J.R., Johannessen T., Livbjerg H. An improved N₂O-method for measuring Cu-dispersion // Applied Catalysis A: General – 2004. – V.266, I. 1 – P. 117-122.

УДК 547.863.1

**СИНТЕЗ ПЕРВЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
11H-ИНДЕНО[1,2-*b*]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА**А. Р. Коврижина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А. И. Хлебников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, 634050
E-mail: anaskowry@gmail.com

**SYNTHESIS OF THE FIRST POLYFLUORINATED DERIVATIVES
OF 11H-INDENO[1,2-*b*]QUINOXALIN-11-ONE**A. R. Kovrizhina

Scientific Supervisor: Prof., D. Sci. A. I. Khlebnikov
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin Ave., 634050
E-mail: anaskowry@gmail.com

Abstract. The title compounds were synthesized for the first time. The parent 6,7,8,9-tetrafluoro-11H-indeno[1,2-*b*]quinoxalin-11-one (**1**) was prepared by condensation of 3,4,5,6-tetrafluorobenzene-1,2-diamine with ninhydrin. Its further modification consisted in oximation of keto group by various hydroxylamine hydrochlorides. All synthesized compounds were characterized by elemental analysis, multinuclear (^1H , ^{13}C and ^{19}F) NMR, high-resolution MS, UV-Vis and FL techniques, and two compounds by single-crystal XRD.

Введение. Хиноксалин и его производные перспективны для создания новых биологически активных веществ. Уже известные представители обладают широким спектром фармакологической активности, например, анти-ВИЧ [1], противовоспалительной, противоопухолевой [2]. Особый интерес вызывают производные 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. В частности, нами показано, что оксим 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она ингибирует c-Jun N-терминальную киназу (JNK), которая в свою очередь играет важную роль в патогенезе таких заболеваний, как диабет, атеросклероз, инсульт, ишемическая болезнь сердца, болезни Альцгеймера и Паркинсона [3]. Замена атомов Н органических соединений атомами F часто оказывает положительное влияние на фармакологические свойства, и в настоящее время четверть лекарств на глобальном рынке содержит фтор [4]. В связи с этим, целью нашего исследования – получение неизвестных ранее фторированных производных 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она в качестве перспективных биологически активных соединений.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР (NMR) зарегистрированы на спектрометрах Bruker AV-300 и Bruker AV-400. Масс-спектры (MS) высокого разрешения получены с помощью масс-спектрометра DFS Thermo Electron Corporation. Электронные спектры поглощения (UV-Vis) и испускания (FL) измерены на спектрофотометрах Varian Cary 5000 и Varian Cary Eclipse, соответственно. Элементный анализ на С, Н, N и F выполнен на приборе Carlo Erba Model 1106. Рентгеноструктурный анализ (XRD) проведен с использованием монокристалльного дифрактометра Bruker Каппа Apex CCD.

Все инструментальные исследования выполнены в Химическом Сервисном Центре коллективного пользования НИОХ СО РАН.

Синтез 6,7,8,9-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (1). Смесь 3,4,5,6-тетрафторбензол-1,2-диамина (0,786 г, 4,4 ммоль) и нингидрина (0,776 г, 4,4 ммоль) кипятили в тетрагидрофуране (50 мл) в течение 5 ч. Реакционную смесь упарили под вакуумом досуха. Полученный красный осадок кристаллизовали из хлороформа. Затем маточный раствор упарили под вакуумом досуха, осадок кристаллизовали из ацетона. Маточный раствор в ацетоне упарили досуха и очищали на хроматографической колонке (SiO₂, CHCl₃). Выход 69%. Т_{пл.} 246-247 °С.

Общая методика оксимирования 6,7,8,9-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (1). Соединения 2-4. Соединение 1 (0,3 ммоль) растворяли в этаноле (5 мл), затем добавляли *O*-*R*-гидроксиламин гидрохлорид (0,5 ммоль) и кипятили смесь в течение 2 часов. Реакционную массу высаживали в воду, фильтровали и промывали водой. Осадок перекристаллизовывали из этанола. Соединения 2-4 получены в виде светло-желтых кристаллических порошков.

6,7,8,9-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он оксим (2). Выход 32%. Т_{пл.} 260-262 °С

6,7,8,9-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он *O*-метил оксим (3). Выход 77%. Т_{пл.} 239-241 °С.

6,7,8,9-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он *O*-((перфторфенил)метил) оксим (4). Выход 75%. Т_{пл.} 200 °С.

Результаты. Синтезирован неизвестный ранее 6,7,8,9-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он – ключевой субстрат для дальнейшего получения его производных посредством реакций по кето-группе. В частности, взаимодействием 1 с гидрохлоридами гидроксиламина получены новые соединения 2-4 (схема 1). Реакции, контролируемые тонкослойной хроматографией (элюент гексан : этилацетат; 2:1), завершались в течение 2 ч без образования побочных продуктов. Строение соединений 1 и 3 подтверждено рентгеноструктурным анализом (РСА; рисунок 1).

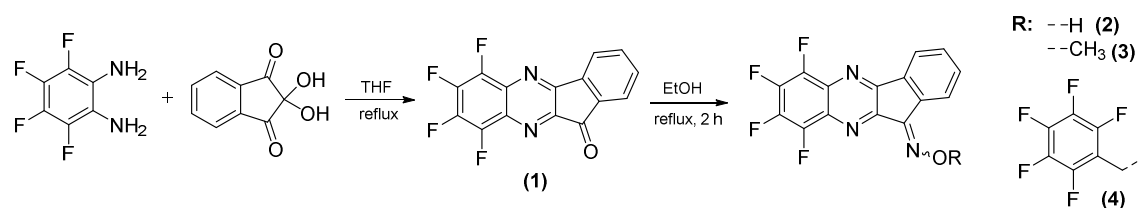


Схема 1. Синтез 3,4,5,6-тетрафтор-11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она 1 и его производных 2-4



Рис. 1. Строение соединений 1(слева) и 3(справа) по данным РСА. Цветовой код: С – серый, Н – светло-серый, N – голубой, O – красный, F – зеленый

По данным спектроскопии ЯМР, оксимы **2-4** существуют в растворе в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров относительно связи C=N. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов ЯМР ^1H изомеров изменяется от 1:5 до 1:8 в растворе CDCl_3 для оксимов **3** и **4**, и в растворе DMSO-d_6 для оксима **2**. Все сигналы *Z*- и *E*-изомеров несущественно отличаются друг от друга (до 0.14 м.д.). У *E*-изомеров оксима **2** сигнал азометинового атома Н находится в слабом поле ($\delta^1\text{H} = 13.70$ м.д.). В спектрах *E*-изомеров оксимов **3** и **4** этот сигнал сдвинут в слабое поле ($\delta^1\text{H} = 4.46$ и 5.76 м.д., соответственно) по сравнению с соответствующими *Z*-изомерами ($\delta^1\text{H} = 13.56, 4.4, 5.67$ м.д.), что типично [5]. По данным квантово-химических расчетов методами DFT в приближении B3LYP/6-31+G(d,p) с учетом влияния растворителя (хлороформ, ДМСО) в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) *E*-конфигурация оксимов термодинамически более выгодна.

Заключение. Синтезированы и охарактеризованы неизвестные ранее полифторированные производные 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она, представляющие интерес для дальнейшего исследования их биологической активности.

Автор и ее научный руководитель благодарны сотрудникам НИОХ СО РАН: к.х.н. А. Г. Макарову за участие в предварительных экспериментах по синтезу соединения **1**, д.х.н. И. Ю. Багрянской за РСА соединений **1** и **3**, и д.х.н. А. В. Зибареву за обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selvam P.; Lakra D. R.; Pannecouque C.; De Clercq E.; Synthesis, anti-viral and cytotoxicity studies of novel N-substituted indophenazine derivatives // Indian J. Pharm. Sci. – 2012. – V. 74. – P. 22–25.
2. Raza M.G.; Rokiah H.; Mehdi S.H.; O.S.; Pereira S.S., P.; Amir R.J.; Omidreza F.; Fumio K.; Kit-Lam C.; Vikneswaran M. Synthesis of ninhydrin derivatives and their anticancer, antimicrobial and cholinesterase enzymes inhibitory activities // Letters in Drug Design & Discovery. – 2012. – № 9. – P. 767–774.
3. Schepetkin I.A.; Khlebnikov A.I.; Potapov A.S.; Kovrizhina A.R.; Matveevskaya V.V.; Belyanin M.L.; Kirpotina L.N. Synthesis, biological evaluation, and molecular modeling of 11*H*-индено[1, 2-*b*]хиноксалин-11-он-1-о-derivatives and tryptanthrin-6-oxime as c-Jun N-terminal kinase inhibitors // Eur. J. Med. Chem. – 2019. – № 161. – P. 179–191.
4. Zhou Y.; Wang J.; Gu Z.; Wang S.; Acena J.L.; Soloshonok V.A.; Izawa K.; Liu H. Next generation of fluorine-containing pharmaceuticals, compounds currently in phase II–III clinical trials of major pharmaceutical companies: New structural trends and therapeutic areas // Chem. Rev. – 2016. – V. 116. – P. 422–518.
5. Karabatsos G.J.; Taller R.A. Structural studies by nuclear magnetic resonance—XV: Conformations and configurations of oximes // Tetrahedron. – 1968. – №24. – P. 3347–3360.

УДК 665.642:547:544.77

**ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ
В ПРОЦЕССЕ СТУПЕНЧАТОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ**

Д.С. Корнеев, Д.Е. Двоеглазова, Г.И. Маразакова

Югорский государственный университет,
Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16, 628012

E-mail: korneevds90@mail.ru

**CHANGES IN THE MOLECULAR AND SUPRAMOLECULAR STRUCTURE
OF ASPHALTENES DURING THE STEP LOW-TEMPERATURE THERMOLYSIS**

D.S. Korneev, D.E. Dvoeglazova, G.I. Marazakova

Ugra State University, Russia, Khanty-Mansiysk, Chekhov str., 16, 628012

E-mail: korneevds90@mail.ru

***Abstract.** As a result of the studies carried out, it was found that stepwise thermolysis leads to an increase in the average molecular mass of asphaltenes by 1.3-1.6 times. In the course of thermolysis, the aromaticity factor of asphaltenes increases, the content of naphthenic and paraffinic structures decreases with an increase in the size of aggregates.*

Введение. Увеличение темпов роста добычи и переработки тяжелых высоковязких нефтей сопровождается возникновением ряда технических, экологических и экономических проблем, обусловленных высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в сырье такого типа [1]. Поведение асфальтенов – наиболее сложных высокомолекулярных гетероатомных соединений, склонных к образованию надмолекулярных структур [2], требует особого внимания, как при добыче, так и переработке тяжелого углеводородного сырья. В частности, базовый процесс первичной переработки нефти – ректификация – фактически неприменим для тяжелой высоковязкой нефти в связи со значительным новообразованием САВ и снижением выхода легкокипящих фракций [3, 4]. Это связано с довольно высокой реакционной способностью смол и асфальтенов при температурах 100-300 °С, которые способны как разрушаться, так и участвовать в образовании высокомолекулярных соединений [5, 6]. Таким образом, изучение химических превращений САВ, в первую очередь молекул и агрегатов асфальтенов, в низкотемпературных процессах представляется чрезвычайно актуальной задачей. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование изменений состава, молекулярной и надмолекулярной структуры нефтяных асфальтенов в процессе ступенчатой низкотемпературной деструкции.

Экспериментальная часть. Исследование проводилось на примере трех образцов асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтей Татарстана. Асфальтены выделялись из нефтей по стандартной методике путем осаждения 40-кратным избытком н-гексана.

Ступенчатый термолиз асфальтенов проводился в токе инертного газа при температурах 120, 230, 290 °С, выбранных на основании результатов предварительных исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии [6]. После каждой ступени термолиза асфальтены очищались от образующихся

продуктов и подвергались последующему термическому воздействию. Продолжительность термолитиза при заданных температурах составляла 15, 10 и 3 мин соответственно.

Определение элементного состава асфальтенов проводилось с использованием CHNSO-анализатора Vario el Cube. Средние молекулярные массы (ММ) асфальтенов измерялись криоскопическим методом в нафталине с концентрацией образцов 0,5 % мас. Спектры ЯМР ^1H асфальтенов регистрировались с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-400 (США), растворитель – CDCl_3 внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан, концентрация асфальтенов в CDCl_3 составляла 1 % мас.

Оценка надмолекулярной структуры асфальтенов проводилась методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) с использованием дифрактометра S3 MICRO (HECUS) с точечной коллимацией и медным излучением ($\text{Cu K}\alpha$, 50W). Данные МУРР получены для растворов асфальтенов в толуоле с концентрацией 2,5 % мас.

Результаты. Последовательный ступенчатый термолитиз асфальтенов до 230 °С приводит к увеличению их средней ММ в 1,3-1,6 раза (таблица 1). С увеличением в структуре исходных асфальтенов алкильных фрагментов их ММ возрастает более существенно. Это свидетельствует о том, что ключевую роль в увеличении ММ асфальтенов играют реакции рекомбинации макрорадикалов, активные центры которых локализованы на алифатических заместителях. Основными тенденциями изменения элементного состава асфальтенов в процессе ступенчатого термолитиза является увеличение содержания атомов N на 0,1-0,3 % мас., т. к. они главным образом находятся в структуре стабильных ароматических фрагментов, и значительное снижение доли атомов O, которое для асфальтенов A_2 может достигать практически 3 % мас. Содержание S в процессе термолитиза асфальтенов возрастает и превышает значения, характерные для исходных веществ, на 0,62-0,73 % мас.

Таблица 1

Конверсия асфальтенов и характеристика изменения их молекулярной структуры при термолитизе

Параметр	Номер образца асфальтенов и температура термолитиза, °С											
	A_1				A_2				A_3			
	исх.	120	230	290	исх.	120	230	290	исх.	120	230	290
Конверсия, %	0,0	6,0	37,7	97,2	0,0	13,2	42,6	93,0	0,0	13,4	43,7	99,4
ММ, а.е.м.	2565	2155	3460	-	2040	2840	3270	-	1600	1985	2290	-
Содержание элементов, % мас.												
N	1,76	1,75	2,04	-	1,39	1,31	1,63	-	1,16	1,13	1,24	-
S	5,05	4,97	5,76	-	5,35	5,01	6,08	-	3,00	2,98	3,62	-
O	6,87	5,48	4,65	-	6,02	5,87	3,19	-	4,41	4,22	3,59	-
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.												
f_a	32,8	41,8	48,2	-	26,3	40,1	46,9	-	34,0	38,6	48,4	-
f_n	58,7	52,3	47,9	-	57,5	53,0	48,7	-	59,3	55,2	46,8	-
f_n	8,5	5,9	3,9	-	16,2	6,9	4,4	-	6,7	6,2	4,8	-
Радиус инерции надмолекулярных частиц, нм												
R_G	8,7	10,4	20,2	-	17,1	20,7	20,5	-	6,6	18,1	21,4	-
f_a, f_n, f_n – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно; « - » – не установлено												

Изменение содержания углерода в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов свидетельствует об увеличении их фактора ароматичности и снижении доли нафтеновых и

алифатических структур на каждой ступени термолиза. После термолиза при 230 °С содержание атомов углерода в ароматических (47-48 % отн.), нафтеновых (47-49 % отн.) и парафиновых (4-5 % отн.) фрагментах молекул исследуемых асфальтенов практически одинаковое вне зависимости от состава и структуры исходных асфальтенов.

Значения радиуса инерции агрегатов (R_G), полученные при обработке данных МУРР, характеризуют размеры надмолекулярных частиц. R_G исходных асфальтенов коррелирует с содержанием в них парафиновых фрагментов, тогда как при нагревании образцов до 120 и 230 °С такой тенденции не наблюдается. Вероятно, размер частиц исходных асфальтенов определяется длиной и разветвленностью алкильного обрамления их молекул, которое стабилизирует первичные агрегаты и препятствует их росту. Однако термические превращения асфальтенов способствуют значительному разрушению парафиновых структур, что может приводить к увеличению размеров агрегатов за счет вовлечения в их состав дополнительных молекул посредством π - π -взаимодействий сопряженных ароматических систем. Кроме того, увеличение средней молекулярной массы асфальтенов также оказывает влияние на рост их надмолекулярных структур.

Исследование параметров молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов при 290 °С не представлялось возможным, в связи с недостаточным количеством образцов.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что ступенчатый термолиз до 230 °С приводит к увеличению средней ММ асфальтенов в 1,3-1,6 раза, наряду с увеличением содержания в их структуре ароматического углерода и снижением доли нафтеновых и парафиновых фрагментов. Распределение атомов углерода по структурным фрагментам асфальтеновых молекул после термолиза при 230 °С практически одинаковое вне зависимости от состава и строения исходных асфальтенов. Размеры надмолекулярных частиц асфальтенов возрастают в процессе ступенчатого термолиза за счет деструкции алкильных заместителей, увеличения их фактора ароматичности и средней молекулярной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramirez-Corredores M.M. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. – Cambridge, USA.: Academic Press, 2013. – 776 p.
2. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80., № 11. – С. 1034-1050.
3. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils in the primary distillation process // Petroleum Chemistry. – 2017. – Vol. 57., No. 1. – P. 39-47.
4. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головкин А.К. Изменение состава остаточных фракций и структуры молекул асфальтенов в процессе атмосферно-вакуумной перегонки тяжелой нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27., № 5. – С. 483-488.
5. Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100-250 °C conversion of asphaltenes // Energy and Fuels. – 2017. – Vol. 31., No. 7. – P. 6800–6811.
6. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28., № 3. – С. 337-342.

УДК 543.559

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА
ИЗ TiNi В ПРОЦЕССЕ РОСТА МОДЕЛЬНЫХ КЛЕТОК**Д.Р. Корсакова, С.Г. Аникеев

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. А.В. Шабалина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: dashenka.korsakova@gmail.com**A STUDY OF CHANGE OF TiNi ELECTRODE SURFACE PROPERTIES DURING
MODEL CELLS GROWING**D.R. Korsakova, S.G. Anikeev

Scientific Supervisor: Dr. A.V. Shabalina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: dashenka.korsakova@gmail.com

Abstract. *In this work, we studied the electrochemical behavior of a powder alloy based on TiNi in an artificial biological fluid with a composition similar to that of the body fluids, before and after contact with the model cells. Changes in the surface oxide film of TiNi and the upper layers of the material after contact with the cells were revealed.*

Введение. Сплавы на основе никелида титана с различными вариациями состава и структуры используются для создания имплантатов. Они обладают рядом уникальных свойств и находят широкое применение в травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии и многих других областях [1]. Успех приживления и длительный срок службы материала на основе никелида титана обеспечивается его биомеханической совместимостью с тканями живых организмов, обусловленной наличием термоупругих мартенситных превращений в исследуемом сплаве [1]. Для более глубокого понимания механизмов взаимодействия имплантата с тканями в организме, необходимо изучение изменения свойств материала на основе никелида титана при контакте его поверхности со средой и клетками. Для этого возможно привлечение электрохимических методов исследования, которые позволяют изучать процессы, протекающие на границе раздела твердое тело/жидкость. В данной работе было изучено электрохимическое поведение порошкового сплава на основе никелида титана в среде искусственной биологической жидкости, по составу близкой к жидкостям организма человека, до и после контакта с клеточным препаратом. Целью данной работы являлось исследование изменений свойств поверхности электрода из TiNi в процессе роста на ней модельных клеток.

Экспериментальная часть. Электроды из образцов порошкового сплава никелида титана (4×4×2 мм) были изготовлены посредством соединения образца с токосъёмом с применением электропроводящего клея Kontaktol (Keller, Китай) с изоляцией нерабочих поверхностей непроводящим лаком. Электрохимические измерения проводились на СН-660D (СН Instruments, США). Для измерений использовалась трех-электродная ячейка с хлорид-серебряным (1 М КСl) электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. Спектры импеданса были сняты при потенциале разомкнутой

цепи с амплитудой изменения 0,01 В; частота изменялась от 1 Гц до 1000 кГц. Спектры импеданса были обработаны с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates, Inc., США). В работе были использованы модельные клетки рака молочной железы. Для выращивания модельных клеток использовалась среда DMEM («ПанЭко», РФ). Для проведения электрохимических измерений использовался раствор с идентичным среде DMEM минеральным составом, содержащий CaCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 .

Результаты. На рисунке 1 приведён спектр импеданса, полученный в среде, идентичной по минеральному составу среде, в которой выращивались клетки. Полученные экспериментальные данные описываются эквивалентной схемой (рисунок 2), смоделированной в программе ZView (теоретическая кривая приведена на рисунке 1 сплошной линией). Авторы работы [2] при рассмотрении подобной схемы предположили, что её первая часть описывает процессы, проходящие в поверхностной пленке на границе раздела фаз, а вторая часть схемы характеризует процессы в слое материала под пленкой. По аналогии, мы предположили, что в изучаемом материале первая часть эквивалентной схемы описывает процессы, проходящие в слое оксидной титановой пленки; вторая часть схемы описывает процессы в поверхностном слое самого сплава никелида титана.

Далее электроды выдерживались от 1 до 5 дней в модельной среде, имитирующей биологические жидкости организма человека, содержащей клетки рака молочной железы. Затем на разной стадии выдерживания регистрировались спектры электрохимического импеданса. Было обнаружено, что процессы, протекающие на поверхности электрода после контакта с клетками, описываются той же эквивалентной схемой (рисунок 2). Следовательно, механизм процесса не претерпевает изменений и правомерным является сравнение величин параметров элементов схемы между собой. На рисунке 3 приведены графики, характеризующие изменение параметров эквивалентной схемы в зависимости от времени выдержки в модельной биологической среде с клетками рака молочной железы. Первые 2 рисунка характеризуют параметры $\text{CPE}_1\text{-T}$ и Rp_1 , относящиеся к первой части эквивалентной схемы (рисунок 2). Можно заметить, что после первого дня резко падает значение ёмкостного параметра и возрастает сопротивление. Далее сильных изменений не следует. Следовательно, основные изменения в поверхностном слое происходят в первый день выдержки электродов в среде с клетками. На последних двух графиках (рисунок 3) показаны изменения параметров $\text{CPE}_2\text{-T}$ и Rp_2 , описывающие вторую часть эквивалентной схемы (рисунок 2). Можно заметить схожую тенденцию в изменении обоих параметров: в первый день выдержки значения ёмкостного параметра и сопротивления незначительно падают, а затем между 1 и 3 днями значительно возрастают. Предположительно, клетки препарата начинают каким-либо образом влиять на поведение или же взаимодействовать со слоем никелида титана под оксидом после первого дня выдерживания в среде.

Заключение. В результате проведённой работы были экспериментально изучены и смоделированы процессы, протекающие на границе раздела электрод/раствор для системы никелид титана/клеточный препарат/биологическая среда. Были оценены ёмкостный параметр и сопротивление ячейки, в которых произошли наибольшие изменения. Было выявлено, что после контакта с клеточным препаратом, изменения в поверхностной оксидной пленке никелида титана происходят в первые сутки, а изменения в подповерхностном слое никелида титана протекают между 1 и 3 сутками.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10045).

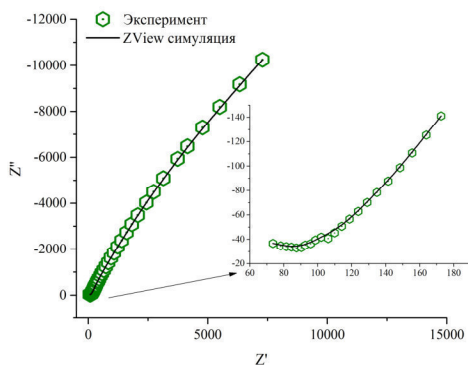


Рис. 1. Спектр импеданса, полученный в модельном растворе, и смоделированная в программе ZView кривая

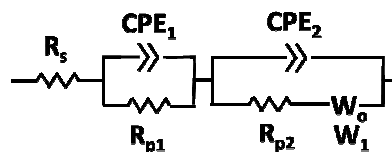


Рис. 2. Эквивалентная схема процесса

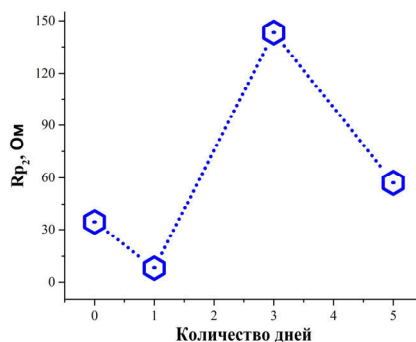
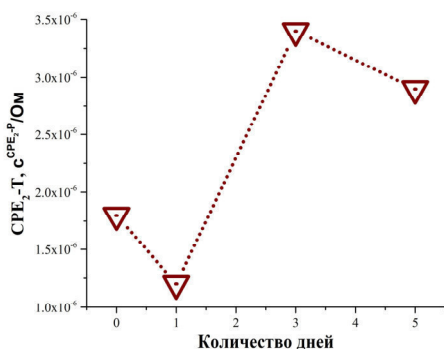
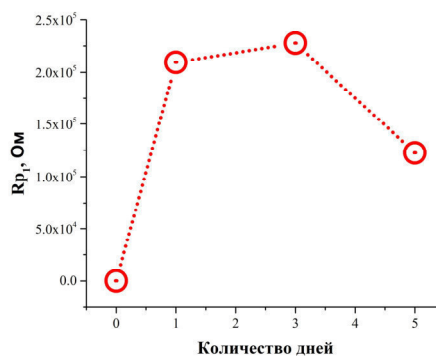
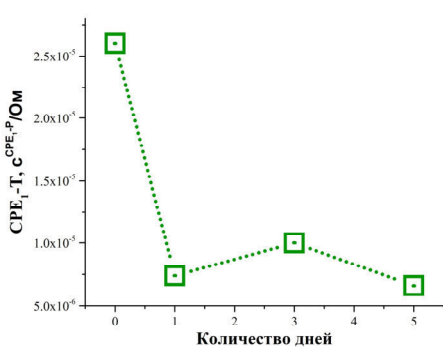


Рис. 3. Графики изменений величин параметров эквивалентной схемы от времени выдерживания в модельной биологической среде с клетками рака молочной железы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеев С. Г., Артюхова Н. В., Ходоренко В. Н., Кафтаранова М. И., Яковлев Е. В., Гюнтер В. Э. Структура поверхности порошкового сплава на основе никелида титана, полученного методом диффузионного спекания // Известия высших учебных заведений: Физика. – 2020. – Т.63 – №3. – С. 124-130.
2. Ribeiro D. V., Souza C. A. C., Abrantes J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete // Ibracon structures and materials journal – 2015 – V. 8 – № 4 – P. 529-546.

УДК 546.06

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ
ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ**

А.А. Красников, Е.С. Львова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alexey.krasnickov@gmail.com

**SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ZEOLITIC
IMIDAZOLATE FRAMEWORK**

A.A. Krasnikov, E.S. Lvova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: alexey.krasnickov@gmail.com

Abstract. *In this report, we present for the first time an environmentally friendly hydrothermal synthesis method for ZIF-8 with a high specific surface area of 1160 m²/g BET. A feature of the synthesis method proposed by us is that ZIF is formed under hydrothermal conditions without the use of crystal structure growth modulators (TEA, n-butylamine) and non-ecological organic solvents (methanol, DMF). The formation of one crystalline phase was confirmed by XRD.*

Введение. Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF) представляют собой семейство микропористых металл-органических каркасов (MOF). Они сочетают в себе преимущества MOF (постоянную пористость и большую площадь поверхности, высокую концентрацию центров переходных металлов) с высокой термической и химической стабильностью цеолитов [1]. ZIF-8 имеет структуру, состоящую из ионов Zn²⁺ и 2-метиylimидазола, соединяющихся в тетраэдры, которые формируют трехмерный каркас (Рис. 1) с топологией содалита (SOD) с размерами 6-кольцевых окон (~3,40 Å), соединяющихся с большими полостями (~ 11,6 Å).

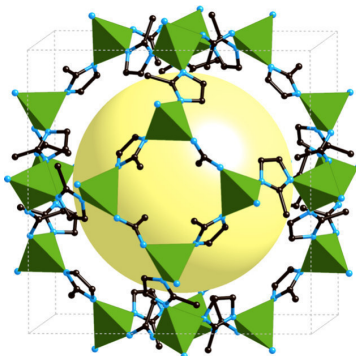


Рис. 1. Кристаллическая структура ZIF-8 с топологией содалита [2]. Тетраэдры ZnN₄ обозначены зеленым цветом, желтый шар – полость в структуре, атомы N – голубые, С – черные, H – опущены для ясности

В настоящее время ZIF являются лучшими пористыми материалами для селективного улавливания CO_2 [3], применяются как мембраны для разделения водорода от других газов, алканов/алкенов, используются в гетерогенном катализе и решения экологических проблем с его помощью, доставке лекарств [4].

Традиционными способами синтеза для MOF и ZIF-8 являются сольво-/гидротермальный методы, микроволновый, механохимический, сонохимический методы синтеза, золь-гель синтез [5]. Сольвотермальный метод синтеза требует высокую температуру и значительное количество времени, использование органических растворителей таких как N,N-диметилформамид (ДМФ), метанол и модуляторы роста кристаллической структуры (триэтиламин, н-бутиламин, формиаты и т.д.) Поскольку органические растворители и модуляторы дороги, токсичны, легковоспламеняемы и могут вызывать загрязнение окружающей среды, в последние годы актуальна разработка «зелёных» методов синтеза ZIF в водном растворе, чтобы синтез нашел широкое применение, был легким и экологически безопасным.

Поэтому целью нашей работы стало получение ZIF-8 гидротермальным методом без использования экологически небезопасных компонентов с высокой величиной удельной поверхности.

Экспериментальная часть. Образец металлоорганического каркаса ZIF-8 получен методом гидротермального синтеза согласно методике [6] с изменением мольного соотношения прекурсоров. Необходимое количество прекурсоров $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2-метилимидазола растворяли в дистиллированной воде, приготовленной по ГОСТ 6709-72, смешивали растворы, тщательно перемешивали и переносили в тefлоновый автоклав, который помещали в сушильный шкаф на 40 минут при температуре 120°C . Полученный образец промывали 2 раза водой при температуре 50°C , затем сушили в течении ночи. Определение величины удельной поверхности и текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex (Micrometrics). Перед началом измерений образцы массой 30 – 40 мг дегазировали 1 ч при 90°C , 3 ч при 150°C (Micrometrics, VacPrep 061). Для построения распределения микропор по размерам использовали метод Хорвата – Кавазое. Исследование фазового состава металлоорганического каркаса проводили методом РФА с использованием дифрактометра Rigaku с $\text{CuK}\alpha$ излучением.

Результаты и их обсуждение. Методом низкотемпературной адсорбции азота установлено, что синтезированный образец демонстрирует изотерму типа I (Рис. 1., (А)), что указывает на его

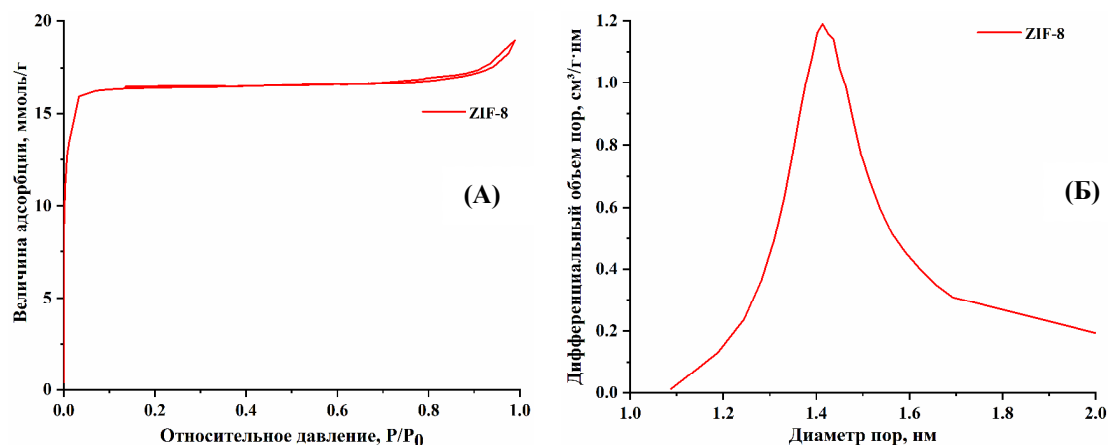


Рис. 2. Изотерма низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (А) и дифференциальная кривая распределения микропор по размерам (Б) для ZIF-8

микропористую природу. Измеренная площадь поверхности по БЭТ составила 1160 м²/г, объем микропор составил 0,63 см³/г, диаметр микропоры составляет 1,4 нм, что соответствует литературным данным [7]. Синтезированный образец представляет одну фазу ZIF-8 с топологией содалита, что подтверждено методом РФА.

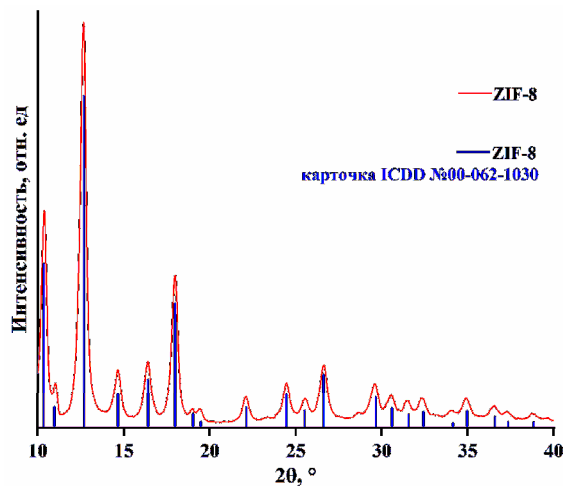


Рис. 3. Рентгенограмма образца ZIF-8 и данные кристаллографической базы

Выводы. В результате проведенных исследований была разработана методика гидротермального синтеза ZIF-8 с высоким значением удельной поверхности (1160 м²/г) без использования экологически небезопасных компонентов. Достоверность полученной металл-органической каркасной структуры подтверждена методами РФА и низкотемпературной адсорбции азота. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phan A. N. H. et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks // *Accounts of Chemical Research*. – 2009. – V. 1. – P. 58–67.
2. Ortiz A. U. et al. What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16., №. 21. – P. 9940-9949.
3. Banerjee R. et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture // *Science*. – 2008. – V. 319., №. 5865. – P. 939-943.
4. Chen B. et al. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Т. 2., №. 40. – С. 16811-16831.
5. Lee Y. R. et al. ZIF-8: A comparison of synthesis methods // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 271. – P. 276-280.
6. Shi Q. et al. Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors // *Angewandte Chemie*. – 2011. – V. 123., №. 3. – P. 698-701.
7. Jing H. P. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8 // *Rsc Advances*. – 2014. – V. 4., №. 97. – P. 54454-54462.

УДК 544.723.21

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО –
АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ ЧЕЛОВЕКА**А.А. Красников¹, Л.Л. Ферапонтова², И.В. Захаров³Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина¹¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²АО «Корпорация «Росхимзащита»,

Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 19, 392000

³АО «Технодинамика»,

Россия, г. Москва, ул. Большая Татарская, 35, стр. 5, 115184

E-mail: ferapontova2005@yandex.ru**INVESTIGATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE SORPTION -ACTIVE MATERIALS**

A.A. Krasnikov, L.L. Ferapontova, I.V. Zakharov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050²JSC "Corporation"Roshimzaschita", Russia, Tambov, Morshanskoe highway, 19, 392000³JSC "Technodinamika", Russia, Moscow, st. Bolshaya Tatarskaya, 35, building 5, 115184E-mail: ferapontova2005@yandex.ru

Abstract. Using an original technique and a specially designed measuring system which allows to measure the thermal conductivity of the sample that do not have a substantially smooth surface, studied this option, the synthesized composite sorption-active materials (CCAY) based on the matrix of Teflon and crystallite NaX. An analysis of the aggregate of the results suggests that the studied parameters is dependent on the ratio of the adsorbent-filler/polymer matrix: with an increase in CCAY binder content from 10 to 25% by weight of the thermal conductivity decreases from 0,227 to 0,184 W/mK. Research secondary porous structure CCAY showed that identification of patterns due to the increase in traffic has studied the materials filled with air - a poor conductor of heat. It is found that the thermal conductivity of the obtained composite sorption-active materials to 10 - 13% higher than the mass of the zeolite NaX-B-1D.

Введение. Одним из основных параметров адсорбирующих материалов, на котором базируются расчёты стадий регенерации и охлаждения, является их теплопроводность. Чем выше теплопроводность материала, тем меньше времени и энергии требуется для проведения стадии его термической десорбции и охлаждения до температуры эффективной эксплуатации, что важно для эксплуатации адсорбентов в системах жизнеобеспечения человека пилотируемых летательных аппаратов, работающих в циклическом режиме. Представленная работа является продолжением исследований по синтезу и изучению свойств композиционных сорбционно активных материалов (КСАМ) на основе фторопластов и различных адсорбентов – наполнителей [1-3] и направлена на выявление закономерностей влияния количества

адсорбента – наполнителя в КСАМ на его теплопроводность и сравнение с аналогичными параметрами для промышленного адсорбирующего материала - гранулированного цеолита NaX-B-1Г.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований были синтезированы образцы КСАМ с различным содержанием адсорбента – наполнителя, в качестве которого использовался кристаллит NaX [1-3]. В качестве полимерной матрицы использовался фторопласт марки «Ф - 42В». Суть всех методов получения КСАМ заключается в приготовлении суспензии адсорбента – наполнителя в растворе полимера, формование полученной суспензии и удаление растворителя термовакuumной сушкой. Формование осуществлялось методами инжестирования или литья. При определении теплопроводности адсорбирующих материалов была специально изготовленная измерительная установка и использована оригинальная методика, позволяющая проводить измерения данного параметра для образцов, не обладающих практически гладкой поверхностью (к которым относятся все КСАМ). В качестве объекта исследований были использованы образцы адсорбирующих материалов массой 1,0 - 1,1 г.

Существенные изменения в значении эффективного коэффициента теплопроводности могут вносить теплопроводность среды проведения эксперимента, теплопроводность сорбата и конвекция тепла десорбатом, выделяющимся на стадии регенерации из твердой фазы [1] и др. Поэтому для нивелирования данных факторов эксперименты по определению теплопроводности изучаемых образцов проводили в вакууме после проведения стадии десорбции.

При проведении первой серии экспериментов изучаемые образцы содержали 80 % весовых адсорбента – наполнителя и 20 % весовых связующего – фторопласта для КСАМ и глины для цеолита NaX-B-1Г. Теплопроводность материалов изучалась в температурном интервале 20 - 160 °С. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 1. Из представленных графических данных видно, что теплопроводность полученных КСАМ на 10 - 13 % выше, чем у серийного цеолита NaX-B-1Г. Полученные результаты можно объяснить наложением двух факторов: более высокой теплопроводностью фторопласта по сравнению с глиной и большим в КСАМ количеством точечных контактов между частицами адсорбента – наполнителя и матрицы.

Следующие эксперименты были направлены на выявление взаимосвязи между теплопроводностью КСАМ и содержанием в их составе адсорбента – наполнителя. Исследовались материалы, содержащие от 75 до 90 % весовых адсорбента - наполнителя дисперсностью 4 - 6 мкм, остальные параметры получения КСАМ оставались неизменными [2]. Теплопроводность КСАМ в данной серии экспериментов регистрировали при 80°С. Полученные результаты проиллюстрированы на рисунке 2.

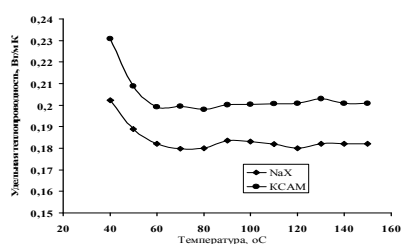


Рис. 1. Удельная теплопроводность КСАМ и гранулированного цеолита NaX-B-1Г

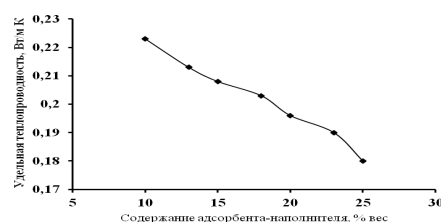


Рис. 2. Зависимость удельной теплопроводности КСАМ от содержания адсорбента – наполнителя

Из приведенных результатов следует, что при увеличении в КСАМ содержания адсорбента – наполнителя с 75 до 90 % весовых улучшаются их теплопроводность, что, по нашему мнению, обусловлено уменьшением количества и объема транспортных пор, заполненных воздухом – плохим проводником тепла. В пользу данного предположения косвенно свидетельствуют полученные ранее авторами [3] результаты о взаимосвязи кинетики процессов массопереноса сорбата в циклах сорбция – десорбция с содержанием в КСАМ адсорбента – наполнителя, влияющего на вторичную пористую структуру материала. Были проведены исследования вторичной пористой структуры образцов КСАМ, полученных при различных соотношениях адсорбент – наполнитель/полимерная матрица. Их выполняли на основании изучения изотерм адсорбции – десорбции паров азота в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 на измерителе сорбции газов NOVA-1200e фирмы Quantachrome Ins. (США). Регистрация и обработка данных осуществлялась с использованием программного обеспечения NovaWin при коэффициенте подобия равном 1. Для всех образцов изотермы адсорбции азота относятся к I структурному типу в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для микропористых адсорбентов, при этом отсутствуют явления адсорбционного гистерезиса. Адсорбционные свойства и характеристики пористой структуры, адсорбирующих материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерения адсорбционных свойств и характеристики вторичной пористой структуры КСАМ

№ образца	Соотношение адсорбент-наполнитель/полимерная матрица, % вес	E_0 , кДж/моль	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$S_{\text{удель}}$, м ² /г	$d_{\text{мезо}}$, нм
1	90/10	16,64	0,007	5,341	2,815
2	85/15	16,32	0,011	7,621	2,982
3	80/20	16,28	0,017	10,735	3,437
4	75/25	16,12	0,022	14,587	4,314

Представляется интересным отметить тот факт, что для исследованных образцов КСАМ наблюдается тенденция уменьшения объема мезапор и площади удельной поверхности при увеличении содержания адсорбента – наполнителя в КСАМ с 75 до 90%. Таким образом, полученные результаты подтверждают гипотезу о характере зависимости вторичной пористой структуры полученных материалов от соотношения адсорбент – наполнитель/полимерная матрица.

Выводы. Анализ совокупности проведенных исследований КСАМ на основе матрицы из фторопласта марки «Ф - 42В» и кристаллита NaX позволяет утверждать, что их теплопроводность находится в зависимости от соотношения адсорбент – наполнитель/полимерная матрица: при увеличении в КСАМ содержания связующего с 10 до 25 % весовых теплопроводность снижается с 0,227 до 0,184 Вт/Мк, что обусловлено увеличением объема транспортных пор изучаемых материалов с 0,007 до 0,022 см³/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. Выбор оптимальных условий получения композиционных сорбционно– активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена. // Химическая технология. – 2012. – Т. 13., № 1. – С. 11-17.
2. Патент 2694339 РФ. МПК В01J 20/18. Способ получения формованного сорбента. / Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Булаев Н.А. Заявлено 19.10.2018; Опубл. 11.07.2019; Бюл. № 20. 8 с.ил.
3. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б. и др. Изучение физико-химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и полимеров фторпроизводных этилена. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85., № 3. – С. 470-476.

УДК 05.11.13

**СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ГОРОДА КАЛУГИ –
ИНДИКАТОР ПРЯМОГО ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ В РЕКУ ОКУ**

А.В. Крицкая

Научный руководитель: доцент, к.х.н. А.Ю. Логинова

«МГТУ им. Н.Э. Баумана (научно-исследовательский университет)» (КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана),

Россия, г. Калуга, ул. Баженова, 2, 248000

E-mail: alinakrits730.com@yandex.ru

**SNOW COVER OF THE URBANIZED TERRITORIES OF THE CITY OF KALUGA IS INDICATOR
OF DIRECT ADDITIONAL INTAKE OF POLLUTANTS INTO THE OKA RIVER**

A.V. Kritskaya

Scientific Supervisor: Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor A.Y. Loginova

"Bauman Moscow State Technical University" (Kaluga Branch), Russia, Kaluga, Bazhenov str., 2, 248000

E-mail: alinakrits730.com@yandex.ru

***Abstract.** The surface runoff of melt water formed in the urbanized areas, which are not exposed to snow cover removal during the whole winter period, is the most important indicator of the inflow of pollutants from the atmosphere to the underlying surface as well as an additional source of inflow of macroelements into natural water bodies used for drinking water supply of the city during the spring snowmelt. This work presents the results of the snow-chemical survey, analysis of the distribution of macroelements, composition and physical-chemical parameters of the snow water filtrate on the study area of the Oka river shoreline in the territory of the city of Kaluga. The results of the study were compared with the values of the conventional background and MPC of water bodies for fishery purposes, and the calculation of the mass stock of macroelements in the snow cover was made. The increase in the concentration of pollutants in all samples and the excess of physical and chemical parameters of melt water in relation to the background in the urbanized territories convincingly prove the man-made influence. The new calculation model allows to reduce the variability of a large number of samples and their analysis over a large territory and significantly increase the statistical reliability of the research results. As a result, the average mass stock of macroelements (about 313 tons), which will additionally intake with melt water into the Oka River during the spring snowmelt, is calculated for the first time in this work. This leads to the general conclusion that natural water bodies are not capable of self-cleaning such masses of pollutants.*

Введение. Антропогенное воздействие на природные водные объекты складывается из токсического влияния поступающих загрязнителей в первую очередь со сточными водами, а также дополнительно ливневыми и талыми водами в период весеннего половодья. ГП «Калугаоблводоканал» по всем критериям: по общей нагрузке, по воздействию на санитарный режим за счет сброса большого количества сточных вод, содержащих биогенные макроэлементы, оказывает наибольшее антропогенное влияние на р. Оку. На основе анализа большого массива данных многолетнего мониторинга выявлены достоверные закономерности увеличения концентрации загрязняющих веществ в сточных и

поверхностных природных водах на урбанизированных территориях г. Калуги [1-3]. В данной работе проведен анализ распределения основных макроэлементов и определение физико-химических показателей талой воды снежного покрова на урбанизированных прибрежных территориях г. Калуги не подлежащих уборке и вывозу снега в зимний период с целью определения степени загрязнения и доли дополнительного поступления загрязняющих веществ в р. Оку в период весеннего половодья.

Основная часть. Отбор проб снега проводился в период максимального накопления влагозапаса, что соответствует изучаемой территории Калужской области началу марта, до периода интенсивного снеготаяния. Отбор проб проводился методом «конверта» в соответствии с рекомендациями [4]. Подготовка проб к химическому анализу включала таяние снега при комнатной температуре и фильтрацию снеговой воды. Анализ состава фильтрата талой воды предусматривает определение массовой концентрации азотосодержащих макрокомпонентов (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-), хлорид ионов (Cl^-), сульфат ионов (SO_4^{2-}), а так же взвешенных веществ (ВВ), удельной электропроводности (УЭП), бихроматной окисляемости (химическое потребление кислорода, ХПК), водородного показателя (рН) в зонах береговой линии р. Оки.

Таблица 1

Физико-химические показатели снежного покрова

Точка отбора пробы на карте схеме	Расчетная концентрация ионов, мг/дм ³					ВВ, мг/дм ³	УЭП, мкСм/см	ХПК, мгО/дм ³	рН
	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}				
1						217	78,2	12,7	7,12
2	0,56	0,090	0,74	12,5	28,4	316	293,5	26,4	7,25
3	0,81	0,158	2,81	32,6	42,8	255	184,0	20,6	7,20
4	0,68	0,095	2,41	23,4	30,1	187	166,8	15,7	6,84
5	0,59	0,087	1,56	17,2	23,4	204	89,3	19,8	6,56
6	0,87	0,126	2,03	18,9	27,5	119	69,6	13,6	6,71
Условный фон	0,55	0,098	1,67	16,5	18,8	47,2	17,8	4,6	6,74
ПДК _{рыб.-хоз.}	0,27	0,042	0,40	2,20	4,74				

Таблица 2

Средний состав и массовый запас макроэлементов в снежном покрове на исследуемой площади

	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	ВВ
Средняя расчетная концентрация на исследуемой площади, мг/дм ³	0,68	0,11	1,87	20,2	28,5	216,3
Средний удельный вынос с талыми водами, кг/га	1,03	0,17	2,84	30,62	43,20	327,89
Средний массовый запас в снежном покрове на исследуемой площади, кг	809,2	129,7	2225,3	2403,8	3391,5	25739,7

За расчетную концентрацию загрязняющих веществ в поверхностных сточных водах рекомендуется принимать среднюю величину по имеющемуся ряду измерений с оценкой доверительного интервала по критерию Стьюдента [5]. Расчетная формула концентрации загрязняющего вещества (или показателя качества) для талого стока определяется по формуле:

$$C_p = C_{cp} \pm \frac{S^2 \cdot t_{0,9}}{\sqrt{n}},$$

где C_p – расчетная концентрация загрязняющего вещества в поверхностном токе (в талой воде), мг/дм³; C_{cp} – среднеарифметическое значение концентрации по используемому ряду измерений, мг/дм³; S^2 – среднее квадратичное отклонение. Среднегодовой объем талых вод W_T , м³; определяется по формуле:

$$W_T = 10h_T \Psi_T F,$$

где h_T – слой осадков в мм, за холодный период года (определяет общее годовое количество талых вод) или запас воды в снежном покрове к началу снеготаяния, определится по таблице 1 [6].

Заключение. В работе установлена зависимость концентрации макроэлементов и физико-химических показателей снежного покрова урбанизированных территорий г. Калуги превышающих ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения и фоновых показателей от техногенных факторов. Анализы распределения концентрации ионов по береговой линии р. Оки показали, что большинство проб с высокими концентрациями макроэлементов отобраны в зонах влияния автотранспортных магистралей, ТЭЦ и в промышленной зоне. Был рассчитан массовый показатель содержания загрязняющих веществ, как наиболее полно отражающий степень антропогенного воздействия урбанизированных территорий на окружающую среду и прилегающие водные объекты. В дополнение к сточным водам очистных сооружений г. Калуги впервые оценен вклад в массовом эквиваленте (порядка 313 тонн) дополнительно поступающих макроэлементов с талыми водами урбанизированных территорий береговой линии р. Оки. Для предотвращения дополнительного загрязнения биогенными макроэлементами р. Оки, являющейся одним из основных источников питьевого водоснабжения г. Калуги, необходимо предусмотреть организацию городских систем отбора, отведения и очистки поверхностного (дождевого и талого) стока с городских территорий и промышленных предприятий и другие организационно-технические мероприятия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинова А.Ю., Петросян О.П., Силаева Н.А. Анализ содержания фосфатов в сточных и поверхностных водах на урбанизированных территориях Калужской области // Экологическая химия. – 2019. – № 28(3); – С. 154–165.
2. Логинова А.Ю., Никулина С.Н., Власенкова Е.В. Анализ содержания фосфатов в реках Калужской области // Всероссийская научно-техническая конференция «Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе». – 2014. – № 2. – С. 184–188.
3. Логинова А.Ю., Силаева Н.А., Олейник Я.В., Непогодина Н.А. Нормирование содержания азотосодержащих веществ в сточных и поверхностных водах г. Калуги // Региональная научно-техническая конференция «Научно-технические технологии в приборостроении и развитии инновационной деятельности в ВУЗе». – 2017. – № 4. – С. 179–183.
4. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 182 с.
5. Рекомендации по расчету систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока с селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты – М.: Москва, 2006. – 61 с.
6. СНиП 23–01–99. Строительная климатология. – М., 2018.

УДК 547.863.1

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ О-АЦИЛОКСИМОВ ТРИПТАНТРИНАА.А. Кузнецов, А.Р. Коврижина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aak218@tpu.ru**METHOD FOR THE PREPARATION OF NEW TRYPANTHRIN O-ACYLOXIMES**A.A. Kuznetsov, A.R. Kovrizhina

Scientific advisor: Prof., D. Sci. A.I. Khlebnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin str., 634050,

E-mail: aak218@tpu.ru

***Abstract.** Earlier [1, 2], a number of new potential inhibitors of the JNK kinase isoform family (JNK1, JNK2, JNK3) were identified, which are involved in the pathogenesis of many cardiovascular, oncological and psychosomatic diseases. One of the potential inhibitors is tryptanthrin-6-oxime (**Trp-Ox**), which exhibit good pan-selectivity for JNK. However, most of the compounds had low solubility in water and organic solvents and high toxicity. This work presents the synthesis of new tryptanthrin O-acyloximes with the aim of increasing their activity and / or the selectivity of the obtained analogs with respect to JNK isoforms, their hydrophilic properties and expanding the library of nitrogen-containing heterocyclic compounds, which will also be of interest to researchers studying other type biological activity.*

Введение. Получение неизвестных ранее биологически активных соединений, на основе которых разрабатывают лекарственные препараты, является самой актуальной задачей органической химии. По данным Всемирной Организации Здравоохранения, сердечно-сосудистые заболевания являются основной причиной смерти во всем мире. Ранее [2] был обнаружено, что триптантрин-6-оксим (**Trp-Ox**), проявляет пан-селективность в отношении JNK. Известно [3], что изоформы JNK киназы (JNK1, JNK2, JNK3) участвуют в патогенезе многих сердечно-сосудистых заболеваний, вызывая апоптоз и некроз клеток, а различные оксимы обладают широким фармакологическим действием [4]. Однако основной проблемой многих соединений является их низкая растворимость в воде и органических растворителях и высокая токсичность.

Целью данной работой является синтез новых О-ацилоксимов триптантрина для повышения активности и / или селективности полученных аналогов по отношению к изоформам JNK, улучшения их гидрофильных свойств и расширения библиотеки азотсодержащих гетероциклических соединений, которые будут также представлять интерес для исследователей, занимающихся изучением других типов биологической активности.

Экспериментальная часть. Триптантрин был приобретен в Combi-Blocks (Сан-Диего, Калифорния). Все остальные исходные реагенты были приобретены у Sigma Aldrich. Реагенты имели аналитическую чистоту и использовались без дополнительной очистки. За ходом реакции следили с помощью тонкослойной

хроматографии (ТСХ) с УФ-детектированием F254 (Merck). Температуры плавления (т.пл.) определяли с использованием электротермического капиллярного прибора для определения точки плавления Mel-Temp. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометрах Bruker 400 или 600 МГц.

6-(((Methoxycarbonyl)oxy)imino)indolo[2,1-*b*]quinazolin-12(6*H*)-one. Тгр-Ох (0.5 ммоль, 0,132 г.) растворили при охлаждении в 6 мл пиридина, затем добавили метил хлорформиат (0,5 ммоль, 0,038 мл.). Перемешивали при 0°C 60 минут. Затем высаживали в воду, перекристализовали из MeOH. Выход 85,1%. Тпл 197 °С.

6-(((Phenoxycarbonyl)oxy)imino)indolo[2,1-*b*]quinazolin-12(6*H*)-one. Тгр-Ох (0.5 ммоль, 0,132 г.) растворили при охлаждении в 6 мл пиридина, затем добавили фенил хлорформиат (0,5 ммоль, 0,063 мл.). Перемешивали при 0°C 30 минут. Затем высаживали в воду, перекристализовали из EtOH. Выход 71,5%. Тпл 222 °С.

6-(((Ethynyloxy)carbonyl)oxy)imino)indolo[2,1-*b*]quinazolin-12(6*H*)-one. Тгр-Ох (0.5 ммоль, 0,132 г.) растворили при охлаждении в 6 мл пиридина, затем добавили пропаргил хлорформиат (0,5 ммоль, 0,049 мл.). Перемешивали при 0°C 60 минут. Затем высаживали водой, перекристализовали из EtOH. Выход 38,2%. Тпл 210,5 °С.

Результаты. В результате проведенных исследований были получены 3 неизвестных ранее аналога триптантрин-6-оксима системе пиридина при 0°C. С целью получения новых *O*-ацилоксимов были проведены реакции взаимодействия триптантрин-6-оксима с замещенными хлорформиатами. Обнаружено, что триптантрин-6-оксим легко вступает в реакцию нуклеофильного замещения с замещенными галогенформиатами (с выходом до 85% и продолжительностью реакции от 30 минут) с образованием *O*-ацилоксимов (Рис. 1). Контроль за протеканием реакции проводился методом тонкослойной хроматографии (элюент: хлороформ, этилацетат:гексан 2:1, этанол:толуол 2:1). В результате были получены соответствующие *O*-замещенные оксими триптантрин-6-оксима **1-3**.

Структуры полученных соединений подтверждены методами ЯМР спектроскопии (^1H , ^{13}C). Изомеризация, характерная для оксимов, не наблюдалась. Температура плавления для соединения **1** равна 197 °С, для соединения **2** 222 °С, для соединения **3** 210,5 °С.

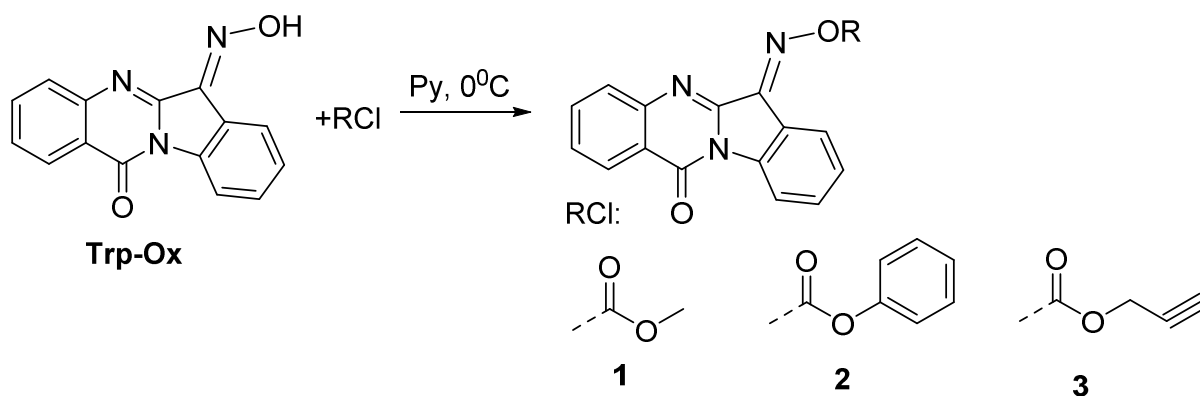


Рис. 1. Схема синтеза *O*-замещенных-оксимов триптантрин-6-оксима

Заключение. В результате исследований были получены следующие производные триптантрин-6-оксима: 6-(((methoxycarbonyl)oxy)imino)indolo[2,1-*b*]quinazolin-12(6*H*)-one, 6-(((phenoxycarbonyl)oxy)imino)indolo [2,1-

b]quinazolin-12(6*H*)-one, 6-((((ethynyloxy)carbonyloxy)imino)indolo[2,1-*b*]quinazolin-12(6*H*)-one, установлены их структуры и изучены их физические свойства. Данные соединения были получены впервые и представляют интерес в качестве потенциальных ингибиторов ферментов семейства JNK, или как вещества с другими видами биологической активности. На примере получения *O*-замещённых-оксимов триптантрина была успешно изучена реакция ацилирования оксимов с галогенформатами в пиридине при 0°C. В дальнейшем планируется расширить библиотеку производных триптантрин-6-оксима, изучить альтернативные методики их синтеза и их биологические свойства в качестве ингибиторов JNK.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Hammaker D., Kochetkova I., Khlebnikov A.I., Lyakhov S.A., Firestein G.S., Quinn M.T. Anti-Inflammatory Effects and Joint Protection in Collagen-Induced Arthritis after Treatment with IQ-1S, a Selective c-Jun N-Terminal Kinase Inhibitor // *J. Pharmacol. Exp. Ther.* – 2015. – V. 353., № 3. – P. 505-516.
2. Kirpotina, L.N., Schepetkin, I.A., Hammaker, D., Kuhs, A., Khlebnikov, A.I., Quinn, M.T. Therapeutic Effects of Tryptanthrin and Tryptanthrin-6-Oxime in Models of Rheumatoid Arthritis // *Frontiers in Pharmacology.* – 2020. – A. 1145. – V. 11. – P. 1-17.
3. Bogoyevitch M.A., Ngoei K.R. W., Zhao T.T., Yeap Y.Y. C., Ng D.C. H. c-Jun N-terminal kinase (JNK) signaling: Recent advances and challenges // *Biochimica et Biophysica Acta.* - 2010. – V. 1804. – P. 463-475.
4. Михалева А.И., Зайцева А.Б., Трофимов Б.А. Оксимы как реагенты // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75., № 9. – С. 797-823.

УДК 546.06: 574/577

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ZnO НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ**

А.Е. Кузнецова

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: midnight777lonely@gmail.com

**EFFECT OF ZnO NANOPARTICLES' CONCENTRATION ON BIOMETRIC PARAMETERS
OF WHEAT SEEDLINGS**

A.E. Kuznetsova

Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina avenue, 634050, Tomsk, Russia

E-mail: midnight777lonely@gmail.com

Abstract. *Production and application of nanopowders intensively develop and cause nanoparticles' release into the environment. Because of their high solubility, small size, high reactive properties and migration activity, nanoparticles can be both dangerous and useful for the plants. In our work, we have examined the effect of concentration of ZnO nanoparticles on biometric parameters of wheat seedlings. It has been experimentally shown that the addition of 10...1000 mgL⁻¹ of nanoparticles causes 27,2...50,3% growth of root length, 10...40% increase of the germination, 22,8...49,8% decrease of root index and 9...117,3% growth in biomass rate, while >1000 mgL⁻¹ concentration there is no evident effect of nanoparticles on the root development in comparison with control.*

Введение. Интенсивно развивающееся производство и применение нанопорошков создает условия для выделения наночастиц в окружающую среду и контакта с биосферой. Поэтому определение (эко)токсичности постоянно создаваемых наноматериалов является одной из важных задач. Известные данные по повышенной растворимости металлических наночастиц, их высокая миграционная активность в окружающей среде, малый размер и повышенная реакционная способность делают наночастицы с одной стороны, потенциально опасными для растительного мира [1], а с другой стороны, поставщиками необходимых микроэлементов в экосистемы [2]. При этом несмотря на то, что в литературе имеются работы по влиянию концентрации наночастиц на растительные тест-объекты [3, 4], в силу большого разнообразия наночастиц, до сих пор недостаточно данных для сравнительного анализа поведения наночастиц металлов и их оксидов по отношению к высшим растениям.

Целью работы являлось определение влияния концентрации наночастиц на биометрические параметры проростков.

Эксперимент. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки ZnO производства Plasmachem (Германия), имеющий средний размер частиц 25 нм.

В работе готовили суспензии наночастиц с концентрациями по цинку 10...10000 мг/л на основе питательного раствора Хьюитта [5] при 25±2°C. Для взвешивания частиц и проростков использовали

аналитические весы ALC-110d4 (Acculab, точность $\pm 0,001$). Суспензии и контроль в пластиковых закрытых емкостях перемешивались в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 100 Вт) в течение 30 мин. Суспензии использовали для эксперимента в течение 10 мин. Для экспериментов использовали зерна пшеницы сорта Ирень (*Triticum aestivum L.*) урожая 2017 г., предоставленные доцентом Томского государственного университета Куровским А.П. В работе 10 семян выкладывали на фильтрованную бумагу в стерильные чашки Петри на равноудаленном расстоянии, затем их равномерно смачивали 7 мл приготовленных суспензий. Закрытые чашки Петри закутывали в прозрачный пакет и выдерживали в термостате ТС-1/80 при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. После выдерживания чашки доставали из термостата и стерильным пинцетом аккуратно доставали проросшие и не проросшие зерна и выкладывали их на чёрную ткань для фотографирования и измерения средней длины проросшего корня у проросших зерен с помощью программы CorelDraw для расчёта степени стимулирования (R, %). На основании полученных изображений также рассчитывали всхожесть (B, %), как долю проросших семян.

После измерений проросшие семена возвращали в чашки Петри, при необходимости добавляли 3-5 мл воды и выдерживали под лампой (300 Лк) в течение 5 суток при $25 \pm 2^\circ\text{C}$. После этого стерильным пинцетом вынимали семена с корнем и зеленью, отрезали от зерна корни и побег, взвешивали и высушивали в термостате при 40°C в течение 24 ч. Затем рассчитывали скорость прироста сухой биомассы проростка и корневой индекс (RI) как отношение масс сухого корня и зеленого побега.

Результаты. Проведенные эксперименты позволили установить некоторые закономерности. Показано, что добавление в питательную среду наночастиц ZnO в концентрации 10 мг/л оказывает стимулирующее влияние на корнеобразование пшеницы. Например, в среде с концентрациями ZnO 10...100...1000 мг/л длина корня увеличивается на 28...50...43% соответственно (рис.1). При увеличении концентрации частиц от 10 до 1000 мг/л в среднем величина R, % в средах с содержанием частиц имеет положительные значения, а при концентрации 10000 мг/л корнеобразование подавляется. Так, в ряду концентраций 10...100...10000 мг/л величина R составляет +27...+50...-9%, соответственно (рис.1).

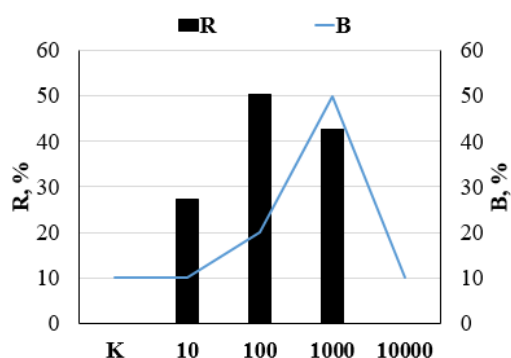


Рис. 1. Влияние наночастиц ZnO на степень стимулирования корня (R, %) и всхожесть (B, %) проростков



Рис. 2. Влияние наночастиц ZnO на корневой индекс (КИ) и скорость прироста биомассы

Установлено, что при добавлении 10 мг/л наночастиц всхожесть, корневой индекс и скорость роста биомассы не меняются, но при увеличении концентрации цинка эти параметры меняются неоднозначно. Так, с увеличением концентрации ZnO всхожесть семян, увеличивается по сравнению с контролем, а при концентрации 1000 мг/л превышает контроль на 40% (рис.1). Далее, увеличение

концентрации наночастиц привело к уменьшению корневого индекса на 22,8...49,8% (рис.2). Такие данные свидетельствуют об изменении стрессоустойчивости растения в исследуемых условиях. Очевидно, что увеличение концентрации ZnO средняя скорость роста побегов увеличивается и составляет 62...95...112...123 мг/сутки (рис.3) при концентрациях наночастиц 10...100...1000...10000 мг/л, соответственно.

Заключение. В результате проведённых исследований было показано, что добавление наночастиц ZnO со средним размером 25 нм в среду прорастания семян пшеницы приводит к изменению биометрических параметров проростков. Установлено, что в ряду концентраций 10...100...1000...10000 мг/л степень стимулирования корня, корневой индекс и скорость прироста биомассы увеличиваются, что свидетельствует о явном стимулирующей действии наночастиц на процесс корнеобразования пшеницы в выбранных условиях пшеницы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kibbey T.C.G., Strevett K.A. The effect of nanoparticles on soil and rhizosphere bacteria and plant growth in lettuce seedlings // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 221. – P. 703–707.
2. Awan S., Shahzadi K., Javad S., Tariq A., Ahmad A., Ilyas S. A preliminary study of influence of zinc oxide nanoparticles on growth parameters of *Brassica oleracea* var *italica* // *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*. – 2021. – Vol. 20. – P. 18-24.
3. Thuesombat P., Hanningbua S., Akasit S., Chadchawan S. Effect of silver nanoparticles on rice (*Oryza sativa* L. cv KDML 105) seed germination and seedling growth // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2014. – Vol. 104. – P. 302-309.
4. Du W., Yang J., Peng Q., Liang X., Mao H. Comparison study of zinc nanoparticles and zinc sulphate on wheat growth: From toxicity and zinc biofortification // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 227. – P. 109-116.
5. Hewitt E. J. Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition. – FR: Commonwealth Agricultural Bureaux, 1966. – 547 p.

УДК 543.054:543.51:543.544.5.068.7:547.752:615.32

**СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДОЛ-3-КАРБИНОЛА И 3,3'-ДИИНДОЛИЛМЕТАНА В
ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС**

А.П. Лакеев^{1,2}

Научный руководитель: с.н.с., к.б.н. Е.А. Яновская¹

¹Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 634028

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: lakeevs@mail.ru

**HPLC–MS/MS METHOD FOR THE SIMULTANEOUS QUANTIFICATION OF INDOLE-3-
CARBINOL AND 3,3'-DIINDOLYLMETHANE IN HUMAN PLASMA**

A.P. Lakeev^{1,2}

Scientific Supervisor: Senior Researcher, PhD E.A. Yanovskaya¹

¹Goldberg Research Institute of Pharmacology and Regenerative Medicine, Russia, Tomsk, Lenin ave., 3, 634028

²National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. *Indole-3-carbinol (I3C) is a dietary constituent derived from glucobrassicin, found in cruciferous vegetables. This compound is the subject of on-going biomedical research due to its possible antiatherogenic, anticarcinogenic, and antioxidant effects. The antitumor properties are mainly associated with its main metabolite – 3,3'-diindolylmethane (DIM). It is known, that the biological activity of the chemical compound is manifested in the concentration range of ng/mL. Currently, there are no validated analytical methods that allowed the determination of I3C and DIM in various human biological samples. Therefore, the aim of the present study was to develop and validate a simple and highly sensitive HPLC–MS/MS method for simultaneous quantification of I3C and DIM in human plasma. The acetonitrile-induced protein precipitation method was adapted for extracting the analytes from human plasma. The separation was conducted using Macherey–Nagel Nucleodur C₈ ec column at 40°C under gradient elution with 5 mM ammonium formate in water (A) and acetonitrile (B) mobile phases. The flow rate was 0.50 mL/min with a total analysis run time of 10.5 min. I3C and DIM were eluted at 4.81 ± 0.03 and 8.71 ± 0.03 min, respectively. 4-Methoxy-1-methylindole was used as an internal standard. The analytes were monitored using multiple reaction monitoring scans in positive polarity mode. The ion transitions were at m/z 130.2 → 77.2 (I3C), 247.2 → 130.2, and 130.2 → 77.2 (DIM). The method showed good linearities for I3C and DIM within the range of 20–500 ng/mL and 5–500 ng/mL, respectively. Conclusively, the method has been successfully applied to the analysis of volunteers' plasma samples after a single and multiple oral administration of a drug containing I3C as the active substance.*

Введение. Рак является одной из ведущих причин смертности во всем мире. Так, по данным на 2020 год было зарегистрировано 19.3 млн новых случаев заболевания и 10 млн смертей, связанных с раком [1]. Современные системные методы лечения, как правило, не позволяют избавиться от

метастатических видов рака, а носят лишь паллиативный характер, направленный на улучшение качества жизни и относительно невысокое увеличение выживаемости. В связи с чем актуальной задачей является поиск потенциальных биомолекул-кандидатов, способных ингибировать инвазию раковых клеток и метастазов. Одним из таких веществ является 3,3'-дииндолилметан (ДИМ, 3,3'-метандиилбис-(1H-индол), рис. 1) – основной метаболит индол-3-карбинола (ИЗК, 1H-индол-3-илметанол, рис. 1), содержащегося в овощах семейства крестоцветных. В результате ряда проведенных исследований установлено, что ИЗК при попадании в кислую среду желудка мгновенно подвергается гидролизу и впоследствии олигомеризуется с образованием различных производных, среди которых преобладает димер – ДИМ.

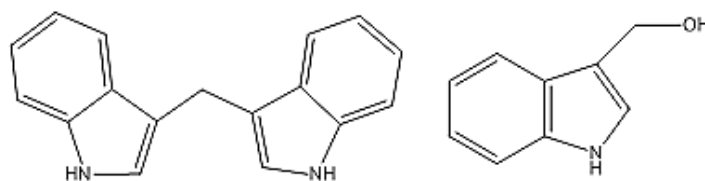


Рис. 1. Структурные формулы 3,3'-дииндолилметана (слева) и индол-3-карбинола (справа)

На данный момент известно несколько валидированных аналитических методик определения ИЗК и ДИМ в плазме крови, а также в гомогенатах тканей печени и почек мышей методом ВЭЖХ–УФ. Как известно, плазма крови мышей имеет иной биохимический состав по сравнению с плазмой крови человека. Кроме того, предложенные методики не обладают достаточной чувствительностью и являются довольно времязатратными. В связи с чем целью настоящей работы являлась разработка и валидация экспрессного, чувствительного и точного ВЭЖХ–МС/МС метода определения ИЗК и ДИМ в плазме крови человека для проведения рутинного анализа.

Экспериментальная часть. В качестве стандартных образцов использовали сертифицированные субстанции (содержание основного вещества не менее 99.00%) индол-3-карбинола, 3,3'-дииндолилметана и 4-метокси-1-метилиндола, выступающего в роли внутреннего стандарта (ВС). Извлечение исследуемых веществ из плазмы крови человека осуществляли методом жидкостно-жидкостной экстракции CH_3CN (сорт 0, ос.ч.) с одновременным высаливанием 3 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Валидацию биоаналитической методики совместного определения ИЗК и ДИМ проводили в соответствии с рекомендациями [2, 3].

Пробоподготовка образцов интактной плазмы крови человека, хранившейся при -32°C и предварительно размороженной при комнатной температуре, проводилась с помощью роботизированной системы Microlab STARlet (Hamilton, Швейцария). Для этого к градуировочным, контрольным и нулевым образцам общим объемом 300 мкл добавляли 50 мкл ВС ($c = 2.50$ мкг/мл), 300 мкл 3 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 400 мкл охлажденного CH_3CN ; в пробы холостых образцов вместо ВС вносили 50 мкл CH_3CN . Далее смесь перемешивали на вихревом встряхивателе при 2100 об/мин в течение 10 мин и центрифугировали при $13500 \times g$ и 4°C в течение 10 мин. После чего отбирали 300 мкл верхней органической фракции и помещали в виалу. Аликвоту объемом 20 мкл использовали для дальнейшего анализа.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием аналитической системы на базе жидкостного хроматографа Nexera XR (Shimadzu, Япония) и гибридного масс-спектрометра с

тройным квадруполем AB Sciex QTRAP 3200 (AB Sciex, США). Хроматографирование осуществляли в градиентном режиме: 0 мин – 50% Б, 9.0 мин – 90% Б, 9.5 мин – 50%, 10.5 мин – 50% Б. В качестве подвижной фазы использовали CH_3CN (элюент Б) и 5 мМ водный раствор HCOONH_4 (элюент А). Оптимальные условия разделения достигались при скорости потока элюента 0.50 мл/мин на аналитической колонке Macherey–Nagel Nucleodur C8 ec (октил, 150×4.6 мм, 5 мкм, 100 Å), которую термостатировали при 40°C. Пробы в автосAMPLере хранили при 10°C. Общее время анализа составило 10.5 мин со средними временами удерживания 4.81 ± 0.03 мин для ИЗК и 8.71 ± 0.03 для ДИМ (рис. 2). Фрагментацию соединений проводили методом электрораспылительной ионизации при 400°C. Для их идентификации использовали режим мониторинга заданных реакций с регистрацией положительно заряженных ионов на основе переходов m/z : 130.2 \rightarrow 77.2 (ИЗК), 247.2 \rightarrow 130.2 и 130.2 \rightarrow 77.2 (ДИМ).

Закключение. Таким образом, была разработана и валидирована в соответствии с [2, 3] методика совместного определения ИЗК и ДИМ в плазме крови человека, отличающаяся высокой чувствительностью, селективностью, приемлемой точностью и надежностью. Предложенный способ пробоподготовки (жидкостно-жидкостная экстракция ацетонитрилом с высаливанием 3 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) отличается простотой и экспрессностью выполнения.

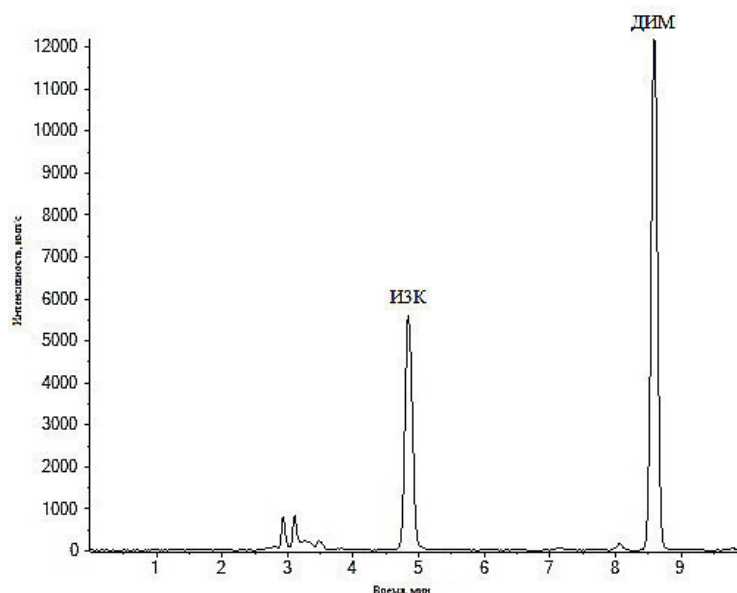


Рис. 2. Репрезентативная хроматограмма смеси стандартных образцов 3,3'-дииндолилметана и индол-3-карбинола, экстрагированных из плазмы ($c = 500$ нг/мл, переход m/z 130.2 \rightarrow 77.2)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The International Agency for Research on Cancer. Globocan 2020: New global cancer data. <https://gco.iarc.fr> (16.02.2021).
2. Guideline on bioanalytical method validation. European Medicines Agency – Committee for Medicinal Products for Human Use. 2011.
3. Государственная Фармакопея РФ XIV издания. М.: ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Минздрава России, 2018. <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php> (16.02.2021).

УДК 665.658.2: 621.892.31

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО
НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ С РАСТИТЕЛЬНЫМИ
МАСЛАМИ**

Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: научный сотрудник, инженер К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: logacheva_dasha@list.ru

**CONVERSION DIRECTIONS RESEARCH OF HEAVY PETROLEUM OIL COMPONENTS UNDER
CONDITIONS OF JOINT CONVERSION WITH PLANT OILS**

D.N. Logacheva, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: researcher, engineer K.B. Krivtsova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: logacheva_dasha@list.ru

***Abstract.** The papere discusses an alternative method for processing oil residues of highly paraffinic heavy oil from the Usinsk field with plant oil. We made the thermolysis of the original fuel oil, as well as the thermolysis of fuel oil in the presence of sunflower oil. Also, we studied the composition of the products depending on the amount of oil additives.*

Введение. В настоящее время объем добычи легких нефтей снижается, в связи с этим возрастает интерес к изучению нетрадиционного тяжелого нефтяного сырья (природные битумы, битуминозные пески, асфальт), тяжелой нефти и нефтяных остатков. Особенностью данного сырья является высокое содержание гетероатомных высокомолекулярных соединений, а именно смол и асфальтенов. Классические методы переработки неэффективны для данного вида сырья, так как содержащиеся в нефтяных остатках металлы и гетероатомные соединения являются каталитическими ядами. В связи с этим наиболее актуальными становятся новые альтернативные методы переработки тяжелого сырья, направленные на улучшения качества продуктов процесса [1] с применением концепции «зеленая химия», идеей которой является использование возобновляемых ресурсов окружающей среды. В нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей отрасли данная концепция применяется для создания и использования нетоксичных катализаторов, а также для создания реагентов, которые увеличили бы выход ценных светлых дистиллятов [2]. В качестве такой добавки следует выделить растительные масла, поскольку они являются доступными, нетоксичными и, конечно, возобновляемыми.

Цель — изучить влияние, которое оказывает растительное масло на глубину конверсии мазута в процессе термического крекинга.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования был выбран мазут нефти Усинского месторождения (Россия) и нерафинированное подсолнечное масло (НПМ). Мазут получали с

помощью разгонки на аппарате АРН-2, отбирая фракции, выкипающие до 350 °С. При отборе фракции 170 – 180 °С температура куба аппарата АРН-2 в процессе разгонки достигала 280 °С при атмосферном давлении, а фракцию 180 – 350 °С отбирали под вакуумом и более низких температурах куба. Физико-химические свойства мазута и НПМ приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исходной нефти и полученного из него мазута

Показатели	Усинская нефть	
	исходная	мазут
Плотность, кг/м ³	966,7	976,5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	827,0	- *
Температура застывания, °С	- 14,0	82,0
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	365	620
Элементный состав, мас. %:		
С	84,94	85,42
Н	11,98	10,28
S	1,98	2,41
N	0,63	0,71
О	0,47	1,18
Н/С	1,68	1,43
Содержание, мас. % :		
- n-алканов	1,27	1,72
- твёрдых парафинов	1,24	1,62
Компонентный состав, мас. %:		
- масел	73,9	54,5
- смол силикагелевых	18,0	37,0
- асфальтенов	8,1	8,5
Начало кипения, °С	140	350

*-вязкость не определяли, так как при данной температуре нет свободного истечения

Для того, чтобы иметь представление о продуктах превращения мазута, сначала проводили крекинг без добавления масла. Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см³, оснащённом термопарой, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали сырьё, продували аргоном (для исключения попадания кислорода воздуха) и герметично закрывали. Эксперименты проводили при температуре 450 °С в течение 2 ч. После проведения термоллиза и охлаждения автоклава до 25 °С газообразные продукты собирались в пробоотборник жидкие и твердые продукты помещались в бюкс. После проводили крекинг мазута тяжелой нефти с добавкой НПМ в количестве 2 и 12 % от массы при тех же условиях.

Результаты. Для полученных жидких продуктов проводили термогравиметрический анализ, результаты которого представлены на рисунке 1. Данный метод позволяет определить изменения массы образца в результате термического воздействия.

Таблица 2

Физико-химические характеристики нерафинированного подсолнечного масла

Показатели	Значение
Плотность, кг/м ³	920,7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	63,68
Йодное число, г I ₂ /100 г	34,02
Кислотное число, мг КОН/100 г	0,79
Зольность, % масс.	0,014
Элементный состав, мас. %:	
С	77,56
Н	10,70
S	0,01
N	0,49
О	11,24
Содержание жирных кислот, мас. %:	
- пальмитиновая(C ₁₆ :0)	7,1
- стеариновая(C ₁₆ :0)	5,2
- олеиновая(C ₁₈ :1)	14,6
- линолевая(C ₁₈ :2)	73,1

*-в скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей в молекуле кислоты

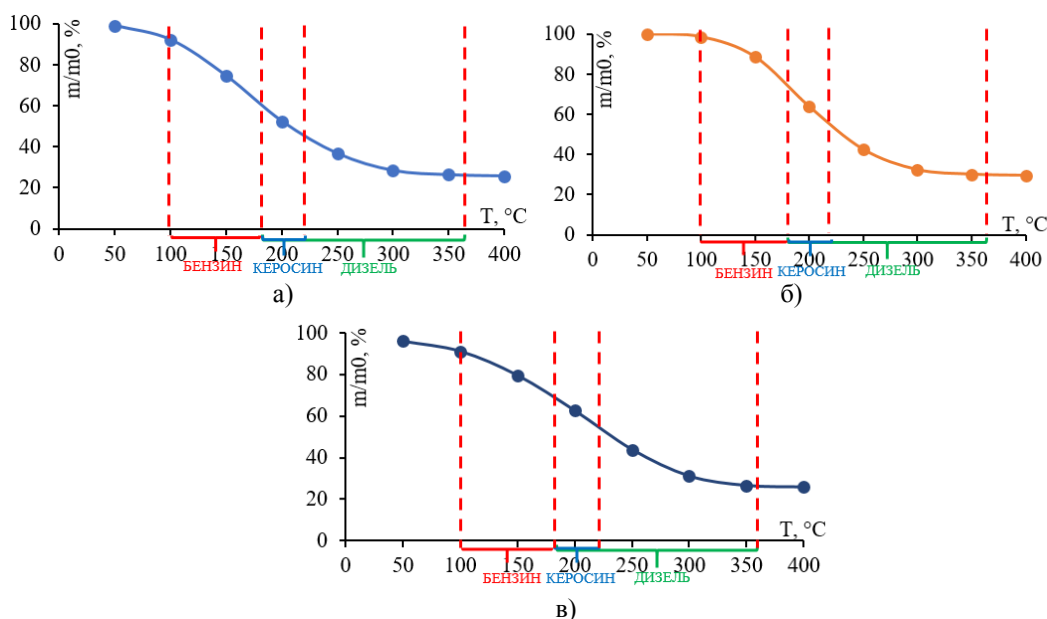


Рис. 1. Термогравиметрические кривые:

а) УМ без добавки НПМ, б) УМ+2 мас. % НПМ, в) УМ+ 12 мас. % НПМ

При разгонке мазута Усинского месторождения без растительного масла (Рисунок 1а) можно увидеть широкий спектр светлых фракций, общий выход которых составил 73,7 %, из которых 7,7 % - бензиновая, а 66,0 % - дизельная фракции.

Отметим, что при добавлении 2 мас. % растительного масла (Рисунок 1б) выход бензиновой фракции увеличился более чем в 4,7 раз, а дизельной уменьшился в два раза. Увеличение масляной добавки до 12 масс. % (Рисунок 1в) по сравнению с крекингом мазута без добавки так же приводит к увеличению бензиновой фракции в 4,9 раз, а количество дизельной фракции уменьшается на 45,0 %.

Выводы. Увеличение бензиновой фракции при различной концентрации масла объясняется реакцией деструкции легких компонентов используемого сырья. В качестве легких компонентов могут выступать парафины и карбоновые кислоты, которые входят в состав НПМ. При достижении необходимых термобарических параметров происходит разрыв двойной связи в НПМ, тем самым, самоиницируя рекомбинацию макрорадикалов высокомолекулярных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов М.А. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. — Томск, 2019. — 5 с.
2. Петрухина Н.Н. Регулирование превращений компонентов высоковязких нефтей при их подготовки к транспорту и переработки: Автореф. дис на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва: 2014 г. — 183 с.

УДК 547.972.35+615.322

**ВЫЯВЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ
ГОРНОГО АЛТАЯ**А.Д. Макарюк

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Ларина

Горно-Алтайский государственный университет,

Россия, Республика Алтай, г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1, 649000

E-mail: makaryuk_a09@bk.ru**IDENTIFICATION OF THE CONTENT OF FLAVONOIDS IN MEDICINAL PLANTS OF GORNIY ALTAI**A. D. Makaryuk

Scientific Supervisor: Docent, Ph.D. G.V. Larina

Gorno-Altai State University, Russia, Republic of Altai, St. Lenkina, 1, 649000

E-mail: makaryuk_a09@bk.ru

***Abstract.** Medicinal plants of Gorny Altai represent a diverse set of biologically active substances belonging to different classes of organic compounds. There are known valuable phytochemical and medicinal properties of Ziziphora Clinopodioides, Potentilla erectus, meadowsweet, and marsh wild rosemary. Using a standard method of analysis, the content of flavonoids in medicinal plants of the Northern and Northeastern Altai was identified. The flavonoid content was determined by differential spectrophotometry with the reagent AlCl₃.*

Введение. Флористическое богатство Горного Алтая оценивается в 1840 видов высших растений. Республика Алтай традиционно является источником богатого разнообразия дикорастущего сырья для интенсивно развивающегося рынка пищевых, биологически активных добавок, ингредиентов для продукции пищевой промышленности, медицины и фармацевтики Западно-Сибирского региона [1].

Флавоноиды являются представителями фенольных соединений, содержат в своей структуре фрагмент дифенилпропана (C₆-C₃-C₆) и представляющие собой чаще всего производные 2-фенилхромана (флаван) или 2-фенилхромона (флаван). Флавоноиды характеризуются структурным многообразием, высокой и разносторонней активностью и малой токсичностью. Многочисленные исследования показали, что в экспериментальных и биологических системах флавоноиды проявляют антирадикальное и антиокислительное действие. Проведенными исследованиями подтверждено положительное влияние растительных антиоксидантов и общее оздоравливающее (органопротекторное) действие на организм человека за счет адаптогенных, антиоксидантных и тонизирующих свойств флавоноидов [2].

Целью проводимых исследований является изучение количественного содержания флавоноидов в исследуемых лекарственных растениях Горного Алтая.

Экспериментальная часть. Объектами наших исследований являются трава зизифоры пахучковидной; побеги лапчатки прямостоячей (курильского чая); листья лабазника вязолистного (таволги); побеги багульника болотного. Образцы сырья собраны в Северном и Северо-Восточном Алтае в фазу цветения – в июле, августе 2019 и 2020 г. Воздушно-сухое сырье измельчали в лабораторном

измельчили и просеивали через сито с диаметром 2 мм. Сумму флавоноидов в исследуемых лекарственных растениях определяли методом дифференциальной спектрофотометрии в пересчете на рутин [3, 4]. Регистрация электронных спектров водно-спиртовых извлечений анализируемого растительного сырья и стандартного раствора рутина проводилась на спектрофотометре «ЮНИКО 1201» при аналитической длине волны 412 нм [5].

УФ-спектры построены посредством интерполяции кубическими сплайнами функциональной зависимости оптической плотности от длины волны, представленной набором точек, в среде «Mathematica 11.0».

Флавоноиды с 1 – 2% спиртовым раствором алюминия хлорида образуют окрашенные соединения (желтая, зеленая окраска), имеющие желто-зеленую флуоресценцию при длине волны 366 нм (батохромный сдвиг). В образовании батохромного комплекса принимают участие свободные 3- и 5-ОН-группы флавоноидов. Указанная реакция специфична и используется для количественного определения флавоноидов [4].

Результаты.

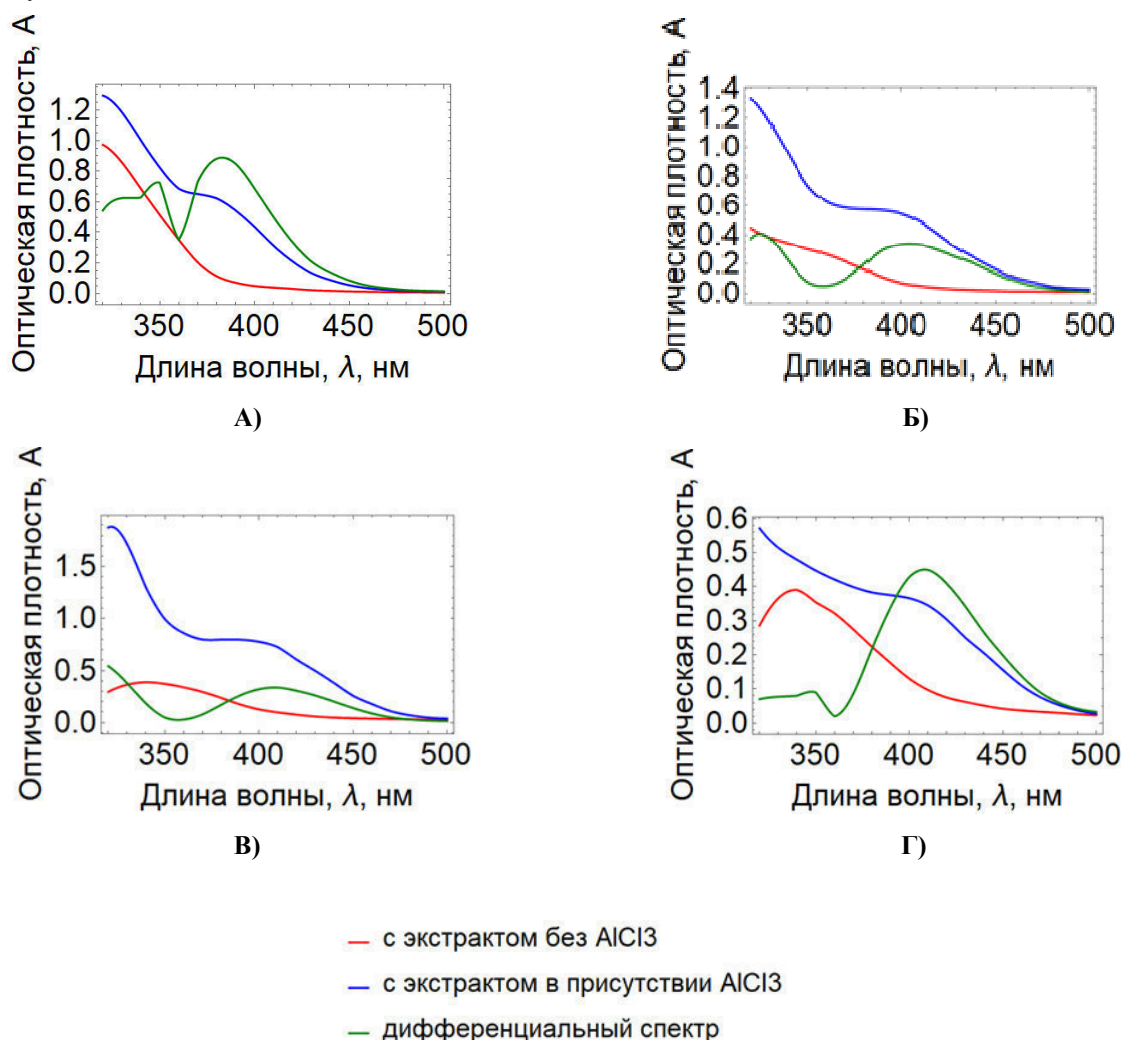


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры растворов водно-спиртовых извлечений: А - из травы зизифоры пахучковидной; Б- из побегов лапчатки прямостоячей; В - из листьев лабазника вязолистного; Г- из побегов багульника болотного

На рисунке 1 представлены интегральные спектры водно-спиртовых извлечений из анализируемого растительного сырья, интегральные спектры комплексных соединений флавоноидов с реагентом $AlCl_3$ и дифференциальные спектры комплексных соединений флавоноидов с реагентом $AlCl_3$. Для флавоноидов лабазника вязолистного, лапчатки прямостоячей и багульника болотного правомерно использовать в качестве стандарта рутин: с λ_{max} 412 нм. В водно-спиртовых извлечениях зизифоры пахучковидной преобладают флавоноиды, комплексы которых с $AlCl_3$ доставляют максимумы при меньшей λ : 375-385 нм. Согласно установленным λ_{max} для ряда флавоноидов в водно-спиртовом экстракте зизифоры пахучковидной возможно присутствие: 7-О-рамнозида (372 нм); мирицетина: (377 нм); рамнетина: (375 нм); изорамнетина: (375 нм) [2]. В связи с отсутствием в лаборатории указанных стандартов сумма флавоноидов в зизифоре пахучковидной рассчитана с использованием в качестве стандартного вещества - рутин.

Использование в качестве стандартного вещества рутин при определении флавоноидов в лапчатке прямостоячей, в лабазнике вязолистном и в багульнике болотном подтверждено дифференциальными спектрами водно-спиртовых экстрактов с реагентом $AlCl_3$; λ_{max} составляет 412 нм.

Заключение. Содержание суммы флавоноидов, определенное методом дифференциальной спектрофотометрии при аналитической длине волны 412 нм в пересчете на рутин составляет в траве зизифоры пахучковидной – 4,72 %; в побегах лапчатки прямостоячей – 8,36 %; в листьях лабазника вязолистного – 9,25 %; в побегах багульника болотного – 4,72 %.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Алтай в рамках научного проекта № 20-416-040005».

Консультации по использованию программы «Mathematica 11.0» для построения спектров даны Кайгородовым Е.В., руководителем научно-исследовательской лаборатории алгебры и математических методов в естественных науках, ГАГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемов И.А., Королюк А.Ю., Лашинский Н.Н. и др.; под общ. ред. И. Э. Смелянского, Г. А. Пронькиной. Ключевые ботанические территории Алтае-Саянского экорегиона. — Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. – 260 с.
2. Корулькин Д.Ю. Музычкина Р.А. Биологически активные вещества растений: выделение, разделение, анализ. Казахстан, 2006. – С. 378-380.
3. Марахова А.И. Применение принципа сквозной стандартизации в анализе флавоноидов травы пустырника и препаратов на его основе // Аналитические методики и методы контроля. Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2016. – №1 (14). – С. 150-154.
4. Сорокина О.Н. Спектрофотометрическое определение суммарного содержания флавоноидов в лекарственных препаратах растительного происхождения // Известия Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2013. – Т. 13, вып. 3. – С. 8-11.
5. Куркин В.А. Разработка методики количественного определения суммы флавоноидов в цветках боярышника полумягкого // Химия растительного сырья. – 2019. – №3. – С.137-144.

УДК 631.453

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБРАЗЦАХ ПОЧВ БАСЕЙНА РЕКИ ЧУЯ

Н.А. Манченко

Научный руководитель: доцент, к.г.н. Т.В. Больбух

Горно-Алтайский государственный университет, Россия, Республика Алтай,

г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1, 649000

E-mail: nik.man.biz@ya.ru

**ANALYSIS OF HEAVY METAL CONTAMINATION IN SOIL SAMPLES OF THE CHUYA RIVER
BASIN**

N.A. Manchenko

Scientific Supervisor: Docent, PhD, T.V. Bolbukh

Gorno-Altai state University, Russia, Republic of Altai, St. Lenkina, 1, 649000

E-mail: nik.man.biz@ya.ru

***Abstract.** In the present study, we performed analysis of the amount of heavy metals in soil samples of the Chuya river basin.*

Введение. К одним из основных загрязняющих веществ, поступающих в природные водные системы, относятся тяжелые металлы (ТМ). Тяжелые металлы оказывают одно из наиболее отрицательных влияний, как на качество почв и вод, так и на водные экосистемы в целом [1]. Сами почвы становятся источником вторичного загрязнения приземного слоя атмосферы, поверхностных и грунтовых вод. Несмотря на свою удаленность от промышленных районов территория исследования Республики Алтай (РА) подвержена антропогенному влиянию. На территории исследуемых регионов имеются запасы лекарственного растительного сырья. Исследованиями установлено, что содержание биологически активных компонентов в лекарственных и пищевых растениях зависит в том числе от микроэлементарного состава почв. Анализ практического опыта доказывает необходимость и важность проведения мониторинга экологической обстановки в регионе исследований.

Экспериментальная часть. Анализы проб, выполнены на базе аналитической лаборатории Горно-Алтайского государственного университета. Эксперимент проводился на пробах почвы бассейна реки Чуя, взятой в высокогорной зоне Республики Алтай, административные районы Кош-Агачский и Улаганский.

Отбор проб почвы производился из верхнего гумусового горизонта (до глубины 10-15 см) по ГОСТ 17.4.3.01-83, размер ячейки сетки составлял 100 м. Всего было отобрано 18 проб, каждая из которых упаковывалась в полиэтиленовый пакет с указанием номера на этикетке. Опробование сопровождалось полевой документацией с указанием номера пробы, характеристики отложений. Затем происходило изучение проб в лабораторных условиях. Предварительно пробы были доведены до воздушно-сухого состояния и просеянных через сито диаметром 1 мм [2]. Определение ТМ выполнено на атомно-абсорбционном спектрофотометре Квант-2.

Схема пробоподготовки ПУ:

1. К навеске почвы (растения) ≈ 1 грамм добавляется 15 мл 1М HNO_3 , смесь доводится до кипения и кипятится 30 минут, охлаждается до 50-70°C.
2. После добавления 5 мл конц. H_2O_2 доводится до кипения и кипятится 10-15 минут.
3. После проба охлаждается, отфильтровывается в мерную колбу на 50 мл через фильтр «белая лента», осадок промывается 1М HNO_3 , объём доводится до 50 мл 1М HNO_3 в мерной колбе, отбирается 1 мл для минерализации.

Для подготовки пробы проводится процесс минерализации:

4. Кварцевые стаканчики, в которых будет производиться минерализация пробы, промываются шавелевой кислотой, ополаскиваются H_2SO_4 конц., прокаливаются при $t^0 = 450$ °C, затем охлаждаются.
5. Добавляется 2 мл, HNO_3 конц., затем упаривается при $t^0 135$ °C до 0,5 мл, после добавляется 1 мл пробы.
6. Затем проба при добавлении 0,5 мл HNO_3 конц. + 0,5 мл H_2O_2 конц. упаривается досуха при $t^0 = 130-135$ °C. Данный шаг повторяется 3-5 раз.
7. Финальная обработка пробы проводится при добавлении 0,5 мл HNO_3 конц. + 0,5 мл H_2O_2 конц., проба выдерживается при $t^0 = 450$ °C 30 минут, затем охлаждается и доводится до объёма 10 мл. 1 М HNO_3 в мерной колбе [4].

Результаты. По анализу фактического материала геохимического опробования выявлено незначительное превышение в окрестностях с. Акташ ПДК марганца и свинца, превышение ПДК кобальта в 3,7 раз, и значительное превышение ПДК меди в 35,2 раз. В селитебной зоне с. Кош-Агач в долине реки Чуя было выявлено завышенное содержание свинца 1,4 ПДК и меди 7,3 ПДК.

Опробование проводилось методом АСС (Квант-2) были получены результаты, приведенные в таблице 1. Содержание ТМ рассчитано как среднее из 9 проб, отобранных в каждом исследуемом районе. Основным нормативным показателем при оценке окружающей среды является значение ПДК – предельно допустимых концентраций химических элементов, превышение над которым свидетельствует о наличии загрязнения компонентов окружающей среды – почв, вод.

Таблица 1

Результаты анализа проб почв на содержание ряда тяжелых металлов

Химический элемент	Среднее содержание в исследуемой почве (мг/кг)		Величина ПДК (мг/кг) [3]	Лимитирующий показатель вредности
	с. Акташ	с. Кош-Агач		
Mn	1643,2444	336,3517	1500	общесанитарный
Co	18,4378	4,8709	5	общесанитарный
Cu	105,6554	22,7765	3	общесанитарный
Pb	38,8387	44,5959	32	общесанитарный

Заключение. На основе полученных данных наблюдается значительное превышение ПДК меди и незначительное превышение ПДК свинца в селе Акташ и Кош-агач. Повышенное содержание кобальта и марганца было отмечено в селе Акташ. В результате исследования концентрационный ряд валовых форм металлов имеет вид: $\text{Fe} \gg \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co}$.

Концентрации исследуемых химических элементов в почвах, можно считать фоновыми так как эти почвы не подвержены антропогенному влиянию. Значительные колебания содержания марганца в исследуемых почвах связаны различным содержанием слаборазложившегося органического вещества и грубого гумуса в верхних слоях, так как данный слой непосредственно был отобраны для анализа и имел

кислую реакцию почвенной вытяжки. Наибольшие значения марганца были зафиксированы в с.Кош-Агач, так же были зафиксирован максимум меди в высокогорной зоне (105,6554 мг/кг) Так, максимальный переход в раствор марганца, предположительно начнется только после выноса основной массы железа, а затем остальных металлов меди, свинца, кобальта.

Исследования, представленные в данной работе выполнены в рамках регионального гранта «Разработка способов получения экстрактов, обогащённых биологически активными компонентами, являющихся основой профилактических средств наружного применения из регионального растительного сырья», № 20-416-040005 p_a_

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давыдова О.А., Коровина Е.В., Ваганова Е.С. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8., №2. – С. 40-50.
2. Методические указания по определению микроэлементов в почвах, кормах и растениях методом атомно-абсорбционной спектроскопии / ЦИНАО. М., 1985. С. 30 - 31.
3. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91): Гигиенические нормативы. М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России. 8 с.
4. ПУ 12-2009. Методика разрушения органических веществ в пробах природных, питьевых, сточных вод, почв, донных отложений, пищевых продуктов и продовольственного сырья, комбикормов, биологических объектов с целью последующего определения тяжелых металлов;

УДК 7642

**РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ СТРУЙНОЙ МЕЛЬНИЦЫ ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ
ФТОРАНГИДРИТОВЫХ ОТХОДОВ**А.В. Матвиенко

Научный руководитель: инженер, В.В. Матвиенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: akeksandra.ru@mail.ru

**DEVELOPMENT OF THE DESIGN OF A JET MILL FOR GRINDING FLUOROANHYDRITE
WASTE**A.V. Matvienko

Scientific Supervisor: engineer, V.V. Matvienko

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: akeksandra.ru@mail.ru

***Abstract.** For grinding waste, constructions are used that relate to devices for ultrafine grinding, namely, jet mills, and can be used for grinding bulk materials, such as fluoroanhydrite. Recently, a huge attention is paid to impact mills actions and jet mills that characterized by high purity of products, large degrees of dry grinding, low metal consumption, high specific performance and relatively low unit costs. A jet mill with a baffle plate includes loading units, counter-flow nozzles for supplying compressed energy carrier, a grinding chamber, an ash removal pipe with a baffle plate and accelerating tubes, coaxially located one to the other and made in the form of sections connected in series, consisting of a cylindrical diffuser site and confuser. The confuser of the previous section is connected to the diffuser of the subsequent section through a cylindrical element. As a result - the expansion of the arsenal of technical means for a similar purpose, intended for grinding mineral raw materials with a simultaneous intensification of the grinding process.*

Введение. Данная модель относится к устройствам для сверхтонкого помола, а именно к струйным мельницам. Она может быть использована для измельчения сыпучих материалов, например, фторангидрита. Известна струйная мельница, принятая за прототип, включающая загрузочные узлы, противоточные сопла для подачи сжатого энергоносителя, разгонные трубки, соосно расположенные одна к другой, и помольную камеру. Представленные разгонные трубки выполнены в виде последовательно соединенных между собой участков, состоящих из диффузора, горловины, конфузора. Конфузор предыдущего участка соединен с диффузором последующего через цилиндрический элемент, диаметр которого равен наружному диаметру конфузора и диффузора, а конец разгонной трубки выполнен в виде горловины, помещенной в диффузоре. Основным преимуществом этой мельницы является то, что за счет такой конструкции разгоняемый газоматериальный поток, который последовательно проходит через участки разгонной трубки, испытывает на каждом из них разные по знаку и величине разрушающие силы. На цилиндрическом элементе поток ускоряется, на элементе конфузора происходит сжатие и возрастание количества столкновений частиц, на элементе диффузора

происходит скачкообразное приращение скорости потока и сил внутреннего растяжения в частицах. При таких резко переменных изменениях в разгоняемом потоке за очень малый отрезок времени, происходит ослабление внутримолекулярных связей в частицах материала. В участке разгона осуществляется частичное их разрушение. Недостатком является недостаточное измельчение загружаемого в струйную мельницу минерального сырья. Общими существенными признаками с заявляемым устройством являются наличие загрузочных узлов, противоточных сопел для подачи сжатого энергоносителя, разгонных трубок, соосно расположенных одна к другой, помольной камеры, патрубка золоуноса, также разгонные трубки выполнены в виде последовательно соединенных между собой участков, состоящих из диффузора и конфузора, при этом конфузор предыдущего участка соединен с диффузором последующего через цилиндрический элемент [1].

Экспериментальная часть. Техническая задача, на решение которой направлено предлагаемое техническое решение, заключается в интенсификации процесса помола частиц минерального сырья внутри струйной мельницы. Технический результат заключается в расширении арсенала технических средств аналогичного назначения, предназначенных для измельчения минерального сырья с одновременной интенсификацией процесса помола. Это достигается тем, что струйная мельница с отбойной плитой включает в себя загрузочные узлы, противоточные сопла для подачи сжатого энергоносителя, помольную камеру, патрубков золоуноса с отбойной плитой и разгонные трубки, соосно расположенные одна к другой, и выполненные в виде последовательно соединенных между собой участков, состоящих из диффузора, цилиндрического участка и конфузора. Конфузор предыдущего участка соединен с диффузором последующего через цилиндрический элемент. Рекомендуется отбойную плиту футеровать броней. Допускается отбойную плиту выполнять плоской формы. Целесообразнее отбойную плиту выполнять вогнутой формы. За счет такой конструкции в разгонной трубке за сравнительно малый отрезок времени, происходит ослабление внутримолекулярных связей в частицах материала и уже на участке разгона осуществляется частичное их разрушение. Размещение отбойной плиты в патрубке золоуноса обеспечивает финальное измельчение перед выводом частиц из струйной мельницы. Также материал измельчается не только за счет соударения с отбойной плитой, а также с частицами, отразившимися от отбойной плиты ранее, что обеспечивает самофутеровку. В итоге эффективность измельчения в мельнице повышается [2].

Результаты. Конструкция струйной мельницы содержит загрузочные узлы, противоточные сопла для подачи сжатого энергоносителя, разгонные трубки, состоящие из конфузора и нескольких участков, следующих один за другим, которые, в свою очередь, состоят из цилиндрического элемента, конфузора, диффузора, вновь цилиндрического участка, конфузора. На конце разгонной трубки расположен диффузор. Разгонные трубки соосно введены в помольную камеру, которая имеет патрубок пылеуноса для вывода измельченного материала на осаждение. В патрубке золоуноса размещена футерованная броней отбойная плита. Отбойная плита устанавливается в геометрическом центре патрубка золоуноса и закрепляется на штифтах. Струйная мельница работает таким образом, что измельчаемый материал через загрузочные узлы подается к противоточным соплам, в которые подается сжатый энергоноситель. Частицы материала смешиваются с энергоносителем и попадают в разгонные трубки. Здесь на участке конфузора происходит активное смешивание с энергоносителем и разгон частиц на участке цилиндрического элемента. После разгона поток частиц попадает на участок элемента конфузора, где за

счет сужения происходит резкое торможение и увеличение количества столкновений и, как следствие, увеличение сжимающих сил, действующих на частицы. Но в следующий момент времени при прохождении участка элемента диффузора поток частиц получает резкое приращение скорости и при этом, как следствие, в частицах возрастают растягивающие усилия. Силы межмолекулярного взаимодействия ослабевают и происходит частичное разрушение частиц материала. Далее поток частиц вновь ускоряется на участке следующего цилиндрического элемента и попадает на участок элемента конфузора, цикл повторяется. После прохождения разгонной трубки поток частиц через диффузор, где он окончательно разгоняется, подается в помольную камеру. Здесь два встречных потока сталкиваются и частицы измельчаются, после чего они, попадая в патрубок золоуноса, соударяясь с отбойной плитой, подвергаются финальному измельчению. Далее измельченные частицы следуют на осаждение [3]. Для понимания местонахождения отдельных элементов, можно использовать данный разрез струйной мельницы, представленный на рисунке 1.

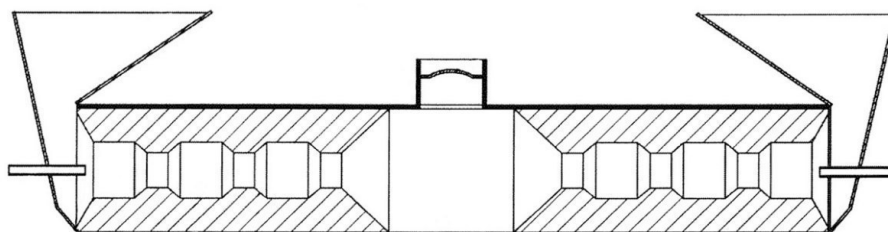


Рис. 1. Продольный разрез струйной мельницы (отбойная плита выполнена вогнутой формы)

Заключение. В результате проведенных исследований, в качестве сжатого энергоносителя использовали воздух под давлением 9 бар. При измельчении фторангидрита (фторангидрит - гранулообразный твердый побочный продукт технологии производства фтороводорода. Он представляет собой безводный сульфат кальция с некоторой примесью серной кислоты и фтороводорода) устройством-прототипом диаметр частиц находился в диапазоне 10-20 мкм. После установки в патрубке золоуноса отбойной плиты вогнутой формы диаметр частиц находился в диапазоне 1-10 мкм. Основная фракция - это фторангидрит с диаметром 3-5 мкм, около 7% фторангидрита - фракция менее 1 мкм. Таким образом, установка отбойной плиты в патрубке золоуноса позволила интенсифицировать процесс измельчения в 2 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорчук Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение. - Томск: Издательство ТГУ, 2003. - 110 с.
2. Пат. 191546 РФ. МПК8 В02С19/06. Струйная мельница с отбойной плитой / Д.В. Нарыжный, А.В. Матвиенко, М.А. Мясина. Заявлено 11.06.2019; Оpubл. 12.08.2019, Бюл. № 23. – 7 с.
3. Пат. 2036729 РФ. МПК8 В02С19/06. Струйная мельница / И.И. Мирошниченко, Д.М. Казикаев, В.С. Богданов, Ф.И. Клюка, А.Н. Потапенко, В.А. Уваров. Заявлено 29.04.1991; Оpubл. 09.06.1995, Бюл. № 23. – 4 с.

УДК 544.723.21

**СИНТЕЗ КОМПОЗИТА MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

П.А. Мацкан, Е.В. Вышегородцева

Научный руководитель: канд. хим. наук Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: pmackan2002@gmail.com

**THE SYNTHESIS OF A MIL-100(Fe)/DIATOMITE COMPOSITE WITH A HIERARCHICAL
POROUS STRUCTURE FOR THE SORPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS**

P.A. Matskan, E.V. Vyshegorodtseva

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: pmackan2002@gmail.com

Abstract. *The MIL-100(Fe)/diatomite composite was prepared by the assembly of microporous MIL-100(Fe) in the meso-macroporous structure of diatomite. It was shown that prepared composite has specific surface area of 211 m²/g and pore volume 0,18 cm³/g. The hierarchical porous structure of composites is presented by the micropores of MOF and macropores of diatomite. The sorption capacity of the composite for toluene vapor is 183 mg/g which is no less for common sorbents such as activated carbon, alumina, zeolites.*

Введение. В настоящее время одной из глобальных проблем человечества является загрязнение окружающей среды различными токсичными веществами, в том числе и летучими органическими соединениями (ЛОС) [1]. Одним из наиболее перспективных подходов к решению данной проблемы является использование сорбционно-каталитического метода очистки, для которого подбор эффективного сорбента является необходимым. В качестве сорбентов могут использоваться различные материалы: цеолиты, силикагели, углеродные материалы и т.д., но наиболее эффективными сорбентами будут вещества, включающие в себя как микропоры, так и мезо- и макропоры (иерархические материалы). Сочетание наноразмерных пор с порами микрометрового размера поможет преодолеть диффузионные ограничения при транспортировке газа и жидкости во время процесса адсорбции. Диатомит – природный материал, который представляет собой оксид кремния со сложной мезо-макропористой структурой (>50 нм) из однородных, взаимопроникающих каналов. Благодаря своей природной пористости диатомит может являться хорошим носителем для синтеза иерархического материала состава MIL-100(Fe)/диатомит, где MIL-100(Fe) микропористый металлоорганический полимер с высокими значениями удельной поверхности. В связи с этим, целью работы является синтез композита MIL-100(Fe)/диатомит с высокими значениями удельной поверхности и пористости, и исследование его сорбционных свойств на примере сорбции толуола.

Экспериментальная часть. MIL-100(Fe) был получен гидротермальным методом без использования плавиковой кислоты (HF-free synthesis). Водный раствор нитрата железа (5,3207 г) и

тримезиновой кислоты (1,824 г) перемешивали, затем помещали в стальной автоклав и выдерживали при 160°C в течение 12 ч. Полученную смесь центрифугировали, осадок промывали дистиллированной водой, затем дважды спиртом, после сушили при 120°C. Композит MIL-100(Fe)/диатомит получали направленным ростом частиц MIL-100(Fe) в порах и на поверхности диатомита. Для синтеза был взят коммерческий диатомит компании «Квант» (Россия). Для этого 10 г диатомита пропитывали раствором нитрата железа (5,3027 г) по влагоемкости и сушили при 70°C. После, к пропитанному нитратом железа диатомиту приливали раствор тримезиновой кислоты, полученную смесь выдерживали в стальном автоклаве при 160°C в течение 12 ч.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (Micromeritics, США).

Сорбционную емкость образцов по отношению к парам толуола исследовали в статических условиях эксикаторным методом. Заранее дегазированные образцы помещали в эксикатор с насыщенными парами толуола и выдерживали до полного насыщения образцов парами толуола. Количество сорбированного толуола определяли по изменению массы образцов.

Результаты. Изотермы адсорбции-десорбции азота для полученных образцов представлены на рисунке 1(а). Изотерма для MIL-100(Fe) относится к смешанному I и IV типу по классификации ИЮПАК, что указывает на наличие значительного количества микропор и широких мезопор в образце. Изотерма адсорбции-десорбции азота для диатомита характеризуется протяженной петлей гистерезиса в области относительных давлений 0,75-1,0, что указывает на наличие крупных мезопор и макропор в структуре диатомита. Изотерма адсорбции азота для композита MIL-100(Fe)/диатомит имеет заметный рост величины адсорбции в области малых относительных давлений, что указывает на наличие микропор в материале. Петля гистерезиса имеет ту же форму, что и у изотермы для диатомита. Таким образом, получен композит MIL-100(Fe)/диатомит, включающий микро- и узкие мезопоры MIL-100(Fe) и широкие мезопоры, и макропоры диатомита, т.е. материал с иерархической пористой структурой.

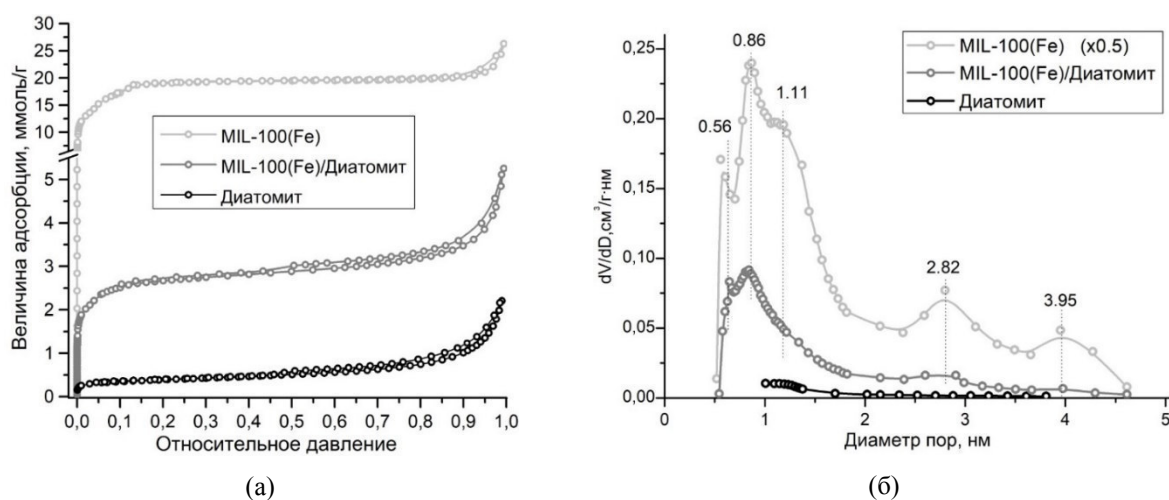


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота для исследуемых образцов (а) и соответствующие дифференциальные распределения пор по размерам (метод Horward-Kawazoe) (б)

Дифференциальное распределение пор по размерам (рисунок 1(б)) для образца MIL-100(Fe) имеет четыре выраженных максимума 0,56 нм, 0,86 нм (с плечом в 1,1 нм), 2,82 нм, 3,95 нм. Эти результаты согласуются с литературными данными, что подтверждает получение материала со структурой MIL-

100(Fe) [2]. Для композита MIL-100(Fe)/диатомит распределение пор по размерам повторяет основные максимумы, свойственные MIL-100(Fe), что указывает на наличие в композите пористой структуры MIL-100(Fe). Таким образом, композиту MIL-100(Fe)/диатомит свойственно наличие как микропор и узких мезорпор, сформированных за счет образования МОКП, так и широких мезо- и макропор диатомита, т.е. композит характеризуется иерархической пористой структурой.

Текстурные характеристики образцов представлены в таблице 1. Образец MIL-100(Fe) имеет высокие значения удельной поверхности и объема пор (1660 м²/г и 0,91 см³/г, соответственно). Его нанесение на поверхность диатомита, материала с невысокими значениями удельной поверхности и объема пор (29 м²/г и 0,08 см³/г, соответственно) привело к получению материала с относительно высокой величиной удельной поверхности и объема пор (211 м²/г и 0,18 см³/г, соответственно). Также, в таблице приведены экспериментальные величины равновесной сорбционной емкости по отношению к парам толуола а(C₇H₈) исследуемых образцов. Величина сорбционной емкости для MIL-100(Fe) составила 708 мг/г. Высокая сорбирующая способность MIL-100(Fe) обусловлена высокими значениями S_{уд}, V_{общ} и сильным π-π-взаимодействием между молекулой толуола и поверхностью. Композит имеет относительно высокую сорбирующую способность по отношению к толуолу (а = 183 мг/г), она оказалась выше значений сорбционной емкости для некоторых микропористых и мезопористых сорбентов [3].

Таблица 1

Текстурные характеристики MIL-100(Fe), диатомита и композита MIL-100(Fe)/диатомит

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{общ} , см ³ /г	а(C ₇ H ₈), мг/г
MIL-100(Fe)	1660	0.91	708
MIL-100(Fe)/диатомит	211	0.18	183
Диатомит	29	0.08	87

Заключение. Таким образом, методом гидротермального синтеза был получен композит MIL-100(Fe)/диатомит с иерархической пористой структурой (микро- мезо- и макропоры). Значения его удельной поверхности и пористости составили 211 м²/г и 0,18 см³/г, соответственно. Материал показал относительно хорошую сорбирующую способность по отношению к парам толуола (а = 183 мг/г), а значит, он может быть использован для сорбции летучих органических соединений для очистки воздуха.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект №. 0721-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu L. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – № 389. – P. 122102.
2. Seo Y.-K. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron (III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – №. 157. – P. 137 – 145.
3. Vellingiri K. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure // Chemical Engineering Journal. – 2017. – № 307. – P. 1116-1126.

УДК 547-386, 543.4

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЕРКАПТОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Р. Медведев, И. Амеличкин

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. Е.И. Маракина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: rodionmedvedev7@gmail.ru

COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITION METALS WITH MERCAPTONICOTIC ACID

R. Medvedev, I. Amelichkin

Scientific Supervisor: s.r.a., candidate of chemical science, E.I. Marakina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: rodionmedvedev7@gmail.ru

Abstract. *The possibility of synthesis of copper (I, II) and silver (I) organic complexes with a polydentate ligand has been shown. The synthesized compounds were investigated using IR spectroscopy and X-ray fluorescence analysis. During the analysis, a feature of the formation of transition metal complexes was established. It was found that silver and copper ions (Ag^+ , Cu^+) with 2-mercaptionicotinic acid interact to form the M-S bond. Cu^{2+} ions interact with the same acid to form N-Cu-S bonds, i.e. with the formation of a chelate complex.*

Введение. Координационные соединения находят широкое применение в различных областях промышленности: смягчители жесткости воды, для извлечения переходных металлов, катализаторы различных процессов и т.д. Многие из них широко распространены в природе и играют важную роль в биохимических процессах. Особый интерес представляют комплексы меди(II) благодаря своим биохимическим свойствам. Хелатные комплексы меди(II) проявляют супероксиддисмутазную активность [1, 2], бис(пиразольные) комплексы с нитратом меди (II) проявляют высокую антиоксидантную активность, исследованную на живых клетках человека [3]. Не менее привлекательными с точки зрения потенциальных биологически активных компонентов, являются соединения серебра, фармпрепараты на основе которых, широко используются (сиалор, повиаргол, аргакрил, сульфодиазинат серебра) [4]. Однако получение новых потенциальных молекул с высокими биоактивными свойствами, с низкой токсичностью, упрощенной схемой синтеза является перспективной. Не мене важным остается вопрос изучения поведения ионов переходных металлов как комплексообразователей, особенно с органическими молекулами, поскольку имеющие данные не достаточно обширны и в некоторых моментах требуют более детального изучения.

Известно, что ионы меди склонны к образованию ковалентных связей ($3d^9$), в связи с чем, могут взаимодействовать с аминным азотом и сульфидной серой органических молекул. Поэтому проведение исследований для установления специфики образования комплексов переходных металлов с органическими молекулами, в структуре которых имеется несколько гетероатомов, весьма значимо.

Цель работы заключалась в получении комплексов меди и серебра с 2-меркаптоникотиновой кислотой и исследованию структуры полученных соединений с перспективой создания потенциальных биоактивных компонентов и рассмотрению возможности извлечения переходных металлов из растворов металлических руд.

Экспериментальная часть. На сегодняшний день существует немало компьютерных программ, которые позволяют спрогнозировать биоактивные свойства различных соединений. Одной из таких программ является программа PASS. При проведении синтеза потенциальных биоактивных соединений руководствовались результатами программирования, что позволило сократить список реагентов, необходимых для получения потенциальных молекул. В качестве исходных соединений применяли кристаллогидрат хлорида меди (II) марки «хч», 2-меркаптоникотиновую кислоту «ACROS ORGANICS» (С.А.С.: 38521-46-9), фторид серебра, полученный из карбоната серебра при растворении в плавиковой кислоте, свежий хлорид меди (I), полученный по методике [5]. Согласно которой к водному раствору сульфата меди (II) добавляли стехиометрическое количество сульфита натрия, в результате выделяли осадок белого цвета – хлорид меди (I).

Получение комплекса меди (I): В химическую емкость объемом 250 мл помещали навеску массой 1 г 2-меркаптоникотиновой кислоты, которую растворяли в дистиллированной воде (17 мл), затем при перемешивании добавляли гидроксид натрия (0.25г) и свежесажженный хлорид меди (I) (0.64 г) [5]. Смесь выдерживали при комнатной температуре, наблюдали образование коричнево-оранжевого («рыжего») осадка. Смесь продолжали перемешивать в течение 30 минут, наблюдая процесс загустения, осадок становился гелеобразным. Добавляли дистиллированной воды (17 мл), отстаивали в течение суток. На следующий день смесь фильтровали на стеклянном фильтре, осадок промывали дистиллированной водой, затем спиртом и сушили в эксикаторе. На воздухе осадок становился темно-коричневым, почти черным. При добавлении воды, смесь приобретала оранжевый («рыжий») цвет.

Получение комплекса меди (II): Комплекс меди (II) с 2-меркаптоникотиновой кислотой получали по аналогии с вышеописанной методике, используя хлорид меди (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ($m = 0.5$ г), гидроксид натрия ($m = 0.28$ г) и 2-меркаптоникотиновую кислоту ($m = 1$ г). Смесь выдерживали при комнатной температуре и постоянном перемешивании 30 минут. Наблюдали выпадение осадка темно-зеленого цвета, загустения смеси не происходило. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 40°C. Полученное вещество темно-зеленого цвета с желтым оттенком.

Получение комплекса серебра (I): В химическую емкость объемом 250 мл помещали навеску массой 0.5 г 2-меркаптоникотиновой кислоты, которую растворяли в дистиллированной воде (10 мл), затем при перемешивании добавляли гидроксид натрия (0.19г) и фторид серебра (I) (0.4 г). Смесь перемешивали при комнатной температуре, наблюдали образование светло-желтого осадка. Перемешивание продолжали в течение 30 минут, наблюдая процесс загустения. Смесь фильтровали на стеклянном фильтре, осадок промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 40°C. Полученное вещество светло-желтого цвета.

Результаты. Структура полученных координационных соединений подтверждена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения полученных соединений регистрировали в области 400–4000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700, используя образцы в виде таблеток с KBr.

Наличие металла в синтезируемых комплексных соединениях подтверждали методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФЛА). Анализ проводили с помощью рентгеновского энерго-дисперсионного спектрометра ARL QUANT'X компании Thermo Scientific, США. Время съемки 60 сек.

В ИК-спектре лиганда (2-меркаптоникотиновой кислоты) обнаружены характеристические полосы поглощения S-H группы при 2546 см^{-1} , C=N группы в области $1563\text{--}1496\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания группы COO^- обнаружены в области $1680\text{--}1621\text{ см}^{-1}$.

Сопоставление ИК-спектров лиганда и его комплексов с солями Cu(I), Ag(I) и Cu(II) показало, что, изменениям подвергается положение полос поглощения симметричных валентных колебаний группы COO^- , которая при переходе от лиганда к комплексам смещаются в сторону больших частот на 29 см^{-1} , что свидетельствует о связи COO^- -Na. Кроме того, наблюдается исчезновение полосы при 2546 см^{-1} , которая присутствует в спектре лиганда, что указывает на участие SH-группы в образовании комплекса. Кроме этого, в комплексе с ионами Cu^{2+} замечено смещение полосы поглощения группы C=N ($\Delta=22\text{ см}^{-1}$) в сторону меньших частот, что говорит, об участии этой группы в образовании комплекса. Появление полос поглощения при $602\text{--}522\text{ см}^{-1}$ и $496\text{--}475\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах комплексов, отсутствующих в спектре лиганда, вероятно, относятся к валентным колебаниям связей O-Na и S-M (M = Cu, Ag), свидетельствует о координации органического лиганда к иону переходного металла атомом серы бензольного цикла. Таким образом, по результатам ИК-спектроскопического исследования синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что лиганд, содержащий в своей структуре гетероатомы, координируется атомом серы к атомам металлов (Cu(I), Ag(I)), а также кроме атома серы и атомом азота к атому Cu(II).

Полученные данные рентгено-флуоресцентного анализа (РФЛА) подтверждают наличие металлов в синтезируемых комплексах.

Заключение. В ходе проведения исследований были синтезированы комплексные соединения серебра (I), меди (I, II) с органическим лигандом, 2-меркаптоникотиновой кислотой. Установлено, что комплексы 2-меркаптоникотиновой кислоты с ионами серебра (Ag^+) и меди (Cu^+) образуют комплекс по средствам связи M-S, в то время как ион меди (Cu^{2+}) образует хелатный комплекс по средствам связи N-M-S.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Copper(II) complexes as superoxide dismutase mimics: Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity of copper(II) complexes // *Inorganica Chimica Acta*. – 2009. – V. 362, № 14. – P. 4891–4898.
2. SOD activities of the copper complexes with tripodal polypyridylamine ligands having a hydrogen bonding site // *Inorganica Chimica Acta*. – 2001. – V. 324, № 1-2. – P. 108–116.
3. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase-like activity of novel bis(pyrazole)-2,2'-bipyridyl mixed ligand copper(ii) complexes // *Dalton Transactions*. – 2009. – № 23. – P. 4488–4498.
4. Блажитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. и др. Серебро в медицине. – Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. М.: ООО Издательство Новая Волна, Издатель С. Б. Дивов, 2001. – Т. 1. – 540 с.; Т. 2. – 608 с.
5. Берсенева А. Получение хлорида меди (I) – СУНЦ МГУ. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://internat.msu.ru/chemistry/berseneva-anna>, свободный. – (дата обращения: 20.12.2019).

УДК 544.47

**ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОАКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ВИСМУТА**

Т.С. Назарова, О.А. Реутова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: tanita-naz@yandex.ru

**FORMATION OF PHOTOACTIVE NANOMATERIALS OBTAINED BY PULSE LASER ABLATION
OF BISMUTH**

T.S. Nazarova, O.A. Reutova

Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: tanita-naz@yandex.ru

Abstract. *In this work, we obtained bismuth-based nanoparticles by pulsed laser ablation from metallic Bi in water and air. The materials were studied as photocatalysts for the decomposition of Rhodamine B under LED light irradiation at 375 nm. The Bi-H₂O sample showed better photocatalytic activity.*

Введение. Наноматериалам уделяется большое внимание из-за высокого потенциала в различных сферах науки. Одним из наиболее важных их применений является фотокатализ, который позволяет разлагать токсичные органические соединения в воде и в воздухе, а также получать водород гидролизом воды под действием солнечного излучения. В качестве фотокатализаторов используются различные полупроводниковые соединения. Наиболее перспективными, наряду с TiO₂, являются различные соединения висмута: оксиды, гидроксиды, оксикарбонаты и другие. Последние обладают высокой фотокаталитической активностью [1]. Существует несколько методов получения соединений висмута, например, золь-гель, гидротермальный и импульсная лазерная абляция (ИЛА) [2].

Целью данной работы является получение наноразмерных частиц методом ИЛА мишени металлического Bi в воде и в воздухе, их характеристика и исследование фотокаталитических свойств.

Экспериментальная часть. Лазерная абляция металлической мишени висмута проводилась с использованием лазера Nd:YAG с параметрами: $\lambda = 1064$ нм, энергией импульса 160 мДж, длительностью импульса 7 нс и частотой 20 Гц. В качестве среды использовались дистиллированная вода и воздух. В результате абляции в жидкости был получен коллоидный раствор, который после сушки на воздухе при температуре ~ 60 °С становился порошком белого цвета (Bi-H₂O). Также при ИЛА дополнительно коллоидный раствор продували углекислым газом, и сушили при ~ 60 °С (Bi-H₂O-CO₂). После полученные образцы, кроме Bi-H₂O-CO₂, отжигались при температуре 400°С (Bi-Air_400 и Bi-H₂O_400).

У полученного ряда порошков исследовали кристаллическую структуру методом рентгенофазового анализа (РФА) и оптическое поглощение методом спектроскопии диффузного отражения (СДО). Фотокаталитическая активность соединений висмута оценивалась по разложению органического красителя

родамина Б с концентрацией 5×10^{-6} М. Перед проведением каталитической реакции образовавшуюся каталитическую систему выдерживали 1 час в темноте при постоянном перемешивании для установления сорбционного равновесия. Далее раствор облучался светодиодами с длиной волны 375 нм в течение 8 часов. Фотораспад красителя определялся по изменению оптической плотности раствора при длине волны 553 нм. Для сравнения активности исследуемых катализаторов рассчитывалась константа скорости фотокаталитической реакции.

Результаты. Кристаллическая структура образца Bi_2O_3 (рис. 1а) представлена смесью трех фаз. Основная фаза – карбонат висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$ (82 %) и примесью фаз оксида висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (9%) и гидроксикарбоната висмута $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (9%). Термообработка при 400 °С приводит к разложению карбоната и гидроксикарбоната висмута и образец представлен в основном фазами оксидов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (~ 54 %) и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (40%) с небольшим количеством остатков неразложившегося карбоната висмута (6%).

Спектры поглощения образца Bi_2O_3 (рис. 1б) подтверждают данные РФА: наблюдается полоса в УФ-области ~ 300 нм, которую можно отнести к поглощению карбоната и гидроксикарбоната висмута [4] и поглощение в видимой области на 400 нм (край полосы ~ 450 нм), которое относится к поглощению альфа-фазы оксида висмута [3]. После термической обработки при 400°С пик на 300 нм отсутствует у образца Bi_2O_3 , что говорит о разложении карбонатов и образовании $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Наличие дополнительного длинноволнового плеча поглощения в спектре указывает на наличие в составе образца $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

В образце $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CO}_2$ в результате дополнительного воздействия углекислого газа при синтезе, оксид почти не образуется и основная фаза (99%) – $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$. Соответственно в спектре СДО наблюдается только полоса поглощения в УФ области.

Bi_2O_3 , охарактеризованный методом РФА, содержит в себе две фазы: $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (92%) и металлический висмут (8%). После отжига при 400 °С кристаллическая структура меняется. Основной фазой становится $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (~ 98 %), что связано с переходом бета-фазы в альфа-фазу и окислением металла.

Образец Bi_2O_3 имеет значительное рассеяние во всем диапазоне спектра, что можно связать с наличием металлического висмута в частицах. Плечо поглощения с в видимой области от 400 нм (край полосы ~530 нм) можно отнести к поглощению $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [4]. На данном этапе работы плечо, относящееся к ~550 нм, объяснить не удалось. Термическая обработка при 400°С Bi_2O_3 приводит к переходу бета-фазы оксида висмута в альфа-фазу (Рис. 1а), что соответствует смещению края полосы поглощения в коротковолновую область (Рис. 1б), с небольшим плечом в области 500 нм (остатки $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

Кинетика фотодеградация раствора красителя представлена на рисунке 1 в. Из этих данных были определены константы скорости реакции (рис. 1г). Наилучшей фотокаталитической активностью обладает Bi_2O_3 ($k=1,73 \text{ ч}^{-1}$). Это связано с тем, что основной фазой в этом образце является карбонат висмута, являющийся хорошим фотокатализатором. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-400}$, содержащий в себе в качестве основной фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, характеризуется высокой скоростью разложения: $k=0,90 \text{ ч}^{-1}$, вследствие хорошего поглощения на длине волны 375 нм.

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CO}_2$ также является хорошим фотокатализатором, поскольку состоит из карбоната висмута, однако он слабо поглощает на длине волны 375 нм. Образцы, содержащие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, обладают меньшей фотокаталитической активностью, что соответствует литературным данным. Образцы, содержащие в большом количестве α - и $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, характеризуются индукционным периодом в течение 4 часов, что может быть связано с реконструкцией поверхности катализатора или образованием изомеров родамина Б.

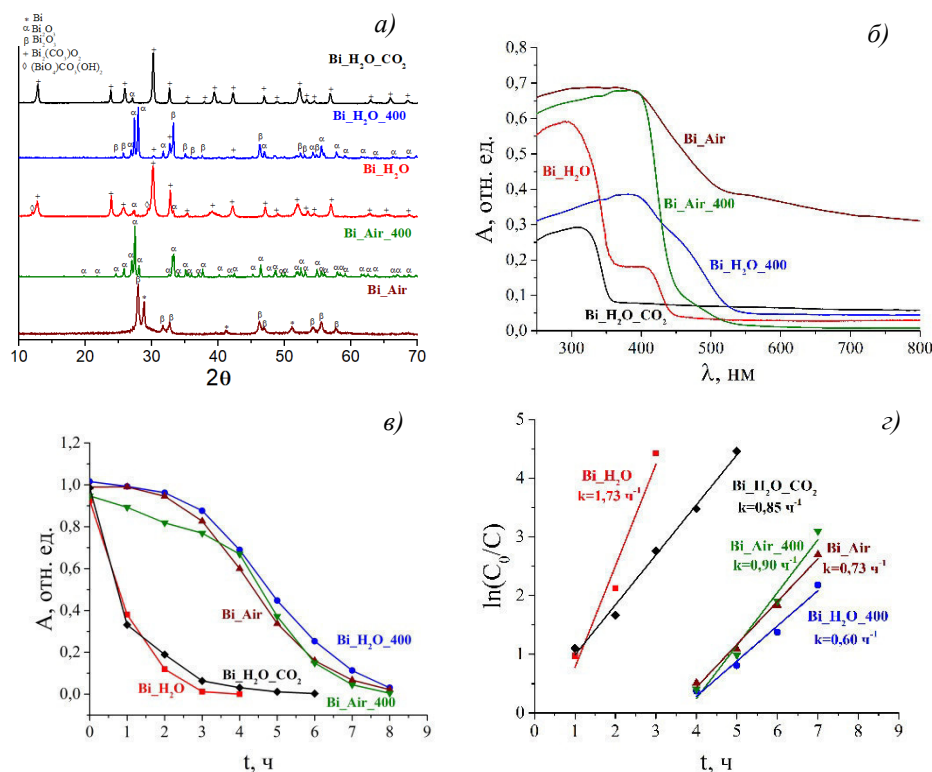


Рис. 1. Рентгенограммы (а), спектры поглощения (б) порошков, кинетические кривые разложения родамина Б (в) и константа скорости реакции (г)

Заключение. Методом ИЛА металлического висмута в воде и в воздухе были получены нанопорошки. Исследована их структура и оптические свойства. Рассмотрено и обсуждено влияние состава порошков на их фотоакаталитические свойства. Показано, что лучшей фотоакаталитической активностью обладает образец Bi_2O_3 , состоящий преимущественно из активной фазы $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$, а также содержащий фазу $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с поглощением до 450 нм, что позволяет эффективно использовать излучение LED с $\lambda = 375$ нм.

Исследование поддержано Российским научным фондом (Грант № 19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cen W., Xiong T., Tang C., et. al. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ Nano/microstructures // *Ind. Eng. Chem. Res* – 2014 – V. 53. – P. 15002-15011
2. Gondal M. A., Saleh T. A., Drmosh Q. Optical properties of bismuth oxide nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids // *Science of Advanced Materials* – 2012 – V. 4 – P. 1- 4.
3. Bera K.K., Majumdar R., Chakraborty M., Bhattacharya K.S. Phase control synthesis of α , β and α/β Bi_2O_3 hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight // *J. Hazard. Mater* – 2018 – V. 352. – P. 182-191.
4. Cheng H., Huang B., Lu J., et. al. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi_2O_3 polymorphs // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2010 – V. 12. – P. 15468-15475.

УДК: 539.37; 539.42

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ
ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ**

А.С. Наруцкая, Н.Д. Истомина

Научный руководитель: к.т.н. Е.С. Дедова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: asn32@tpu.ru

**OXIDATIVE BEHAVIOR OF HIGH-TEMPERATURE CERAMICS BASED ON ZIRCONIUM
DIBORIDE**

A.S. Narutskaya, N.D. Istomin

Scientific Supervisor: PhD E.S. Dedova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: asn32@tpu.ru

Abstract. *The oxidation behavior of ceramic composite materials ZrB_2 -SiC- ZrC - ZrO_2 obtained by sintering under pressure was studied. It was found that the introduction of ZrO_2 in the composition of ceramic composites leads to activation of the oxidation process. An increase in the content of zirconium dioxide in ceramics based on ZrB_2 intensified the oxidation process of the surface of composites, which can be demonstrated by the increase in sample oxide layer thickness observed during heating. It was shown that the thickness of the oxide layer and the chemical composition depends on the temperature of heating the ceramic in an oxygen-containing environment.*

Введение. Керамические материалы, имеющие температуру плавления выше 3000°C и пригодные для конструкционных применений при температуре выше 2000°C, обычно известны как высокотемпературная керамика. Высокотемпературная керамика на основе ZrB_2 вызывает большой научный интерес из-за растущей потребности в материалах, которые могут использоваться в аэрокосмической и ядерной средах, вследствие высоких температур плавления, отличных термомеханических свойств и хорошей химической стойкости в условиях повышенных температур. Повышенная стойкость к окислению является ключевым фактором в разработке высокотемпературной керамики. Однако окисление диборида циркония является критической проблемой для высокотемпературных применений. Введение различных добавок, например, ZrC и SiC , помогают улучшить уплотнение ZrB_2 и увеличить стойкость к окислению. Однако появление дефектов в керамических изделиях в процессе эксплуатации может привести к развитию катастрофических повреждений, существенно ограничивая широкое применение керамик. Одним из подходов, позволяющих расширить температурный интервал самозалечивания, может стать создание в керамиках структурно-фазового состояния, обеспечивающего реализацию комбинированного механизма.

Целью настоящей работы является изучение окислительного поведения в керамике ZrB_2 - ZrC - SiC - ZrO_2 .

Экспериментальная часть. В работе исследовались композиционный материал (60 об % ZrB_2 – 15 об % ZrC – 25 об % SiC) – x об % ZrO_2 ($x = 0, 5, 10, 15$ об %). Полученные смеси порошков подвергались

механической обработке. Образцы керамических композитов ($ZrB_2-ZrC-SiC$)- ZrO_2 получены спеканием порошковых смесей при температуре 1900 °С под давлением 50 МПа в течение 10 минут в атмосфере аргона.

Микроструктура керамических образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе Vega Tescan и LEO EVO 50. Рентгенофазовые исследования осуществлялись на дифрактометре типа Дрон с $CuK\alpha$ излучение в угловом диапазоне 20 – 125 градусов. Шаг съемки составил 0,05° с экспозицией 5 сек.

Организация дефектной структуры на поверхности керамических композиционных материалов осуществлялась формированием пропилов лезвием с использованием алмазной пасты. Самозалечивание дефектов в процессе термического воздействия описывается процентом самозалечивания, характеризующийся отношением остаточной глубины дефекта после окисления к ее исходной глубине.

Кинетика самозалечивания сформированных дефектов в керамических образцах изучалась после ступенчатого нагрева образцов до температур 1200 °С, 1400 и 1600 °С с оценкой процента самозалечивания в промежутках между нагревами.

Результаты. Рентгеновский анализ показал, что фазовый состав композитов $ZrB_2-SiC-ZrC-15\%ZrO_2$ был представлен гексагональными фазами ZrB_2 и SiC , кубической модификацией ZrC и тетрагональной сингонией ZrO_2 , рисунок 1. Промежуточные интерметаллидные соединения не формировались. В результате нагрева на воздухе до температуры 1200 °С фазовый состав поверхности композитов изменился и был представлен преимущественно моноклинной модификацией ZrO_2 . Изменение фазового состава обусловлено химическими реакциями вследствие окисления компонентов керамики. Известно, что при взаимодействии с кислородом ZrB_2 окисляется при достаточно низких температурах (~ 500 °С) с образованием диоксида циркония.

В процессе нагрева на воздухе на поверхности керамических композитов $ZrB_2-ZrC-SiC-ZrO_2$ на образуется оксидный слой, толщина которого варьируется как от температуры воздействия, так и от содержания диоксида циркония в порошковой шихте, рисунок 2. Заметный прирост толщины оксидного слоя по мере содержания ZrO_2 наблюдается при нагреве исследуемых керамик до температуры 1200 °С. Видно, что при нагреве при температуре 1200 °С толщина оксидного слоя увеличилась с $53\pm 4,5$ мкм для керамики $ZrB_2-ZrC-SiC$ до $153\pm 3,6$ мкм для $ZrB_2-ZrC-SiC-15\text{ об}\%ZrO_2$. Дальнейшее повышение температуры выше 1400 °С не привело к значительному росту толщины оксидного слоя.

Согласно проведенным микроструктурным исследованиям, оксидный слой, сформированный на поверхности керамических материалов, отличается морфологией и химическим составом в зависимости от температуры воздействий. Так, слой, сформированный на поверхности керамического образца $ZrB_2-ZrC-SiC-15\text{ об}\%ZrO_2$ после нагрева до 1200 °С, представляет собой преимущественно смесь ZrO_2 , SiO и незначительное количество B_2O_3 .

После нагрева до температуры 1400 °С на поперечном сечении композита $ZrB_2-ZrC-SiC-ZrO_2$ можно различить многослойную структуру. Верхний слой представляет собой тонкий слой стекла, состоящий из ZrO_2 и SiO , толщина которого составляет $2,5\pm 0,4$ мкм. Промежуточный слой имел развитую пористость и сформирован, частицами ZrO_2 , пропитанными боросиликатным стеклом.

После нагрева до температуры 1600 °С композита $ZrB_2-ZrC-SiC-15\text{ об}\%ZrO_2$ сформировалась структура, верхний слой которой состоит из стеклофазы, толщина которого составляет $5,8\pm 0,8$ мкм. Промежуточный слой сформирован частицами ZrO_2 , расположенных в боросиликатном стекле,

обогащенным кремнием. В данной области хорошо различимы структурные неслошности, заполненные стеклом, обогащенным силикатами. Матрица является неокисленной областью керамического композита.

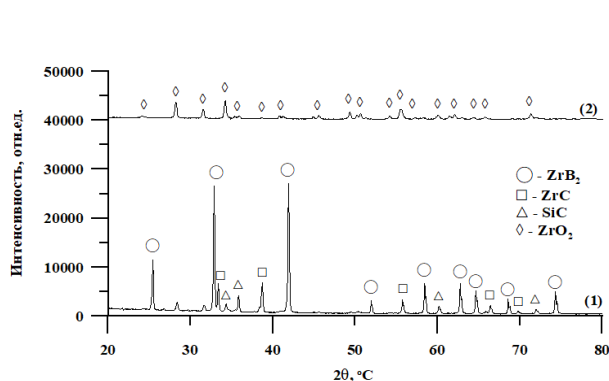


Рис. 1. Рентгенограммы керамических композитов $ZrB_2 - SiC - ZrC - 15\% ZrO_2$ (1) до и (2) после отжига до $1200\text{ }^\circ\text{C}$

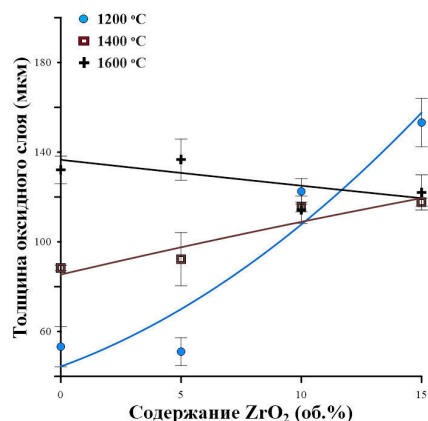


Рис. 2. Зависимость изменения толщины оксидного слоя от содержания ZrO_2 после нагрева при различных температурах

Изменение толщины оксидного слоя, сформированного на поверхности керамических образцов при высокотемпературных воздействиях, может быть обусловлено следующими факторами: активное окисление компонентов, входящих в состав керамических композитов, и испарение легкоплавких соединений. В процессе окисления при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ на поверхности композитов образуется слой боросиликатного стекла, который выступает в качестве барьера для транспорта кислорода в объем материала. Увеличение объемного содержания ZrO_2 облегчает процесс диффузии кислорода, что способствует активному окислению композитов и обуславливает значительный прирост массы композитов $ZrB_2 - SiC - ZrC - ZrO_2$. При повышении температуры выше $1400\text{ }^\circ\text{C}$ интенсифицируется процесс образования стеклофазы, что повышает стойкость керамики к окислению. В соответствии с тройной фазовой диаграммой $ZrO_2 - B_2O_3 - SiC$, композит при нагреве до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется с образованием стеклофазы, обогащенной силикатами, и твердого ZrO_2 . При этом на поверхности керамики образуется оксидный слой, сформированный каркасом ZrO_2 и слоем стеклофазы.

Заключение. Таким образом, в ходе выполнения работ изучено окислительное поведение $ZrB_2 - SiC - ZrC - ZrO_2$, полученных спеканием под давлением. Установлено, что введение ZrO_2 в составе керамических композитов на основе ZrB_2 интенсифицировало процесс окисления поверхности композитов, о чем свидетельствует рост толщины оксидного слоя на поверхности образцов. Показано, что толщина оксидного слоя и его химический состав зависит от температуры нагрева керамики в кислородсодержащей среде.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009

УДК 546.05

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ $AlMgB_{14}-TiB_2$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ
ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

П.Ю. Никитин, А.Е. Матвеев, И.А. Жуков

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: upavelru@yandex.ru

**$AlMgB_{14}-TiB_2$ COMPOSITE MATERIALS OBTAINED BY POWDER METALLURGY
METHODS**

P.Yu. Nikitin, A.E. Matveev, I.A. Zhukov

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: upavelru@yandex.ru

Abstract. *In work, $AlMgB_{14}-TiB_2$ composite materials were obtained by SHS and subsequent spark plasma sintering. Phase composition of obtained composite material was represented by $AlMgB_{14}$, $MgAl_2O_4$, TiB_2 and AlB_{12} phases. The hardness of produced sample is 32 GPa.*

Введение. Композиционные керамические материалы играют большую роль в промышленности из-за их физико-механических свойств. В 2000 году ученые лаборатории Ames (США) под руководством В. Cook сообщили о превосходных свойствах композиционных материалов $AlMgB_{14}-TiB_2$. Они обнаружили, что данный класс материалов имеет высокую твердость, равную 35-42 ГПа [1], и низкий коэффициент трения, значения которого могут достигать 0.02 [2]. Таким образом, композиты $AlMgB_{14}-TiB_2$ могут использоваться в качестве износостойких материалов и покрытий, наряду с известными аналогами: DLC (алмазоподобный углерод), C и кубический BN.

Обычно для получения $AlMgB_{14}-TiB_2$ материалов используются уже прореагировавшие порошки $AlMgB_{14}$ и TiB_2 . Эти порошки в различных соотношениях одновременно спекаются и консолидируются методом искрового плазменного спекания или горячего прессования. Известно, что одним из методов получения порошка TiB_2 является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [3]. Эта технология основана на экзотермической реакции системы $(Ti + 2B)$, во время которой выделяется большое количество тепла (4250 кДж/кг). Это тепло может затрачиваться на осуществление эндотермических реакций, в том числе, и на формирование $AlMgB_{14}$ из порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}-B$. Иными словами, возможно осуществление термохимически сопряженного СВС-синтеза. Полученный после СВС композиционный порошок $AlMgB_{14}-TiB_2$ затем может быть консолидирован методами искрового плазменного спекания или горячего прессования. Таким образом, цель этой работы – исследование композиционных материалов $AlMgB_{14}-TiB_2$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего искрового плазменного спекания СВС-порошка.

Материалы и методы исследования. Исходные смеси разделялись на донорную смесь (отдающую тепло) и акцепторную смесь (принимаящую тепло). В качестве донорной смеси использовались порошок титана дисперсностью 140 мкм и порошок аморфного черного бора дисперсностью 0.6 мкм, которые были смешаны в соотношении (Ti + 2B). В качестве акцепторной смеси использовались порошок интерметаллического сплава $Al_{12}Mg_{17}$ [4] дисперсностью 20 мкм и порошок аморфного черного бора дисперсностью 0.6 мкм. Эти порошки смешивались в атомном соотношении $Al_{12}Mg_{17}:B = 2:14$. Затем донор и акцептор смешивались в массовом соотношении 3:7. Из полученной порошковой смеси прессовались образцы диаметром 23 мм и синтезировались в режиме СВС. На следующей стадии для получения композиционного материала $AlMgB_{14}-TiB_2$ полученная порошковая смесь измельчалась в ступке и затем консолидировалась методом искрового плазменного спекания под давлением 70 МПа. Температура прессования составляла 1450 °С и 1470 °С при скорости нагрева 50 °С/мин и 250 °С/мин, соответственно. Рентгенофазовый анализ спеченных материалов проводился с использованием дифрактометра Shimadzu 7000 с $CuK\alpha$ излучением. Плотность материала вычислялась методом Архимеда. Твердость образца измерялась с использованием микротвердомера Метолаб-502.

Результаты. Согласно рентгеноструктурному анализу в полученном СВС порошке основной фазой является диборид титана TiB_2 . При этом были также обнаружены фазы $AlMgB_{14}$, шпинель $MgAl_2O_4$ и AlB_{12} . После искрового плазменного спекания при температуре 1450 °С фазовый состав не изменяется. Однако при температуре спекания 1470 °С приводит к разложению $AlMgB_{14}$ на AlB_{12} и Mg, который испаряется из-за низкой температуры кипения. Плотность полученных образцов составляет 2.977 (1450 °С) и 3.087 (1470 °С) г/см³, соответственно. Твердость образца, полученного при температуре спекания 1450 °С, составляет ~ 25 ГПа. Твердость образца, полученного при температуре спекания 1470 °С, составляет 32 ГПа.

Заключение. Показана принципиальная возможность получения композиционных материалов $AlMgB_{14}-TiB_2$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и последующего искрового плазменного спекания. В полученном СВС порошке были обнаружены фазы TiB_2 , $AlMgB_{14}$, $MgAl_2O_4$ и AlB_{12} . Твердость образца, полученного методом искрового плазменного спекания полученного СВС-порошка при температуре спекания 1470 °С, составляет 32 ГПа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-79-10042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on $AlMgB_{14}$ // Scripta materialia. – 2000. – V. 42., №. 6. – P. 597-602.
2. Lu X. et al. Tribological characteristics and tribo-chemical mechanisms of Al–Mg–Ti–B coatings under water–glycol lubrication // Wear. – 2015. – V. 326. – P. 68-73.
3. Matveev A. et al. Planetary Milling and Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Al-TiB₂ Composites // Materials. – 2020. – V. 13., №. 5. – P. 1050.
4. Zhukov I. A. et al. The use of intermetallic Al_xMg_y powder to obtain $AlMgB_{14}$ -based materials // Materials Today Communications. – 2020. – V. 22. – P. 100848.

УДК 621.762.34

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ, ПОЛУЧЕННЫЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

А.С. Новикова¹

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Институт сильноточной электроники СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: olenevaalex@gmail.com

HIGH-ENTROPIC ALLOY PRODUCED BY ION-PLASMA METHOD

A.S. Novikova¹

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov²

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Akademicheskii Ave., 2/3, 634055

E-mail: olenevaalex@gmail.com

Abstract. *The shown that the ion-plasma method is possible to form coatings from a high-entropy alloy close to the equiatomic composition. The established that the Ti-Al-Nb-Zr WPP formed by a solid solution based on niobium and contains inclusions (drops) of α -Zr and titanium aluminide TiAl.*

Введение. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это новый класс металлических материалов, начало исследования которых может быть датировано публикациями 2004 г. [1, 2]. ВЭС обладают уникальным сочетанием механических, трибологических, физических, химических и т.д. свойств. Как правило, ВЭС являются многокомпонентными материалами и содержат несколько (четыре, пять и более) элементов близкой концентрации. ВЭС являются в большинстве случаев однофазными термодинамически стабильными твердыми растворами замещения, преимущественно, на основе ОЦК или ГЦК кристаллической решетки. Предполагается, что стабилизация твердого раствора при кристаллизации ВЭС обеспечивается высокой энтропией смешения компонентов сплава в жидком состоянии. В многочисленных исследованиях показано, что ВЭС могут иметь наноразмерную структуру или даже находиться в аморфном состоянии, что является следствием низкой скорости диффузии элементов и малой скорости роста кристаллитов.

В работе [3] на основании обзора 322 публикаций, посвященных ВЭС, сделано заключение, что на сегодняшний день нет обоснованных доказательств того, что основные эффекты, связанные с энтропийной стабилизацией, искажением кристаллической решетки и замедлением диффузии атомов, могут быть столь значительными, как было предположено в многочисленных работах. Тем не менее, авторы работы [3] считают, что ВЭС предлагают новый подход для формирования сплавов и одним из их наиболее многообещающих приложений являются конструкционные материалы. С этой целью фокус исследования должен отойти от попыток получить однофазные ВЭС и вместо этого разрабатывать сплавы, которые обладают правильным балансом механизмов упрочения и механических свойств.

Подтверждая выводы, сделанные в [3], в ряде работ [4, 5] показано, что к высокоэнтропийным сплавам могут быть отнесены многокомпонентные сплавы неэквивалентного состава, к тому же не являющиеся однофазными твердыми растворами. Таким образом, краткий анализ работ по высокоэнтропийным сплавам показывает, что исследования в данной области знаний представляют широкий интерес и являются перспективным направлением материаловедения недалекого будущего.

Целью настоящей работы является обнаружение и анализа закономерностей формирования структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава, напыленного на подложку ионно-плазменным методом.

Материал и методика исследований. Плёнки ВЭС осаждали с помощью метода плазменно-ассистированного дугового напыления на установке «КВИНТА» (ИСЭ СО РАН. Для напыления используются катоды из циркония, ниобия, а также композиционный катод состава (Ti-Al 50/50) либо (Ti-Al-Si 45/45/10). Циркониевый катод устанавливали на Y-образный фильтр, ниобиевый катод – на дуговой испаритель ДИ100, а композиционный Ti-Al либо Ti-Al-Si катод устанавливали на магнитный фильтр с углом поворота плазменного потока 120 град. Напыление осуществляли на предварительно полированные подложки, выполненные из твердого сплава WC-8Co. После установки образцов (подложки) на оснастку вакуумная камера откачивалась до давления $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем происходит напуск аргона до давления 0,3 Па, включался генератор газовой плазмы ПИНК-П и проводилась ионно-плазменная очистка поверхности образцов. После очистки запускались генераторы металлической плазмы и происходило нанесение покрытия ВЭС на подложку. После окончания напыления образцы остужались в вакуумной камере до температуры ниже 373 К. Неоспоримым достоинством данного метода является экологическая чистота процесса, возможность полной автоматизации ионно-плазменного напыления и формирования ВЭС наперед заданного элементного состава, а также допустимость поэтапного формирования покрытий со строго контролируемым элементным составом (двух, трех, четырех, пяти и т.д. элементные покрытия). Исследование морфологии, фазового и элементного состава сплава осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM-515 Philips) и рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD-7000). Элементный состав сплава исследовали методами микрорентгеноспектрального анализа (микроанализатор EDAX ECON IV, являющийся приставкой к сканирующему электронному микроскопу SEM-515 «Philips»).

Результаты исследования и их обсуждение. Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что формируемый ионно-плазменным методом материал является четырехкомпонентным с близкими атомными весами элементов (рис. 1, б, таблица). На поверхности сплава видны частицы капельной фракции, размеры которых составляют сотни нанометров (рис. 1, а). Методами микрорентгеноспектрального анализа «по точкам» было установлено, что частицы капельной фракции могут быть обогащены атомами алюминия, титана и циркония.

Методами рентгеноструктурного анализа выявлены, наряду с дифракционными максимумами от подложки (карбид вольфрама), сложные, размытые на дальних углах, линии от напыляемого сплава (рис. 2). Учитывая элементный состав ВЭС, полученный сплав можно трактовать, как пересыщенный твердый раствор на основе ниобия (Nb(Zr, Ti, Al)), содержащий включения (капли) α -Zr и алюминиды титана TiAl.

Закключение. Разработана методика формирования ионно-плазменным методом покрытий из высокоэнтропийного сплава близкого к эквиаtomному составу. Показано, что ВЭС сформирован твердым раствором на основе ниобия и содержит включения (капли) α -Zr и алюминиды титана TiAl.

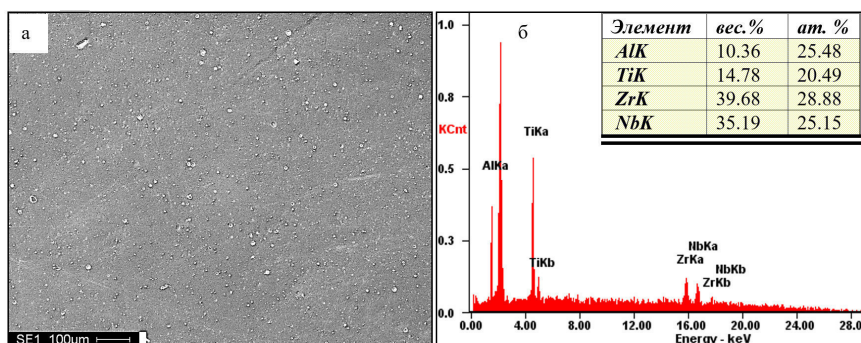


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС (а); б – энергетические спектры, полученные с (а); в таблице приведен элементный состав сплава

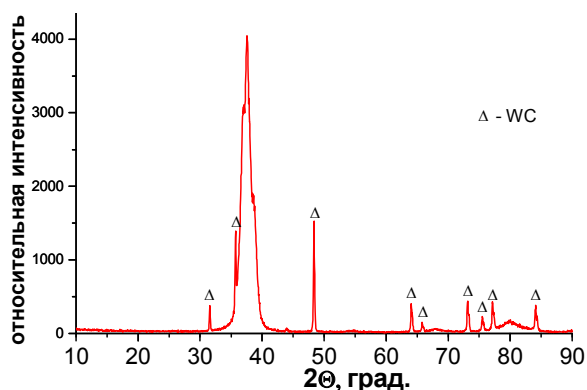


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы, полученной с высокоэнтропийного сплава

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A – 2004 – V. 375-377 – P. 213-218.
2. Yeh J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh // Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6. – P. 299-303.
3. Pickering E. J., Jones N. G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects // International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 61, № 3. – P. 183-202.
4. Zhiming Li, Fritz Kormann, Blazej Grabowski, Jorg Neugebauer, Dierk Raabe. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity // Acta Materialia. – 2017. – V. 136. – P. 262-270.
5. Silva Basu, Zhiming Li, K. G. Pradeep and Dierk Raabe. Strain Rate Sensitivity of a TRIP-Assisted Dual-Phase High-Entropy Alloy // Frontiers in Materials. – 2018. – Vol. 5 – A. 30. – P. 1-10.

УДК 543.632.9

КОМПЛЕКС КУКУРБИТ[6]УРИЛА С МЕТИЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМК.Ю. Новолоков, М.В. Михальченко

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: novolokov.kirill@gmail.com**COMPLEX CUCURBIT[6]URILA WITH METHYL ORANGE**K.Yu. Novolokov, M.V. Mihal'chenkov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: novolokov.kirill@gmail.com

Abstract. *In this paper we report the formation of an inclusion complex between cucurbit[6]uril and methyl orange. The structure of the obtained and purified cucurbit[6]uril was confirmed by Raman spectroscopy. The formation of the complex was confirmed by a change in the color of the initial solutions and analysis of the resulting compound by thin-layer chromatography.*

Введение. В современной химии немалое внимание уделяется макроциклическим соединениям. Интерес ученых связан с широким спектром различных свойств представителей макроциклов. Наиболее известными из макроциклов являются циклодекстрины, каликсарены, краун-эферы и недавно открытые кукурбитурилы (Q[n]) [1].

Кукурбитурилы – макроциклические соединения, синтезируемые из гликолурила и формалина (параформа) в растворе сильных кислот. Впервые кукурбитурилы были получены в прошлом веке Берtrandом [2], но не были изучены подробно в связи с ограниченными аппаратными возможностями. С появлением рентгеноструктурных методов анализа (РСА), стало возможно изучение ранее полученных соединений. Методом РСА была установлена структура кукурбитурилов (Рис. 1).

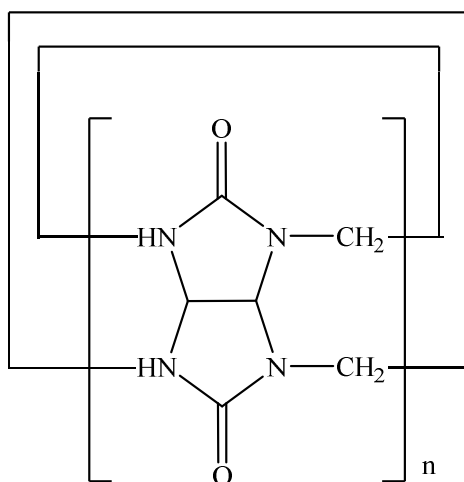


Рис. 1. Структура кукурбитурилов

Данное соединение представляет собой бочкообразную структуру, в которой несколько единиц гликолурила связаны между собой метиленовыми мостиками, образующими в итоге замкнутые циклы. На данный момент получены и выделены кукурбитурилы с размером цикла $n = 5-8, 10, 12-14$. Интерес к данным соединениям обусловлен наличием внутренней полости в структуре (Q[n]), способный заключать в себя различные атомы и молекулы, образуя комплексы с типом взаимодействия «хозяин-гость» [3].

Используемые в настоящее время методы синтеза имеют ряд существенных недостатков: длительность протекания процесса, образование смеси продуктов из-за отсутствия селективности реакции, отсутствие методов контроля целевых веществ. Анализ осложняется ограниченной растворимостью продуктов в любых растворителях, за исключением сильных концентрированных минеральных кислот. В связи с этим разработка новых методов синтеза кукурбитурилов и экспрессных методик, позволяющих контролировать протекание реакции, является актуальной задачей современной органической химии.

Экспериментальная часть. В работе были использованы следующие реактивы: гликолурил хч, параформ хч. В качестве методов исследования использовали ИК-спектроскопию и тонкослойную хроматографию, которую проводили на пластинках Sorbfil с нанесенным силикагелем на алюминиевую подложку. Синтез и очистку Q[6] проводили по методикам, разработанным Кимом [4].

Результаты. Конечный продукт реакции содержит смесь гомологов кукурбитурила, которые имеют в своём составе различные размеры циклов ($n=5-7$). Структуру кукурбит[6]урила устанавливали методом КР-спектроскопии (рис.2). По данным КР-спектроскопии изменения в области 800 см^{-1} , отвечающие колебаниям карбонильных групп, свидетельствуют, что в результате взаимодействия гликолурила и параформа образовался новый продукт, спектр которого совпадает со спектром кукурбитурила, представленного в работе [5].

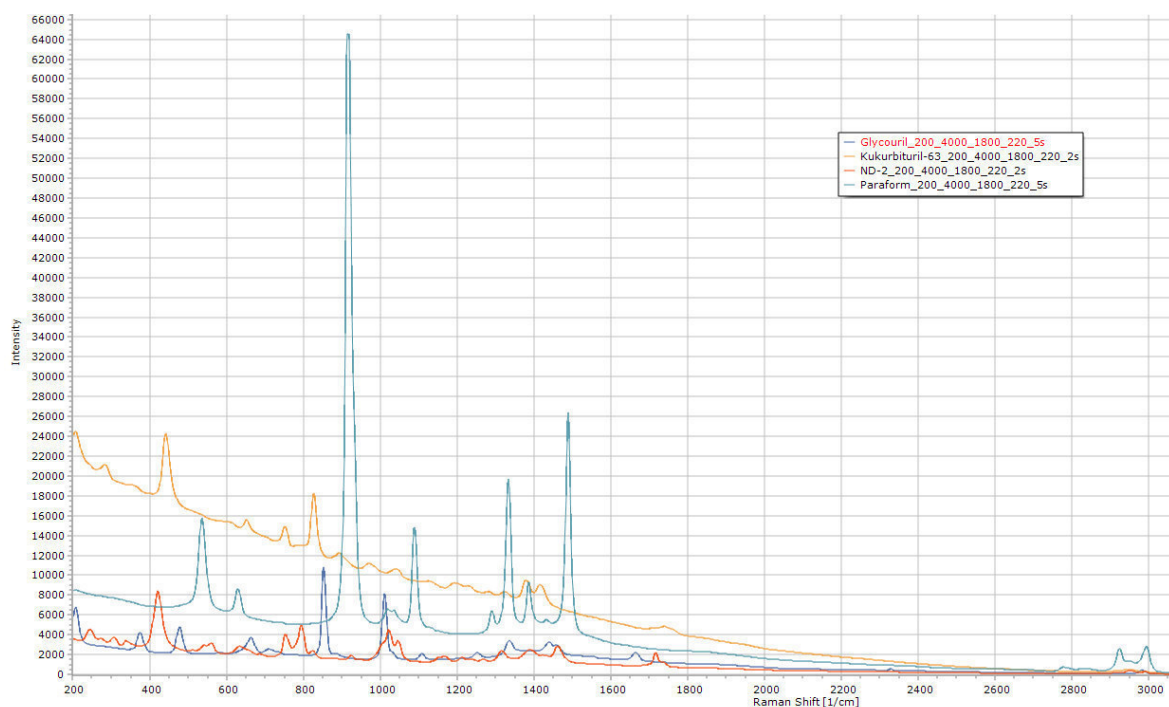


Рис. 2. КР-спектры исходных веществ, промежуточного соединения и продукта реакции

Для разработки методики контроля процесса синтеза кукурбитурилов изучена возможность комплексобразования продукта реакции с метиловым оранжевым. В результате взаимодействия реагентов происходит изменение окраски раствора в кислой среде от красного до малинового цвета. Таким образом, мы можем судить об образовании комплекса между кукурбитурилом и метиловым оранжевым. Подтверждающим фактором является ТСХ анализ исходного кукурбитурила и предполагаемого комплекса. Наличие нового соединения подтверждается в различных значениях R_f между исходным кукурбит[6]урилом и образовавшимся комплексом с метиловым оранжевым, что может быть положено в основу методики определения размера цикла кукурбитурила в процессе синтеза в любой промежуток времени.

Заключение. В результате проведенных исследований мы смогли обнаружить образование комплекса метилового оранжевого с кукурбит[6]урилом. Это подтверждается изменением цвета раствора и проведении серии экспериментов на ТСХ-пластине. Было обнаружено, что при применении одного и того же состава подвижной фазы, мы наблюдали различное значение R_f между исходным кукурбит[6]урилом и образовавшимся комплексом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hang Cong, Xing Long Ni, Xin Xiao, Ying Huang, Qian-Jiang Zhu, Sai-Feng Xue, Zhu Tao, Leonard F. Lindoy, and Gang Wei. Synthesis and Separation of Cucurbit[n]urils and Derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – Vol. 19. – P. 4335-4364. DOI: 10.1039/C6OB00268D
2. Behrend R., Meyer E., Rusche F. I. Ueber Condensationsproducte aus Glycoluril und Formadehyd // *Justus Liebigs Annalen der Chemie.* – 1905. – Vol. 339. – P. 1-37. DOI: 10.1002/jlac.19053390102
3. Derick Lucas and Lyle Isaacs. Recognition Properties of Acyclic Glycoluril Oligomers // *Organic Letters.* – 2011. – Vol. 13, No. 15. – P. 4112-4115. DOI: 10.1021/ol201636q
4. Kim J., Jung I.S., Kim S.Y., Lee E., Kang J.K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K.. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 3. – P. 540-541. DOI:
5. Sumeet Mahajan, Tung-Chun Lee, Frank Biedermann, James T. Hugall, Jeremy J. Baumberga and Oren A. Scherman. Raman and SERS spectroscopy of cucurbit[n]urils // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 10429–10433. DOI: 10.1039/c0cp00071j

УДК631.41

**ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПОЧВ ПОЙМЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ В УСЛОВИЯХ
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫМИ ТЕХНОГЕННЫМИ СОЛЯМИ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

М.В. Носова, В.П. Середина

Научный руководитель: профессор, д.б.н. В.П. Середина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

Акционерное Общество «Томский научно-исследовательский проектный институт нефти и газа»,

Россия, г. Томск, пр. Мира, 72, 634057

E-mail: NosovaMV@tomsknipi.ru

**ECOLOGICAL FUNCTIONS OF SOILS OF FLOODLAND ECOSYSTEMS IN CONDITIONS
OF CONTAMINATION WITH EASY-SOLUBLE TECHNOGENIC SALTS OF PETROLEUM
PRODUCTS**

M.V. Nosova, V.P. Seredina

Scientific Supervisor: Prof., Dr.

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Joint Stock Company «Tomsk Scientific Research Design Institute of Oil and Gas», Russia, Tomsk, Mira

str., 72, 634057

E-mail: NosovaMV@tomsknipi.ru

***Abstract.** The features and chemistry of the processes of technogenic halogenesis (content, qualitative composition, regularities of migration and distribution of readily soluble salts, including those toxic to plants) in the soils of various zones of pollution - the epicenter, the impact zone, the border of the oil slick - have been established. It was revealed that the technogenic salinization of floodplain soils, the final link of cascade-geochemical systems, is a significant geoecological factor contributing to the formation of new technogenic soil-geochemical successions in oil-contaminated territories - chemozems with signs of saltiness phenomena, which are not characteristic of humid climate conditions. A method for reclamation of technogenic saline soils by phytomeliorative sowing of aboriginal halophyte plants has been proposed.*

Введение. В условиях супераквальных ландшафтов Западной Сибири, являющихся конечным пунктом сбора органических поллютантов, интенсивный техногенный поток нефтяных углеводородов, присущий авариям нефтепроводов, оказывает максимальное негативное воздействие на почвенный покров [1-9], загрязнение которого опосредованно влияет на состояние гидрологической сети. Наличие в почве легкорастворимых солей при близком залегании грунтовых вод может привести к засолению почв, однако утвержденной технологии восстановления засоленных почв в настоящее время не существует.

Объектом проведения полевых и исследований послужили аварийные разливы сырой нефти на территории пойменных экосистем Западной Сибири. Пробы отбирались из полнопрофильных почвенных разрезов и почвенных прикопок в трех зонах загрязнения: эпицентр, импактная зона, граница нефтяного пятна. Подготовка проб и их химический анализ проводились в соответствии с гостированными методиками.

Экспериментальная часть. Точечные пробы почвы, предназначенные для уточнения границ ОР (объекта рекультивации) или его зон, отбираются в двух интервалах глубины 0-10 см и 10-30 см, но не глубже уровня фактического проникновения поллютанта.

Пробы почв, предназначенные для подтверждения загрязнения, отбираются в пределах зон с низкой степенью загрязнения, зон с умеренной степенью загрязнения и зон с высокой степенью загрязнения из расчета 5-ти точек отбора проб на одну пробную площадку, но не менее 5-ти точек на площадь 1 га зоны. При этом каждую из указанных зон ОР, если ее площадь превышает 0,1 га, следует считать отдельной пробной площадкой. В случае если площадь зоны составляет 0,1 га или менее, в пределах данной зоны устанавливают одну точку отбора проб, размещаемую в геометрическом центре зоны. В случае если:

- какая-либо зона состоит из двух частей, соединенных между собой узкой полосой загрязненной территории, для целей отбора проб каждая из этих частей должна рассматриваться как самостоятельная пробная площадка;
- обследуемая зона в плане имеет замкнутую кольцеобразную форму, то эти пробы отбираются в точках, расположенных равномерно по замкнутому контуру на расстоянии 3-5 м от границы смежной зоны, имеющей более высокий уровень загрязнения; Таким образом, всего было отобрано 60 образцов.

В ходе полевого обследования использовались следующие методы: сравнительно-географический, позволяющий установить связь между строением почв и соответствующего комплекса природных условий; профилно-генетический, характеризующий особенности морфологического строения почв и оценку их классификационной принадлежности.

В ходе аналитического исследования отобранных в поле образцов использовались следующие методы исследования: гранулометрический и микроагрегатный состав почв выполнен по методу Н.А. Качинского (1958). В соответствии с методическим руководством Е.В. Аринушкиной (1970) определены следующие химические и физико-химические свойства почв: общий органический углерод по методу Тюрина, рН водной и солевой вытяжки потенциометрическим методом, гигроскопическая влага термостатно-весовым методом, сумма обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} -комплексометрическим методом. Почвенно-гидрологические параметры (максимальная гигроскопическая влага – МГ, влажность завядания – ВЗ, наименьшая влагоемкость – НВ, полная влагоемкость – ПВ, диапазон активной влаги – ДАВ) определены в соответствии с методиками опытным и расчётным методом. Нефтепродукты в почве определены флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Математическая обработка данных производилась с помощью пакета программ Microsoft Office Excel и Statistica 6.0

Результаты. В соответствии с «Классификацией и диагностикой почв России» [4] исследуемые почвы относятся к трем стволам: постлитогенному, органогенному и синлитогенному. Почвы постлитогенного ствола представлены глееподзолистыми, подзолистыми и торфянисто-подзолистыми почвами. Установлено, что разливы сырой нефти сопровождаются поступлением в экосистему легкорастворимых солей (при их отсутствии в нативных почвах). Сумма солей в верхних горизонтах нефтезагрязненных почв (хемоземов) варьирует в широких пределах: 0,35%–1,12% (эпицентр), 0,30%–0,75% (импактная зона), 0,41%–0,63% (граница разлива нефти), обуславливая явление солончаковатости. Между содержанием легкорастворимых солей и нефтепродуктами в загрязнённых почвах установлена прямая корреляционная связь ($r=0,87$, при $p=0,91$). Степень засоления хемоземов изменяется в интервале

от слабой до средней. Во всех зонах техногенной нагрузки произошло значительное увеличение содержания хлорид-ионов (от 0,8 до 2,11 мг-экв/100 г почвы) и натрия (от 1,5 до 5,95 мг-экв/100 г почвы), с образованием соединений токсичных солей – NaCl и Na₂SO₄, MgCl₂. В условиях гумидного климата на техническом этапе ремедиации засоленных почв предлагается применять систему канав с последующим вымыванием легкорастворимых солей талыми водами; для фитомелиорации использовать семена растений-галофитов аборигенных видов: Carex, Taraxacum, Artemisia, Ranunculus, Poa, Plantago с последующим удалением соленасыщенной растительной фитомассы и циклическим досевом трав. Предложенный метод позволяет сократить затраты на восстановительные работы.

Заключение. Западной Сибири имеют низкую и очень низкую способность к самоочищению от поллютантов, поэтому процессы рассоления в условиях гумидного почвообразования носят длительный характер. В пойменных почвах супераквальных ландшафтов создаются условия для аккумуляции легкорастворимых солей, а в замкнутых локальных понижениях рельефа остаточное засоление будет сохраняться продолжительное время. Опытные-промышленные испытания предложенного метода ремедиации техногенно-засоленных почв путем фитомелиоративного посева аборигенных растений-галофитов предусматривают комплексный подход и междисциплинарное сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геннадиев А.Н. Нефть и окружающая среда // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2016. – № 6. – С. 30–39.
2. Пиковский Ю.И.. Углеводородное состояние аллювиальных почв на территории Истринского морфоструктурного узла (Московская область) // Почвоведение. – 2016. – № 12. – С. 1421–1434.
3. Пиковский Ю.И. Параметры нативного углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон // Почвоведение. – 2019. – № 11. – С. 1307–1321.
4. Шишов Л.Л. Классификация и диагностика почв России. – Смоленск.: Ойкумена, 2004. – 342 с.
5. Глазовская М.А. Проблемы и методы по оценке эколого-геохимической устойчивости почв и почвенного покрова к техногенным воздействиям // Почвоведение. – 1999. – № 1. – С. 114 – 124 с.
6. Середина В.П., Андреева Т.А., Алексеева Т.П., Бурмистрова Т.И., Терещенко Н.Н. Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 270 с.
7. Seredina V.P., Sadikov M.E. The soils of West Siberia middle taiga oil deposits and a predictive estimate of contamination hazard with organic pollutants // Contemporary Problems of Ecology. – 2011. – V. 4., № 5. – P. 457–461.
8. Середина В.П. Особенности влияния нефтяного загрязнения на почвы средней тайги Западной Сибири / В.П. Середина, Е.В. Колесникова, В.А. Кондыков, А.И. Непотребный, С.А. Огнев // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 5. – С. 108–112.
9. Nosova M.V., Seredina V.P., Rybin A.S. Ecological State of Technogeneus Saline Soil of Oil - Contaminated Alluvial Ecosystems and Their Remediation Techniques // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – Vol. 921. – P.–7.

УДК 542.06

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА
И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**В.О. Окладникова^{1,2}, М.Н. Григорьева², О.С. Очиров²,

Научный руководитель: к.х.н. С. А. Стельмах

¹Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,

Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24 "а", 670000

²Байкальский институт природопользования СО РАН

Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д.6, 670047

E-mail: lera-okladnikova@mail.ru**PREPARATION OF A COMPOSITION OF POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE
HYDROCHLORIDE AND POLYVINYL ALCOHOL**V.O. Okladnikova^{1,2}, M.N. Grigorieva², O.S. Ochirov²,Scientific Supervisor: Ph.D. S.A. Stelmakh²¹Buryat State University named after Dorji Banzarova, Russia, Ulan-Ude, Smolina str., 24a, 670000²Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Russia, Ulan-Ude, Sakhyanovoi str., 6, 670047E-mail: lera-okladnikova@mail.ru

Abstract. In this work, studies were carried out to obtain a polymer-polymer mixture of polyvinyl alcohol and polyhexamethylene guanidine hydrochloride. A hydrogel based on them was also obtained; formaldehyde was used as a crosslinking agent.

Введение. За последние годы среди большого числа полимерных материалов особое место заняли полимерные композиционные материалы, которые нашли широкое применение в различных областях, в том числе и медицине. В настоящей работе предлагается получение полимер-полимерной смеси на основе поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида для использования в качестве антимикробных покрытий или дезинфицирующих средств пролонгированного действия.

Экспериментальная часть. Синтез полигексаметиленгуанидин гидрохлорида: Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид был получен путем поликонденсации в расплаве гексаметилендиамина и гуанидин гидрохлорида [1].

Получение полимер-полимерной смеси: Были приготовлены раствор полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (С= 24.59 г/дл) и раствор поливинилового спирта (6 г/дл). Оба раствора были смешаны при комнатной температуре. Далее были отлиты пленки с разным массовым содержанием обоих полимеров (табл. 1) в 2 мл общего раствора.

Таблица 1

Состав полимер-полимерной смеси для отлива пленок

№	Содержание поливинилового спирта/полигексаметиленгуанидин гидрохлорида. %	Объем поливинилового спирта/полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, мл.
1	100/0	2/0

№	Содержание поливинилового спирта/полигексаметиленгуанидин гидрохлорида. %	Объем поливинилового спирта/полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, мл.
2	90/10	1.8/0.2
3	80/20	1.6/0.4
4	70/30	1.4/0.6
5	60/40	1.2/0.8
6	50/50	1/1

Отлитые пленочные материалы сушились при комнатной температуре в течение 12 ч, после чего снимались с подложек для дальнейшего исследования.

Результаты. На первом этапе выполнения работы были получены полимер-полимерные смеси ПВС:ПГМГгх (рис. 1) и отлиты пленочные материалы из них. В литературе [2] встречаются упоминания о создании пленочных материалов на основе ПГМГгх. Получение таких материалов позволит формировать защитные покрытия на поверхности, которые при необходимости можно будет смыть водой, так как пленка будет водорастворима. Также возможен отлив пленок и использование их в качестве упаковочных или просто защитных покрытий. Достоинством таких материалов является в первую очередь малая токсичность и хорошая экспозиция, а также их дешевизна, так как не требуется применение сложного оборудования и больших временных затрат.

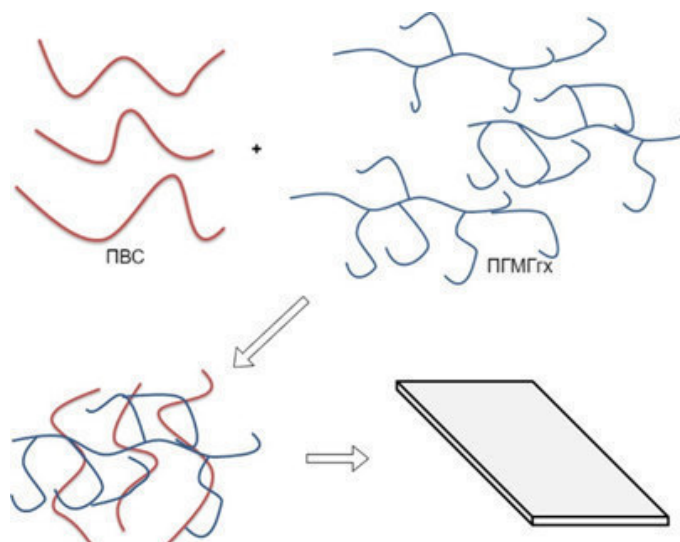


Рис. 1. Схематичное изображение получения пленочного материала ПВС:ПГМГгх

Получение смеси проводилось в водной среде при разных соотношениях ПВС:ПГМГгх (табл. 1). Пленки обрабатывались 10% раствором формалина для сшивки концевых аминогрупп ПГМГгх [3]. В результате происходит формирование гидрогеля, обеспечивающего фармакологическую активность, а наличие ПВС придает механические свойства.

После высыхания пленки обрабатывались 10% раствором формалина (рис. 2) для сшивки концевых аминогрупп. Использование формальдегида в качестве связующего агента обусловлено тем, что это соединение очень хорошо взаимодействует как со спиртами, так и с аминами. Пленки после обработки были промыты дистиллированной водой, а далее высушены при комнатной температуре.

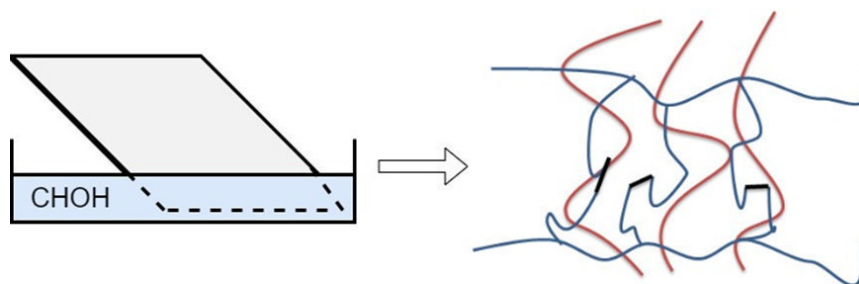


Рис. 2. Схема получения литой пленки ПВС:ПГМГх

Получившиеся пленки были хрупкими и весьма затруднительно снимались с подложки. Причиной такого результата стало высокое содержание ПГМГх в полимер-полимерной смеси. Поэтому было решено снизить верхний порог до 0.2 мл, так как при этом содержании получилась пленка, не рассыпавшаяся при снятии. Варьирование концентраций ПВС и ПГМГх определенно скажется на оптимизации свойств пленок. В дальнейшем планируется выполнить эти работы.

Вывод. В результате проведенных исследований получена полимер-полимерная смесь поливинилового спирта и полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и пленочные материалы на ее основе. Показано, что при повышении концентрации полигексаметиленгуанидин гидрохлорида происходит ухудшение механических свойств пленок. Оптимальным содержанием полигексаметиленгуанидин гидрохлорида в смеси является 15%. В дальнейшем планируется проведение исследований антимикробной активности полученных пленок по отношению к микроорганизмам и грибам и определение класса опасности полученной полимер-полимерной смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН № 0273-2021-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ochirov O.S., Stel'makh S.A., Mogonov D.M. Hydrogels based on polyalkylguanidines and aldehydes // Polymer Science. Series B. – 2016. – V. 58., N 3. – P. 334-340.
2. Siyao Chen, He Wang, Zhiwen Jian, GuoXia Fei, Wei Qian, Gaoxing Luo, Zhanhua Wang, Hesheng Xia. Novel Poly(vinyl alcohol)/Chitosan/Modified Graphene Oxide Biocomposite for Wound Dressing Application // Macromolecular Bioscience, – 2020. – V. 20; № 3 – P. 1900385. doi:10.1002/mabi.201900385
3. Stel'makh S. A., Grigor'eva M. N., Bazaron L.U., Mogonov D.M. Synthesis and pH-Sensitivity of Guanidine Containing Hydrogels // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2012. – V. 2., № 8. – P. 421-428.

УДК 662.642

ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНАНТРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.Т. Ордабаева, М.Г. Мейрамов, Н.М. Иванова

Институт органического синтеза и углехимии РК,

Казахстан, г.Караганда, ул.Алиханова,1, 100008

E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

HYDROGENATION OF PHENANTHRENE IN THE PRESENCE OF CATALYSTS

A.T. Ordabaeva, M.G. Meiramov, N.M. Ivanova

Institute of organic synthesis and coal chemistry of the Republic of Kazakhstan, Kazakhstan, Karaganda,

Alikhanov St.,1, 100008

E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Abstract. *The synthesis of catalysts for the hydrocracking of phenanthrene based on iron compounds on synthetic zeolites has been carried out. The study of the catalytic properties of synthesized iron-containing catalysts in the process of hydrocatalytic treatment of a model compound, phenanthrene, in a hydrogen atmosphere has been carried out. Experiments on the hydrocracking of phenanthrene were carried out in a high-pressure autoclave "CJF-0.05" made of heat-resistant stainless steel with a volume of 0.05 liters at an initial hydrogen pressure of 6.0 MPa, a temperature of 420°C and a duration of 60 minutes. It has been found that the degree of conversion and the quantitative composition of the resulting products of phenanthrene hydrogenation are different and depend on the activity and selectivity of the catalysts, which, in turn, are associated with the surface, dimension, and porous structure. The activity and selectivity of the synthesized catalytic systems was assessed by the yield of products of hydrogenation and destruction of phenanthrene (fluorene, dihydrophenanthrene, tetrahydrophenanthrene, phenanthrene). A number of activity of catalytic systems was revealed according to the degree of conversion of hydrocarbon derivatives: (FeSO₄ / C > Fe₂O₃ / C > Fe₂O₃ / CaA > Fe₂O₃ / ZSM) in a hydrogen atmosphere.*

Введение. Полициклические углеводороды присутствуют практически во всех видах тяжелого углеводородного сырья, а их производные, такие как тетралин или гидрированные продукты антрацена и фенантрена, в реакциях гидрогенизации твердого углеводородного сырья являются переносчиками водорода. Создание новых катализаторов для направленной гидропереработки нефти и ее фракций в высококачественное топливо и изучение превращений индивидуальных полиароматических углеводородов, моделирующих органическую массу в настоящее время будут оставаться актуальной задачей [1]. Модельные соединения (фенантрен, антрацен, пирен, нафталин и др.) облегчают процесс изучения зависимости реакционной способности от химического строения веществ, так как фрагментарно могут представить органическую массу каменноугольной смолы и ее фракции [2].

Целью данной работы является гидрокаталитическая обработка фенантрена в среде водорода в присутствии синтезированных композитных катализаторов.

Экспериментальная часть. Для приготовления катализаторов и последующей термической обработки объектов выбран сульфат железа. Он хорошо растворяется в воде, что при пропитке сорбента позволяет

полноценно распределиться по всей его поверхности, а при последующем термическом воздействии теряет кристаллизационную воду и разлагается с выделением SO_3 , с образованием на поверхности сорбента покрытия из высокодисперсного оксида металла. Катализаторы ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA}$), приготовлены пропиткой сульфатом железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) носителей (CaA , ZSM-5) из расчета 5% металла на носитель. Затем продукт подвергался термической обработке без доступа воздуха при температуре 800°C , при этом, в результате разложения исходного сульфата, образующийся оксид закреплялся на подложке, состоящий из синтетического цеолиты CaA и сверхвысококремнеземного цеолита ZSM-5 . После охлаждения получен оксида железа на цеолитных носителях ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$). Использование носителей предотвращает слипание частиц катализатора и повышают его термическую и химическую стабильность, повышает стойкость катализатора к ядам и к закоксовыванию, резко понижает плотность каталитической активной фазы, повышает экономичность, повышает механическую прочность катализатора, способствуют увеличению срока работы каталитических систем. В связи с этим для определения механизма активности и селективности синтезированных катализаторов ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA}$) использовали фенантрен как основной компонент антраценового масла. Для сравнения активности синтезированных катализаторов были взяты ранее синтезированные железосодержащие катализаторы на основе углеродного сорбента (FeSO_4/C , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$) [3].

Эксперименты по гидрокрекингу фенантрена проводили в автоклаве высокого давления «СЖФ-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. при начальном давлении водорода 6,0 МПа, температуре 420°C и продолжительностью 60 мин. Началом реакции считался момент достижения в автоклаве температуры 420°C . Массовое содержание катализаторов составляет 5% на исходное соединение. Реактор продували водородом, подавали избыточное давление газа. Затем реактор нагревали до необходимой температуры и выдерживали в течение заданного времени. Скорость нагрева автоклава составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. После эксперимента его охлаждали до комнатной температуры. После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав реакционной смеси определяли методами хромато-масс-спектрометрического (ХМС) и газожидкостного (ГЖХ) анализа. ГЖХ анализ продукта гидрокрекинга фенантрена проводился на хроматографе «Кристаллюкс 4000 М» с детектором ПИД на колонке $\text{ZB-5 } 30\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 1.50\mu\text{m}$. с программированием температуры термостата $60\text{-}250^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Обработка данных обеспечивалась программой «NetChromv. 2.1». Активность и селективность синтезированных каталитических систем оценивали по выходу продуктов гидрирования и деструкции фенантрена (флуорен, дигидрофенантрен, тетрагидрофенантрен, фенантрен).

Результаты. Известно, что фенантрен и его гомологи присутствуют в нефтях в значительно большем количестве, чем антрацен и его производные. Из-за нелинейного строения фенантрена он трудно гидрируется даже в присутствии известных промышленных катализаторов и гидрирование фенантрена протекает труднее, чем антрацен. В связи с этим было весьма важно установить, насколько активны и селективны новые синтезированные композитные катализаторы. Установлено, что в продуктах каталитического гидрокрекинга фенантрена присутствуют следующие компоненты (флуорен, дигидрофенантрен, тетрагидроантрацен, тетрагидрофенантрен, нафталин, 2,3-диметилнафталин и фенантрен). Показано, что при добавлении катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ присутствуют пики флуорена в количестве 1,9%, дигидрофенантрена 19,55 %, тетрагидроантрацена 0,273%, тетрагидрофенантрена 11,28% и фенантрена 66,15%. Анализируя результаты ГЖХ анализа, определены продукты гидрирования, деструкции, основные представители которых приведены в таблице 1. При замене катализатора на

FeSO_4/C в продуктах гидропириролиза фенантрена показано, что концентрация флуорена уменьшилась до 1,64%, концентрация дигидрофенантрена повысилась до 22,80 %, концентрация тетрагидрофенантрена увеличилась до 13,74% и непрореагировавшего фенантрена осталось 58,60%. При применении катализаторов ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA}$) при гидрокрекинге фенантрена в среде водорода в конечных продуктах наблюдается снижение концентрации всех компонентов: флуорена до 0,75% и до 1,27%. Количество дигидрофенантрена снизилось до 6,58% на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ и до 12,71% на катализаторе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA}$ и содержание тетрагидрофенантрена составило 1,91% на $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$ и 3,34% на $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA}$. Компонентный состав продуктов гидрокрекинга фенантрена в среде водорода в присутствии композитных катализаторов приведен в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав гидрокрекинга фенантрена в среде водорода в присутствии композитных катализаторов

№	Компонент	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$	FeSO_4/C	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ц}(\text{ZSM})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ц}(\text{CaA})$
		Концентрация			
1	флуорен	1,90	1,64	0,75	1,27
2	дигидрофенантрен	19,55	22,80	6,58	12,71
3	тетрагидроантрацен	0,27	13,74	1,91	-
4	тетрагидрофенантрен	11,28	0,36	1,91	3,34
5	фенантрен	66,15	58,60	90,74	82,70

Выявлен ряд активности каталитических систем по степени конверсии углеводородных производных: ($\text{FeSO}_4/\text{C} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaA} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZSM}$) в атмосфере водорода. Из таблицы 1 видно, что железосульфидные катализаторы на угольных носителях более активны и селективны в процессе гидрирования фенантрена. Таким образом, катализаторы на основе солей железа на угольном носителе проявляют более высокую каталитическую активность и селективность в процессе гидрирования модельного соединения – фенантрена в среде водорода.

Заключение. Проведен синтез катализаторов для процесса гидрокрекинга фенантрена на основе соединения железа на синтетических цеолитах. Проведено изучение каталитических свойств железосодержащих синтезированных катализаторов в процессе гидрокаталитической обработки модельного соединения в атмосфере водорода. Установлено, что степень конверсии и количественный состав образующихся продуктов гидрирования фенантрена различен и зависит от активности и селективности катализаторов, которые, в свою очередь, связаны с поверхностью, размерностью и пористой структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979. – 342 с.
2. Гудун К.А., Байкенов М.И., Агабекова А.Б., МаФэн Юн, Каирбеков Ж.К., Жубанов К.А. Каталитическая гидрогенизация трех- и четырехкомпонентной смесей полиароматических углеводородов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2011. – №4 (64). – С.53-57.
3. Патент РК на полезную модель №1863. Способ получения композитного катализатора на основе угольного сорбента и пентакарбонила железа / Мейрамов М.Г., Фазылов С.Д., Ордабаева А.Т., Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М.; опублик. 15.12.2016. Бюл. № 17.

УДК 66.011

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ЛИФТ-РЕАКТОРА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Г.Ю. Назарова, П.Д. Безруких, Е.Ф. Грищенко

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: sasha.oreshina.94@mail.ru, EKVT70@gmail.com, silko@tpu.ru

**THE MOST EFFICIENT PROCESS CONDITIONS PREDICTION FOR CATALYTIC CRACKING
RISER-REACTOR BY MATHEMATICAL MODELING**

А.А. Oreshina, E.K. Vymyatnin, G.Yu. Nazarova, P.D. Bezrukih, E.F. Gritsenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: sasha.oreshina.94@mail.ru, EKVT70@gmail.com, silko@tpu.ru

***Abstract.** Today the most intensive and commonly used catalytic cracking process in crude oil refining is continuous fluid catalytic cracking FCC. Riser reactor and regenerator are the most complex and crucial parts of any FCC unit because of intricate multiphase flow behavior coupled with complex chemical reactions. Development of highly effective catalysts along with recent catalytic cracking technology enhancements made it possible to reduce contact time of products and catalyst, improved separation of products and catalyst, and simultaneously improving desirable products yields and quality. This paper presents catalytic cracking feedstock and products analysis results. Density, molecular weight and sulfur mass content of studied samples was established. To increase the desirable products yield It is necessary to maintain specific temperature: for diesel – 503–510 °C, for gasoline – 524–529 °C, for unsaturated gas – 528–537°C. It was assumed on the basis of mathematical model calculations presented in this paper.*

Введение. Каталитический крекинг является одним из базовых крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти, сырьем процесса являются как вакуумные газойли, так и нефтяные остатки и их смеси [1]. В зависимости от назначения процесса целевым продуктом может быть бензиновая фракция, фракция 195–340, используемая в качестве компонента дизельного топлива, и непредельные углеводородные газы [2].

Утяжеление нефтяного сырья и крекинг в области высоких температур приводят к увеличению образования побочного продукта – кокса, вследствие чего снижается выход целевых продуктов [1]. Кроме того, это может вызвать существенный подъем температуры в регенераторе при экзотермическом процессе окисления кокса и привести к нарушению теплового баланса системы «лифт-реактор-регенератор». В связи с этим, на действующих установках существует ограничение по выходу кокса 5-6 % при переработке вакуумного газойля в зависимости от технологии), что необходимо учитывать при оптимизации процесса для увеличения того или иного вида целевого продукта. Для комплексного

учета состава сырья и других параметров режима необходима надежная математическая модель, которая позволит оптимизировать данный процесс. Физико-химические характеристики сырья должны быть учтены при прогнозировании оптимальных режимов и являются основой для формирования математической модели производства нефтепродуктов [2].

Цель работы – определение эффективных технологических режимов работы лифт-реактора для увеличения выхода бензина, газа или дизельной фракции методом математического моделирования.

Экспериментальная часть. В данной работе анализировались образцы вакуумного газойля (ВГ-1 и ВГ-2). В таблице 1 представлены результаты основных характеристик сырья крекинга.

Таблица 1

Результаты исследования сырья каталитического крекинга (экспериментальные данные)

Сырье	Массовая доля серы, %мас.	Плотность при 20, г/м ³	Молекулярная масса, г/моль
ВГ-1	0,152	890,6	342
ВГ-2	0,103	889,9	338

Базовые технологические режимы для расчетов по модели представлены в таблице 2.

Таблица 2

Основные параметры технологического режима работы лифт-реактора и состав сырья (фактические данные)

Состав сырья / Параметры технологического режима	Значение	
	ВГ-1	ВГ-2
Парафиновые углеводороды, %мас.	57,7	61,6
Ароматические углеводороды, %мас.	39,7	35,4
Смолистые компоненты, %мас.	2,6	3,0
Расход сырья, м ³ /ч	173,86	194,99
Температура сырья, °С	302,51	288,23
Расход шлама в реактор, м ³ /ч	19,12	18,94
Расход водяного пара в захватное устройство реактора, кг/ч	6963,36	6056,77
Расход водяного пара на распыл сырья, кг/ч	2399,25	2400,10
Температура потока после регенерации, °С	661,51	660,71
Температура крекинга, °С	526	528
Давление в реакторе, кгс/см ²	1,24	1,39
Кратность циркуляции катализатора, ткат/тсырья	9,17	9,27

Результаты. Концентрация парафиновых углеводородов в сырье варьируется в интервале от 57,7% до 61,6%, содержание ароматических углеводородов изменяется в пределах от 35,4 до 39,7%, смол – от 2,6 до 3,0%. На рисунке 1 представлены графики изменения выхода основных и побочных продуктов крекинга с увеличением температуры процесса. Для увеличения выхода жирного газа по прогнозным расчетам модели необходимо увеличить температуру процесса до 538°С (с 13,5 до 45,5%мас. – для ВГ-1 и 13,2 до 47,1 %мас. – для сырья с большим содержанием насыщенных углеводородов) и кокса (с 3,7 до 6,1 и 4,1 до 6,75 %мас.). Характерный экстремум для ВГ-1 с выходом 44,4%мас. и октановым числом по моторному методу 92,2 п., для ВГ-2 – 44,6%мас. и 91,2 п. приходится на бензиновые фракции. При этом от состава сырья и температуры зависит выход максимального значения бензина (524 и 529°С).

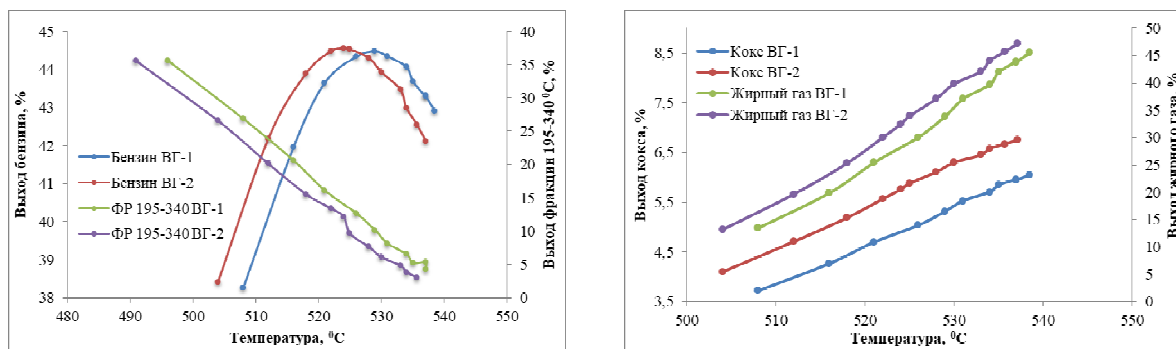


Рис. 1. Изменение выхода продуктов каталитического крекинга с увеличением температуры процесса (расчет по модели)

Такие выходы продуктов (рис.1) связаны с составом сырья. ВГ-2 характеризуется большим содержанием смол, наряду с высоким содержанием насыщенных углеводородов. Вследствие этого, выход бензина и газов при работе на таком сырье выше и выше выход кокса.

Увеличение выхода и октановых характеристик сырья могут быть достигнуты путем оптимизации температуры процесса крекинга с учетом интенсивности коксообразования. Достигая высоких значений температуры, происходит увеличение скорости коксообразования на катализаторе, что является существенным ограничением для данного процесса. Выход кокса не должен быть менее 4 %мас. и более 6 %мас. для снижения интенсивности дезактивации катализатора, перегрева катализатора и обеспечения теплового баланса процесса. В таблице 3 показаны температуры, необходимые для увеличения выхода бензина, газа и легкого газойля.

Таблица 3

Температуры необходимые для увеличения выхода бензина, газа и легкого газойля (расчет по модели)

Показатель	Целевой продукт					
	Дизельная фракции		Бензин		Непредельный газ	
	ВГ-1	ВГ-2	ВГ-1	ВГ-2	ВГ-1	ВГ-2
Температура крекинга,	510,7	503	529	524	537	528

Заключение. В ходе проведения исследований были определены основные характеристики сырья каталитического крекинга. Комплексный учет параметров режима и состава сырья обеспечивает надежное прогнозирование эффективных режимов работы лифт-реактора. Установлено, что организация температуры на уровне 503–510 обеспечивает увеличение выхода дизельной фракции; увеличение выхода бензина достигается при 524–529, непредельного газа – 528–537.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соляр Б.З., Аладышева Э.З., Галиев Р.Г., Хавкин В.А. Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья // Технология нефти и газа. – 2009. – Т.1., №60. – С. 3–10.
2. Исламов Г.И., Губайдуллин И.М. Обзор и анализ математических моделей процесса каталитического крекинга // Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики. – 2019. – С.175–180.

УДК 54

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ПЕРЕМЕННОЙ
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИОНОВ ХРОМА**

А.Ю. Осипова, Д.Т. Валиев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru

**LUMINESCENT PROPERTIES OF BORATE GLASS-CERAMICS WITH VARIABLE
CONCENTRATION OF CHROMIUM IONS**

A.Yu. Osipova, D. Valiev

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD, D. Valiev

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru

Abstract. *Alkaline-alumina-borate glass ceramics doped with different concentrations of Cr³⁺ ions is successfully synthesized by melt quenching. The optical and luminescent properties of glass ceramics have been studied in detail.*

Введение. В настоящее время люминесцентные стеклокерамические (СК) материалы интенсивно исследуются различными мировыми научными группами на основе многообразных твердых растворов, порошков [1-3]. Интерес к таким материалам обусловлен лучшими технологическими возможностями прозрачных СК по сравнению с монокристаллами или прозрачными стеклами. СК обладают следующими преимуществами: более широкие возможные диапазоны рабочих температур, концентраций допантов и возможность совместного применения различных ионов переходных металлов (ПМ). Научная проблема, состоит в разработке новых люминесцентных оптических стеклокерамик на основе аморфных оксидных матриц, допированных ионами ПМ (хрома), которые необходимы для развития элементной базы оптико-электронных систем.

Экспериментальная часть. В работе были исследованы боратные стеклокерамики состава K₂O-Li₂O-Al₂O₃-B₂O₃, легированные различной концентрацией ионов хрома. Образцы были получены в Университете ИТМО (г. Санкт-Петербург). Первоначальный синтез стекла осуществляли методом закалки расплава с использованием высокочистых соединений в высокотемпературной печи при температуре 1400°C в тиглях в течение 1 ч. расплав стекла перемешивали платиновой стержневой мешалкой. После этого расплав выливали в форму из нержавеющей стали, а затем отжигали при температуре 400°C в муфельной печи. Хром был введен в шихту в качестве химически чистого оксида хрома Cr₂O₃ различной концентрации (0.03; 0.05; 0.07; 0.1; 0.15 вес.%).

Формирование нанокристаллической фазы в условиях низкой концентрации хрома были улучшены введением соединений фтора (NH₄)HF₂. Степень окисления хрома контролировалась введением соединений сурьмы (Sb₂O₃). На рис. 1 представлены синтезированные образцы.

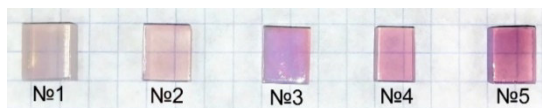


Рис. 1. Исследуемые образцы стеклокерамики с переменной концентраций ионов хрома

Спектры поглощения регистрировали в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях с использованием спектрофотометра (Ломо фотоника, УВИ-256, БИК 256). Регистрация интегральных спектров свечения и кинетики затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась при возбуждении импульсным потоком электронов наносекундной длительности ($E_{cp}=250$ кэВ, $t_{1,2}=15$ нс) оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм и фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106, соответственно.

Результаты. На рис. 2 (а) показаны спектры поглощения боратного стекла до и после двухступенчатой термообработки при различных концентрациях хрома. Исходные спектры поглощения стекла, полученные после синтеза, содержат две широкие полосы поглощения, одна из которых расположена в области 590 нм, а другая-в области 420 нм. Длинноволновая полоса имеет характерные признаки поглощения ионов Cr^{3+} , что соответствует переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, а коротковолновая полоса соответствует высокоэнергетическому переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ в ионе Cr^{3+} .

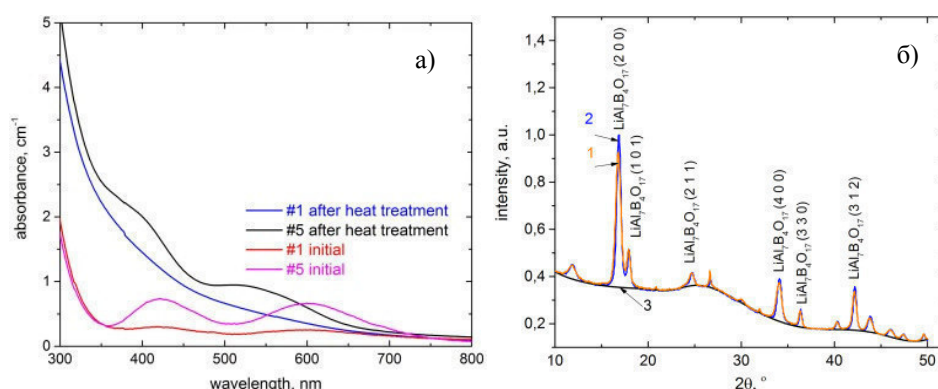


Рис. 2. а) Спектры поглощения образцов с переменной концентрацией хрома;

б) Данные структурного анализа для боратных стеклянных образцов № 2 (1) и № 4 (2) после термообработки, (3) - базовый уровень, соответствующий стеклу

На рис. 2 (б) приведены результаты рентгенофазового анализа для стеклокерамических образцов состава №2 (кривая 1) и №4 (кривая 2). Графики рентгенографических исследований показали, что у данных составов при указанных температурах формируются одинаковые нанокристаллические фазы с похожими размерами. Для расчета рентгенограммы образцов были определены положения дифракционных пиков и вычислена относительная интегральная интенсивность. Расчет межплоскостных расстояний производится по формуле Вульфа-Брэгга. Дифрактограммы всех стекол с литием показывают формирование нанокристаллов $Li(Al_7B_4O_{17})$. Размер нанокристаллов определялся по формуле Шеррера на основе положения и интенсивности по полуширине дифракционных максимумов и составил порядка

(20±1) нм. После прохождения образцами высокотемпературной термообработки химический состав кристаллических фаз сохраняется с увеличением среднего размера.

В кинетике затухания люминесценции можно выделить три компонента с временами затухания $\tau_1 \approx 1$ мс, $\tau_2 = 4-6$ мс, $\tau_3 = 12-16$ мс (точность $\sim 0,001$ мс) (рис.3). Возможная основная причина этого явления - наличие мелких ловушек в запрещенной зоне основания [4]. Ловушки могут захватывать носители заряда в течение некоторого времени, тем самым замедляя процесс рекомбинации на ионах Cr^{3+} в стеклокерамической матрице. Наличие медленных компонент в кинетике затухания люминесценции позволяет сделать вывод о содержании мелких ловушек в щелочно-алюмообратной стеклокерамике.

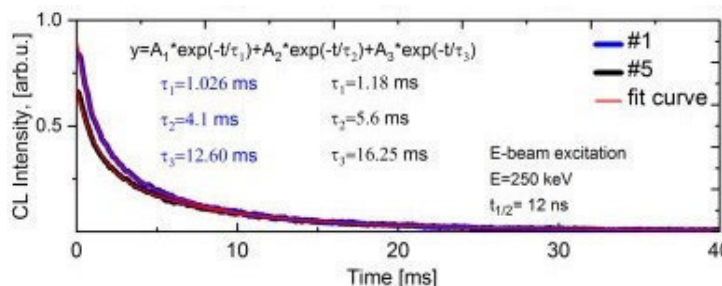


Рис. 3. Кинетика затухания катодолюминесценции для образцов боратной стеклокерамики с концентрацией хрома #1 –0,03 мол.% и #5–0,15 мол.% для $\lambda_{em} = 700$ нм

Заключение. В работе были синтезированы образцы стеклокерамики состава $\text{K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, легированной переменной концентрацией ионов Cr^{3+} . Проведен комплекс структурных, оптических и спектроскопических исследований. В образцах СК установлено наличие кристаллической фазы $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$. Для всей серии образцов средний размер кристаллов увеличивается с 20,7 до $23,9 \pm 0,5$ нм. В спектрах поглощения фиксируются полосы в области 590 нм и 420 нм ответственные за поглощение ионов Cr^{3+} . Обнаружено влияние изменения концентрации ионов Cr^{3+} в исследуемых образцах на спектральные характеристики. Установлена оптимальная концентрация ионов хрома в стеклокерамике, при которой наблюдается максимальное значение абсолютного квантового выхода на уровне 40%. Интенсивность основной полосы люминесценции в области 697 нм зависит от концентрации ионов хрома. Способ варьирования состава стеклокерамических материалов позволяет создавать материал с оптимальным составом для определенных областей применения.

Авторы выражают благодарность к. ф. – м. н. Бабкиной А.Н. за предоставленные образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 19-72-10036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deubenera J., Allix M. et al. Updated definition of glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V.501. – P. 3-10.
2. Fujita S., Tanabe S. Glass-Ceramics and Solid-State Lighting // International Journal of Applied Glass Science. – 2015. – V. 6. – P. 356–363.
3. Chen D., Wan Zh., Zhou Ya., Ji Zh. Cr^{3+} -doped galliumbased transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – P. 4211-4216.
4. Fasoli M., Vedda A., Nikl M., Jiang C., Uberuaga B.P., Andersson D.A., McClellan K.J. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2011. – V. 84. – P. 1-4.

УДК 546.04; 54.057

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКВАКОБАЛАМИНА С ГИПОГАЛИТАМИ

В.С. Осокин, И.А. Деревеньков

Научный руководитель: доцент, к.х.н. И.А. Деревеньков

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет,

Россия, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7, 153000

E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

REACTIONS OF AQUACOBALAMIN WITH HYPOHALITES

V.S. Osokin, I.A. Dereven'kov

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD. I.A. Dereven'kov

Ivanovo State University of Chemical and Technology, Russia, Ivanovo, Sheremetevskiy avenue, 7, 153000

E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com

Abstract. *In this work, the results of studying the reactions of aquacobalamin with hypochlorite, hypobromite and hypoiodite are presented. It is shown that the major product of the reaction between aquacobalamin and hypochlorite is c-lactone derivative chlorinated at the C10-position of the corrin. The interaction of aquacobalamin with hypobromite proceeds at higher rate than the reaction with hypochlorite. The reaction with HOBr produces cobalamin c-lactone brominated at the C10-position. The reaction of aquacobalamin with a mixture of bromide, lactoperoxidase, and hydrogen peroxide was studied. It was shown that the reaction is characterized by a low yield of the modified complexes, which is associated with the inactivation of the enzyme by hypobromite. It was found that aquacobalamin does not interact with hypoiodite.*

Введение. В последнее время изучение химии кобаламинов (витамина В₁₂, рисунок 1 (А)) [1] является быстро развивающимся и перспективным направлением, как для химии в целом, так и для более узконаправленных наук: биохимии, медицины, фармакологии. Это связано с тем, что получение различных форм данного витамина позволяет получить новые лекарства. Этот витамин является биологически активным веществом, которое активно участвует в биохимических реакциях нашего организма, а его производные могут проявлять себя как вещества, связывающие токсины, ускоряющие заживление ран и обладающие другими эффектами. Необходимо систематически употреблять витамин В₁₂, так как его недостаток приведет к возникновению анемии [2], которая особенно широко распространена среди вегетарианцев, которые не употребляют мясные продукты, являющиеся основным источником кобаламинов. Таким образом, изучение продуктов, получаемых без разрушения структуры кобаламина, является очень важным направлением химии. Одним из примеров таких реакций является взаимодействие витамина В₁₂ с гипогалитами в водной среде.

Гипогалитами являются одноосновные кислородосодержащие кислоты, такие как хлорноватистая кислота - HOCl, бромноватистая кислота - HOBr, йодноватистая кислота - HOI, фторноватистая кислота - HOF [3]. В ряду I...Cl устойчивость кислот возрастает, тогда как фторноватистая кислота, разлагается практически сразу после синтеза.

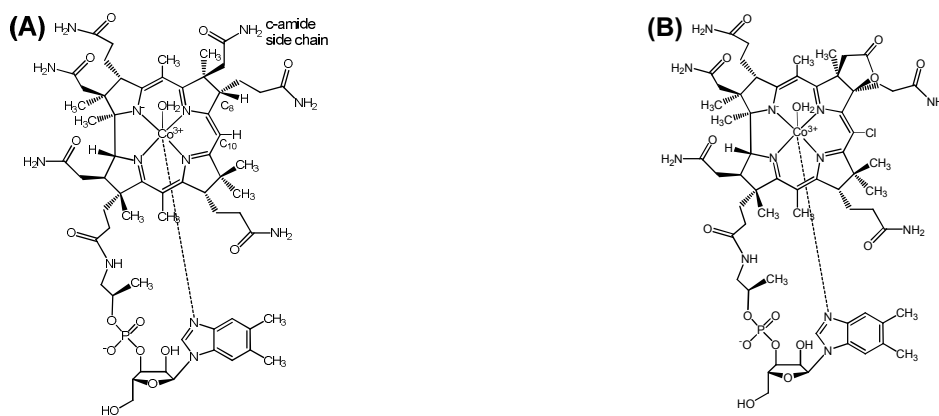


Рис. 1. Структуры аквакобаламина (А) и с-лактона C10-Cl-аквакобаламина (В)

Методы исследования. В работе были использованы следующие экспериментальные методы:

- 1) спектрофотометрический метод с применением спектрофотометра Cary 50 UV-Vis, снабженном криотермостатом;
- 2) масс-спектрометрические измерения проводились методом матрично-активированной лазерной десорбционноионизационной масс-спектрометрии (MALDI-MS) на приборе Shimadzu AXIMA Confidence.
- 3) разделение продуктов проводилось с помощью колоночной хроматографии с применением силикагеля;
- 4) структура продуктов определена методом ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР.

Экспериментальная часть. В работе использовались аквакобаламин фирмы Sigma-Aldrich без предварительной очистки. Хлорноватистая кислота была получена путем перегонки под вакуумом кислого раствора гипохлорита натрия. Бромноватистая кислота была получена путем реакции бромида с хлорноватистой кислотой в нейтральной среде. Гипоидит был синтезирован реакцией пероксида водорода с иодидом в присутствии лактопероксидазы (Sigma-Aldrich). Галогенированные формы кобаламина были синтезированы реакцией с избытком гипогалитов в нейтральной среде, после чего проводилась хроматографическая очистка продуктов на силикагеле с использованием в качестве элюента дистиллированной воды. Образцы комплексов в твердом виде были выделены путем кристаллизации в ацетоне.

Результаты. Реакция аквакобаламина (H_2OCbl) с гипохлоритом (HOCl) при pH 7,47 сопровождается падением максимумов поглощения при 354 и 527 нм и появлением нового максимума при 565 нм (рисунок 2). Установлено, что для образования продукта необходимо следующее соотношение реагентов $[\text{HOCl}]_0/[\text{H}_2\text{OCbl}]_0 = 3:1$. Образование хлорированного продукта было подтверждено методом MALDI-масс-спектрометрии, где разница пиков составляла атомную массу хлора. Структура продукта установлена методом ^1H - ^{13}C HSQC ЯМР спектроскопии: наблюдалось исчезновение сигналов C8- и C10-протонов, что соответствует образованию с-лактона кобаламина, хлорированного по C10-положению. Установлено, что скорость реакции зависит от pH среды: с увеличением pH среды она падает, а в слабокислой среде выходит на плато, что указывает на участие хлорноватистой кислоты в реакции.

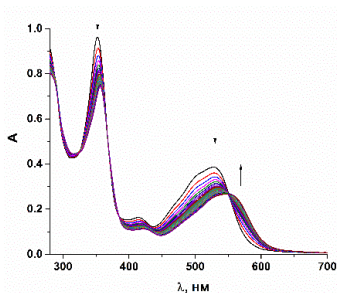


Рис. 2. ЭСП, записанные в ходе реакции H_2OCbl ($5 \cdot 10^{-5} M$) с $HOCl$ ($5 \cdot 10^{-4} M$) при pH 7,47, 25 °C

Реакция H_2OCbl с гипобромитом ($HOBr$) при pH 7,0 сопровождается падением максимумов поглощения при 354 и 527 нм и появлением нового максимума при 565 нм (рисунок 3). Установлено, что стехиометрия процесса составляет $[HOBr]_0/[H_2OCbl]_0 = 2:1$. Образование бромированного продукта, также показано с помощью MALDI-масс-спектрометрии: в масс-спектре наблюдается замещение водорода на бром. В ходе реакции происходит образование с-лактона С-10-бромированного кобаламина.

Изучена реакция H_2OCbl со смесью лактопероксидазы, бромиды и пероксида водорода. В ходе реакции наблюдалось слабое падение максимума при 525 нм. Установлено, что степень превращения в данной системе зависит от концентрации бромиды: при увеличении концентрации бромиды снижается степень превращения. Объяснением этому может служить инактивация лактопероксидазы в присутствии избытка гипобромита. Установлено, что аквакобаламин не взаимодействует с гипоиодитом.

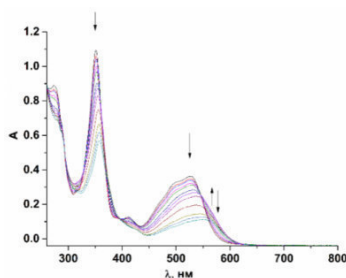


Рис. 3. ЭСП, записанные при разных соотношениях концентраций гипобромита/аквакобаламина при pH 7,0, 25 °C, $[H_2OCbl]_0 = 5,0 \cdot 10^{-5} M$

Заключение. Установлено, что реакция аквакобаламина с гипохлоритом протекает с образованием с-лактона, хлорированного по атому С-10 корринового кольца (Рис. 1. (В)). Реакция аквакобаламина с гипобромитом протекает с более высокой скоростью чем с гипохлоритом и приводит к образованию с-лактона, бромированного по атому С-10 корринового кольца. В системе, включающей пероксид водорода, аквакобаламин, лактопероксидазу и бромид, происходит модифицирование кобаламина, но наблюдается низкая степень превращения, что связано с инактивацией лактопероксидазы гипобромитом. Установлено, что аквакобаламин не взаимодействует с гипоиодитом.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herbert V. Vitamin B₁₂: plantsources, requirements, and assay // Am. J. Clin. Nutr. – 1988. – Vol. 48. – P. 852-858.
2. Rowley C.A., Kendall M.M.. To B12 or not to B12: Five questions on the role of cobalamin in host-microbial interactions // PLoS pathogens. – 2019.
3. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Том 1. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 593 с.

УДК 66.02, 66.023.2

**ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ КАК МЕТОД ПОСТОБРАБОТКИ 3D ЯЧЕЙСТЫХ СТРУКТУР,
ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ: ОГРАНИЧЕНИЯ И СЛОЖНОСТИ**

А.А. Павельева, Д. Храпов, М.П. Козадаева

Научный руководитель: с.н.с., к.ф.-м.н., М.А. Сурменева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aap78@tpu.ru

**THE CHEMICAL ETCHING AS A METHOD FOR POST-PROCESSING OF 3D CELLULAR
STRUCTURES OBTAINED BY ELECTRON-BEAM MELTING: LIMITATIONS AND
DIFFICULTIES**

A.A. Paveleva, D. Khrapov, M.P. Kozadaeva

Scientific Supervisor: Dr. M.A.Surmeneva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aap78@tpu.ru

***Abstract.** Chemical etching is a promising method for post-surface treatment and the removal of residual powder from implants obtained using electron beam cladding. Partially sintered powder particles that remained on the implants surface can be difficult to remove from the internal structure of the additively manufactured specimens. In order to remove residual powder from scaffolds' interior, an aqueous solution of HF and HNO₃ acids was used. Multiple immersion was more effective to remove the remaining powder, which was explained from the chemical point of view. The influence of the chemical etching on mechanical properties, mechanical behavior, fracture modes, and morphology was investigated.*

Введение. Проблема ограниченной способности к регенерации человеческого организма для костей может быть решена с помощью замены недостающей части кости специальными имплантатами [1, 2]. Известно, что пористые имплантаты, изготовленные из титановых сплавов, демонстрируют выдающиеся свойства, включая низкую плотность, высокую прочность, ударную вязкость и пластичность [3]. Успешность применения имплантатов существенно зависит от их пористости, благодаря которой определяется процесс приживаемости в организме, а также прочность их фиксации [2, 3]. Кроме того, наличие, форма, размер и взаимное расположение пор вносят существенный вклад в механические свойства [2, 3]. Несмотря на то, что технология электронно-лучевой наплавки (ЭЛН), как одного из методов аддитивных технологий, имеет возможность производить пористые структуры с высокой точностью, изделия имеют низкое качество итоговой поверхности. В порах и на поверхностях структуры имплантатов наблюдается наличие остаточного порошка. Очевидно, что необходимая постобработка, например, химическое травление, применяемая для удаления остаточного порошка, может серьезно повлиять на свойства данных имплантатов. Поэтому необходимо изучить влияние различных параметров химического травления на механические свойства имплантатов.

Экспериментальная часть. Сетчатые образцы были изготовлены на машине ARCAMA2 EBM фирмы ARCAM AB (Mölnådal, Швеция). Исследуемые образцы имеют форму цилиндров с общей высотой

30 мм и диаметром 15 мм. Данные цилиндры состоят из двух коаксиальных зон с различной плотностью решетки структуры. Внешняя зона является более плотной, тогда как внутренняя зона с наружным диаметром 11 мм является менее плотной, что позволяет имитировать базовое строение кости. В центре цилиндров, во всю высоту, находится полое отверстие диаметром 5 мм. Внешняя и внутренняя зоны состоят из объемно-центрированных кубических элементарных ячеек.

Химическое травление было выбрано как метод постобработки, поскольку кислоты имеют возможность проникновения во внутренний объем образцов, что позволяет удалять частицы с внутренних поверхностей. Химическое травление проводилось в 50 мл водного раствора смеси кислот HF и HNO₃ в соотношении 1%:10% с применением магнитной перемешивающей машины. Было организовано 3 режима травления с суммарным временем травления 15 минут для каждого. Различия в режимах травления состояло во времени контакта образца и раствора кислот и, соответственно, в количестве погружений. Для каждого образца был подготовлен отдельный раствор кислот, обновление которого в процессе травления не происходило. После погружения образцов в раствор кислот проводилась трехступенчатая промывка в дистиллированной воде. В первом режиме образцы погружались в раствор кислот на 1,5 минуты с повторением погружения 10 раз. Второй режим обеспечивал 5 минутный контакт образцов с кислотным раствором, повторение данного цикла было выполнено трижды. Третий режим включал 1 погружение образцов в раствор на 15 минут.

Морфология поверхности исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Все образцы были подвержены механическим испытаниям на универсальной испытательной машине для одноосного сжатия INSTRON 3369, Illinois Tool Works Inc. Для каждого образца из каждой группы были рассчитаны изменения величины пористости и массы, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Результаты механических испытаний для каждого режима до и после химической обработки

Параметр	До обработки	После травления		
		Режим 1	Режим 2	Режим 3
Суммарное время, мин	-	15		
Количество погружений	-	10	3	1
Время одного погружения, мин	-	1,5	5	15
Масса, г	12,33 ± 0,2	9,373 ± 0,3	9,543 ± 0,37	8,805 ± 0,048
Изменение пористости, %	-	18	17	22
Объем, см ³	3,53	3,53	3,53	3,53
Плотность ρ, г/см ³	3,493	2,655	2,703	2,494
Отн. плотность ρ/ρ ₀ (ρ ₀ = 4,43 г/см ³)	0,788	0,599	0,610	0,563
Пористость, %	22	40,1	39	43,7
Предел упругости, ГПа	2,7 ± 0,07	1,061 ± 0,05	1,086 ± 0,019	0,942 ± 0,079
Предел текучести, МПа	87 ± 0,07	71,511 ± 0,27	72,340 ± 0,24	71,897 ± 0,25

Результаты. Многоступенчатое травление привело к наибольшей потере массы (табл. 1). Проведение многоциклического травления спровоцировало незначительное изменение внешней формы образцов, наилучшим образом сохраняя пористую структуру (рис. 1). Однократное погружение (при третьем режиме) в раствор вызвало наименьшую потерю массы образцов, но привело к сильному ухудшению целостности внешних уровней структуры и к некоторой сохранности толщины внутренних (рис. 1). Наименьшее изменение массы для третьей группы, по сравнению с 1 и 2 группами, не смотря на значительное

удаление внешних стоек посредством травления, указывает на то, что количество порошка, спеченного с внутренней поверхностью, было практически неизменным. Механические испытания показали, что каждый вид травления, практически, в равной степени влияет на механические свойства каркаса.

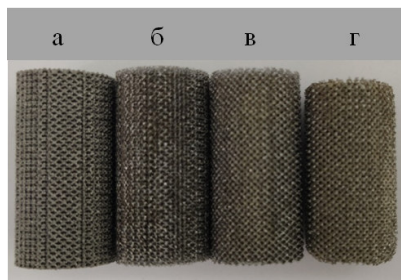


Рис. 1. Внешний вид образцов: а – до химического травления, б – после травления (1 режим), в – после травления (2 режим), г – после травления (3 режим)

Таким образом, были отмечены некоторые особенности процесса химического травления сетчатых материалов. Каждое погружение каркасов в кислотный раствор инициировало поток жидкости, проникающий вовнутрь образцов и позволяющий удалить оставшийся порошок. Кроме того, выделяющийся газ в ходе химической реакции может блокировать доступ кислоты к внутренним порам конструкции, сохраняя контакт кислотного раствора с внешними уровнями структуры.

Заключение. В данной работе было исследовано влияние химической обработки на морфологию поверхности и механические свойства образцов титанового сплава Ti6Al4V, полученных с помощью ЭЛН. В зависимости от времени контакта образцов с раствором кислот HF и HNO₃, было разработано 3 режима травления с различным временем и количеством погружений. В процессе краткосрочного травления времени контакта между образцом и раствором кислот было достаточно только для «полировки поверхности». При этом наблюдается незначительное растворение поверхностных уровней структуры. Увеличение времени контакта приводит к растворению поверхностных слоев с неполным удалением порошка. Следовательно, многократное погружение более эффективно для удаления оставшегося порошка.

Авторы выражают благодарность проф. А.В. Коптюгу за помощь в подготовке образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ20-73-10223.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Persenot T. et al. Enhancing the tensile properties of EBM as-built thin parts: effect of HIP and chemical etching // *Materials Characterization*. – 2018. – V. 143. – P. 82-93.
2. Xiao L. et al. Compressive properties and micro-structural characteristics of Ti-6Al-4V fabricated by electron beam melting and selective laser melting // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – V. 764. – P. 138204.
3. Zhang X. Z. et al. Selective electron beam manufactured Ti-6Al-4V lattice structures for orthopedic implant applications: Current status and outstanding challenges // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2018. – V. 22., №. 3. – P. 75-99.

УДК 66-97

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ**В.Д. Пайгин, Т.Р. Алишин, Д.Т. Валиев

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vpaygin@mail.ru**INVESTIGATION OF THE SPARK PLASMA SINTERING PROCESSES OF LUMINESCENT
CERAMICS BASED ON YTTRIUM-ALUMINUM GARNET**V.D. Paygin, T.R. Alishin, D.T. Valiev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vpaygin@mail.ru

Abstract. *The dynamics of linear shrinkage of luminescent ceramics based on yttrium-aluminum garnet during the spark plasma sintering at a temperature of 1650 °C under the pressure of 40 MPa has been studied. It has been established that the search for optimal modes of investigated material with the densest structure is expedient to be carried out in the temperature range from 1400 °C to 1600 °C at pressure of 40 MPa.*

Введение. Иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) обладает высокой температурой плавления, повышенной радиационной и термической стойкостью, высокими электрофизическими свойствами, он прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн [1]. Изделия из YAG применяют в квантовой электронике, лазерной технике, в люминесцентных детекторах и дозиметрах [2].

В последние годы керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, активированная ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), вызывает все больший интерес [2]. Внимание исследователей направлено на изучение процессов синтеза и консолидации поликристаллических материалов на основе YAG, активированного ионами церия. Такая керамика может эффективно использоваться (в том числе в экстремальных условиях) в качестве преобразователей оптического излучения в твердотельных источниках света.

Технологический процесс изготовления люминесцентных керамик состоит из нескольких основных этапов: синтез порошкового материала, компактирование и спекание, различными методами: прессованием с последующим спеканием в вакууме или атмосфере (свободное спекание), горячим (ГП) и горячим изостатическим прессованием (ГИП) и электроимпульсное плазменное спекание (СПС).

Наиболее перспективным, в силу своих особенностей, и активно развивающимся методом производства люминесцентных керамик является электроимпульсное плазменное спекание, известное в зарубежной литературе под названиями Spark plasma sintering (SPS), Field Assisted Sintering Technology (FAST), Plasma Assisted Sintering, Electroconsolidation, High Energy High Rate Processing, Electric Discharge Compaction [2].

В настоящей работе проведено исследование закономерностей электроимпульсного плазменного спекания люминесцентной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия.

Материал и методики экспериментов. В качестве исходного материала использовали микродисперсный порошок Ce:YAG (ЧУИН, Китай), представляющий собой механическую смесь оксидов алюминия, иттрия и церия в необходимых пропорциях [3, 4].

Электроимпульсное плазменное спекание (SPS) проводили в вакууме при температурах от 1400 °C до 1650 °C на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония). Скорость нагрева составляла 50 °C/мин, давление подпрессовки в графитовой пресс-форме – 40 МПа и 100 МПа, длительность изотермической выдержки при заданной температуре спекания – 5 минут. В результате были получены высокоплотные керамические образцы цилиндрической формы, высотой 1,5 мм, диаметром 14 мм. Контроль температуры в процессе SPS осуществляли при помощи оптического пирометра. Измерение проводили на боковой поверхности матрицы пресс-формы дне специального технологического отверстия. Для минимизации тепловых потерь во время нагрева пресс-формы использовали графитовый войлок, которым закрывали все внешние поверхности за исключением технологического отверстия для пирометра.

В процессе спекания, в режиме реального времени, при помощи встроенного в SPS-установку оборудования, контролировали и записывали следующие параметры: перемещение пуансонов (мм); усилие прессования (кН); температура (°C); сила тока (А); напряжение (В); остаточное давление в вакуумной камере (Па). Полученные данные использовали для анализа процессов электроимпульсного плазменного спекания исследуемого материала и поиска оптимальных режимов консолидации.

Результаты исследования и их обсуждение. С целью минимизации остаточной пористости и определения оптимальных диапазонов режимов изготовления люминесцентной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната проводили исследования динамики линейной усадки в процессе электроимпульсного плазменного спекания при температуре 1650 °C и давлении статической подпрессовки 40 МПа. Термограмма консолидации представлена на рисунке 1.

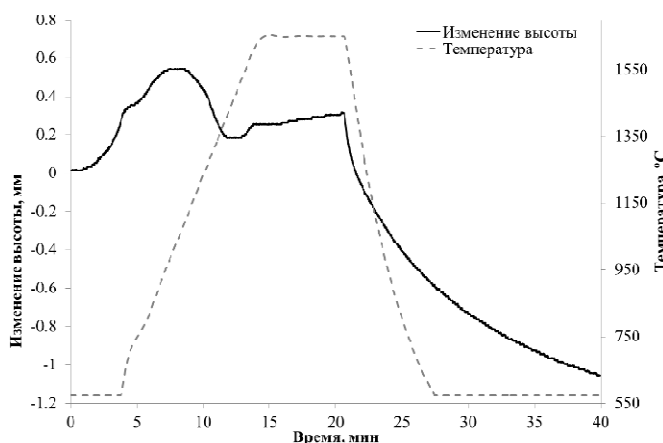


Рис. 1. Термограмма консолидации Ce:YAG-керамики при нагреве до 1650 °C

Анализ полученных данных, позволил установить следующие особенности в протекании процесса электроимпульсного плазменного спекания. Изменение линейных размеров в диапазоне температур от 580 °C до 920 °C обусловлено термическим расширением материала. Образование фазы YAG происходит при температурах 920-1090 °C. Это, согласуется с результатами, представленными в [3]. После температуры

1090 °С интенсивность процессов спекания увеличивается, они преобладают над процессами термического расширения материала, вплоть до температуры 1600 °С, и сопровождаются понижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. В диапазоне температур 1600-1650 °С интенсивность усадки заметно снижается. По достижению температуры 1650 °С, наблюдается увеличение линейных размеров материала, что свидетельствует о завершении процесса термической консолидации.

Заключение. В результате работы получены образцы люминесцентной Ce:YAG – керамики, изучена динамика линейной усадки исследуемого материала при SPS. Установлено, что поиск оптимальных режимов SPS Ce:YAG-керамики целесообразно проводить при давлениях статической подпрессовки не менее 40 МПа в диапазоне температур от 1400 °С до 1600 °С. Спекание при температурах ниже указанных, видимо, не позволяет достигнуть максимально плотной структуры, а их превышение приведёт к увеличению размера зерна без дальнейшего уплотнения спекаемого материала.

Для изготовления Ce:YAG керамики с большей плотностью целесообразным представляется увеличение продолжительности SPS-консолидации до такого значения, при котором будет достигнуто беспористое состояние керамики.

Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» Национально исследовательского Томского политехнического университета, при поддержке стипендии Президента РФ. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Двилису Э.С. и к.ф.-м.н. Степанову С.А. за обсуждение полученных результатов и ценные рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пайгин В. Д. и др. Исследование процессов консолидации люминесцентной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната // Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения: сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции. – Томск, 2018. – С. 206-208.
2. Xiao Z. et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A // Materials Science & Engineering R. – 2020. – V. 139. – P. 100518.
3. Пайгин В. Д. и др. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14., №. 3-4. – С. 26-31.
4. Paygin V. D. et al. Density and microstructural investigation of Ce: YAG ceramic subjected to powerful ultrasonic treatment during the compaction process // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 754., №. 1. – P. 012011.

УДК 662.612

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СУСПЕНЗИОННОГО ТОПЛИВА
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ
НА ВРЕМЕННЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ**

К.К. Паушкина

Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.О. Глушков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kkp1@tpu.ru

**INFLUENCE OF THE COMPONENT COMPOSITION OF SUSPENSION FUEL BASED ON COAL
PROCESSING WASTE ON THE TEMPORARY AND ECOLOGICAL CHARACTERISTICS
OF COMBUSTION**

K.K. Paushkina

Scientific Supervisor: PhD in Physical and Mathematical Sciences D.O. Glushkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: kkp1@tpu.ru

***Abstract.** In this paper, we justify the implementation of the strategy for combined industrial and municipal waste recovery by burning it as part of composite liquid fuels. To this end, we conducted an experimental research into the ignition and combustion of 2-mm single droplets of composite liquid fuels based on wet coal processing waste with typical municipal solid waste components (wood, rubber, plastic, cardboard) and used turbine oil, added as combustible components. We have established guaranteed ignition delay time values for three various groups of fuel compositions in a motionless air medium at 600–1000 °C. The minimum values of the gas-phase ignition delay times are 3 s, the maximum ones are 25 s. Temperature changes in a fuel droplet during combustion were measured using thermocouples. Maximum temperatures reach 1300 °C for compositions with 10% of used oil. The combustion temperatures of fuel compositions without oil are 200–300 °C lower. The main anthropogenic emission concentrations (carbon, nitrogen, and sulfur oxides) in flue gases do not exceed those from dry coal combustion. Adding used oils to composite fuels reduces dioxin and furan concentrations in flue gases when municipal solid waste in the fuel burns out due to high combustion temperatures, on the one hand, and increases the concentration of the main anthropogenic emissions, on the other hand. However, this deterioration of environmental performance remains within the allowable emission rate limits for power plants burning solid fuels.*

Введение. Производство отходов является неизбежным следствием бытовой и хозяйственной деятельности человека, однако в последние годы данное явление стало одной из основных экологических проблем в мире. Только на территории Российской Федерации на полигонах (более 150 тыс. Га) уже накоплено более 94 млрд. т твердых отходов [1]. Ежегодный прирост твердых коммунальных отходов во всем мире составляет более 2,1 млрд. т [2]. Перспективным вариантом для снижения загрузки полигонов и нормализации экологической обстановки в их окрестностях является применение мелкодисперсных

твердых коммунальных отходов в качестве компонентов композиционных жидких топлив, состоящих из отхода углеобогащения и горючей жидкости (отработанные масла).

Разработка и внедрение на практике перспективных промышленных технологий требует всестороннего изучения технических, экологических и экономических аспектов нового направления в утилизации отходов. Поэтому целью настоящей работы является экспериментальное исследование процессов зажигания и горения одиночных капель для группы составов жидких композиционных топлив, отличающихся как дополнительными компонентами из числа типичных горючих ТКО, так и их концентрацией.

Экспериментальная часть. Исследование выполнено для группы композиционного жидкого топлива на основе фильтр-кека (ФК) коксующегося каменного угля фабрики «Северная» Кемеровской обл. (размер частиц менее 80 мкм, массовая концентрация воды около 50%). Для приготовления составов использовалась методика [3, 4]. Типичные ТКО (картон, древесина, резина, пластик) измельчались по отдельности в мельнице до размеров менее 140 мкм. Далее готовились три группы топливных составов: I – ФК 90% + ТКО 10%; II – ФК 80% + ТКО 20%; III – ФК 70% + ТКО 20% + масло 10%.

Процессы зажигания и горения одиночных капель композиционных топлив исследованы в сериях из 5–7 экспериментов, проводимых при идентичных начальных условиях: муфельная печь Loiplf50/500-1200 прогревалась до заданной температуры (T_g), сгенерированная электронным дозатором Finnpiquette Novus капля топлива на держателе вводилась внутрь печи при помощи координатного механизма СПШ20-23017/2000Z. Процессы, протекающие в течение индукционного периода, регистрировались высокоскоростной видеокамерой Phantom V411. Времена задержки зажигания (t_d) определялись по эволюции светимости капли во времени в рамках алгоритма Threshold, реализованного в ПО Tema Automotive. Систематические погрешности определения t_d не превышали 3%. Случайные погрешности для серий экспериментов, проведенных при идентичных условиях, не превышали 10%.

Результаты. Установлены области устойчивого зажигания трех групп топливных композиций разного состава при температурах окружающей среды 600–1000 °С (рис. 1).

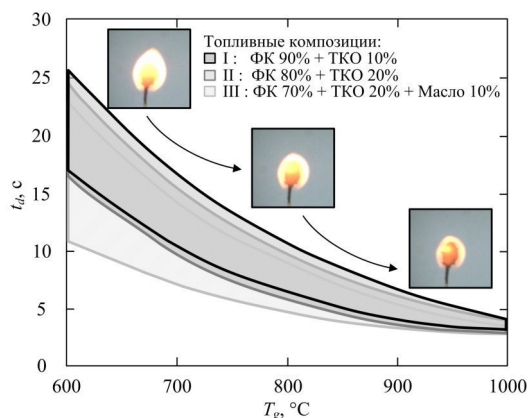


Рис. 1. Области (выделены цветом) устойчивого зажигания трех групп составов композиционного жидкого топлива

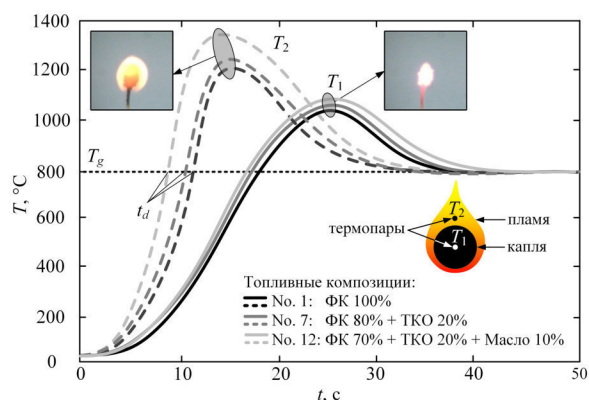


Рис. 2. Изменение температуры капель разных составов композиционного жидкого топлива в течение индукционного периода при $T_g = 800$ °C

Минимальные значения времен задержки зажигания t_d составляют около 3 с, максимальные – около 25 с. Для разных составов композиционного топлива установлены отличия (до 20%) времен задержки зажигания, которые более явно выражены при близких к предельным условиям зажигания, а

также отличия температур в процессе горения, максимальные значения которых достигают 1300 °С для составов с добавлением 10% отработанного турбинного масла (рис. 2). Достаточно высокие температуры в процессе горения композиционных топлив, содержащих ТКО, положительно влияют на снижение концентрации диоксинов и фуранов в дымовых газах.

Анализ состава продуктов сгорания с помощью газоанализатора Testo 340, который монтировался на стенде вместо видеокамеры. Концентрации оксидов углерода при сжигании топлива с компонентами ТКО отличаются менее существенно по сравнению с оксидами азота и серы и составляют: CO₂ – 16–18%, CO – не более 370 ppm. При добавлении в состав композиционного топлива разных ТКО максимальное отличие концентраций NO_x составляет 50% (150 ppm), SO_x – 40% (50 ppm), притом, что максимальные концентрации NO_x и SO_x в продуктах сгорания исходного ФК составляют 340 ppm и 130 ppm, соответственно. Для составов с 20%-й добавкой ТКО концентрации NO_x и SO_x меньше на 5–10% по сравнению с соответствующими составами при 10%-й добавке ТКО. В случае добавления в топливо отработанного масла концентрации NO_x и SO_x больше на 18–22% и на 10–12% по сравнению с соответствующими составами без добавления горючей жидкости. Т.о., чем больше ТКО в составе композиционного топлива, тем меньше концентрации NO_x и SO_x в газообразных продуктах сгорания по сравнению с исходным ФК. Добавление же отработанного масла в такие топливные композиции ведет к увеличению концентрации антропогенных выбросов, но не превышает предельно допустимые нормативные выбросы загрязняющих веществ энергетических установок для сжигания твердого топлива. Поэтому полученные результаты являются основой для разработки экологически, энергетически и экономически эффективной технологии утилизации ТКО путем сжигания в составе композиционных топлив в топках котлов вместо угля.

Заключение. На основании результатов выполненного экспериментального исследования с использованием метода высокоскоростной видеорегистрации установлен механизм зажигания и горения одиночных капель трех групп составов композиционного жидкого топлива на основе ФК с добавлением в качестве горючих компонентов мелкодисперсных частиц типичных ТКО (древесины, резины, пластика, картона), а также отработанного турбинного масла.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ № 18-43-700001 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году».
2. Kaza S., Yao L., Bhada-Tata P., Van Woerden F. What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050 –Washington, DC: World Bank, 2018. – 274 p.
3. Glushkov D.O., Paushkina K.K., Shabardin D.P. Co-combustion of coal processing waste, oil refining waste and municipal solid waste: Mechanism, characteristics, emissions // Chemosphere. – 2020. – V. 240. – P. 124892.
4. Glushkov D.O., Shabardin D.P., Strizhak P.A., Vershinina K.Yu. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition // Fuel Processing Technology. – 2016. – V. 143. – P. 60–68.

УДК 67.017

**ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ СПЛАВА 1550
УПРОЧНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ TiB₂**В.В. Платов, Н.И. Кахидзе, Г. Канзаманова

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vova.platov.85@mail.ru**RELATIVE STRENGTH ESTIMATION OF THE WELDED JOINTS OF ALLOY AA5056
HARDENING BY TiB₂ PARTICLES**V.V. Platov, N.I. Kakhidze, G. Kanzamanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vova.platov.85@mail.ru

Abstract. Positive assessments of the possibility of joining by modern methods of electron-beam welding of sheets made of the original alloy AA5056 and alloy strengthened by particles are given. During the study, welded joints with different penetration depths for the initial and hardened alloys were made. A linear dependence of the strength of the welded joint on its depth is shown. It was found that the relative strength of the welded joint at its small size exceeds the properties of the alloys being welded.

Введение. Большинство сплавов системы Al-Mg, получивших широкое распространение в судостроительной промышленности являются свариваемыми. Согласно отраслевым требованиям, прочность сварного соединения не должна быть менее 0.9 от прочности основного металла, она зависит как от самого сплава, так и от вида сварки. Уровень свариваемости алюминиевых сплавов таких, как АМг3, 1550, АМг6, 1565ч, АW-5083, очень высок, часто для сварки таких листов не требуется разработка и применение специальных технологий [1]. Тем не менее, получают широкое распространение современные электронно-лучевые методы сварки, которые имеют значительные преимущества перед традиционными газовыми методами. Доказаны преимущества такого вида сварки, которые в первую очередь заключаются в формировании узкой зоны термического влияния возле шва, что не вызывает в конструкции значительных внутренних напряжений, приводящих к искажениям формы конечной конструкции. Для некоторых сплавов [2] прочность сварного соединения такая же, как и у основного металла, что приближается по эффективности к сварке трением с перемешиванием, при которой значение прочности сварного соединения может достигать 1.06 от прочности основного металла [3]. Использование технологий дисперсного упрочнения неметаллическими частицами традиционных легких сплавов привело к повышению запасов прочности изделий из подобных материалов [4]. Однако стоит задача о применимости данных материалов в сварных конструкциях в силу малой исследованности данного вопроса. Главной целью работы явилась оценка влияния эффектов упрочнения алюминий-магниевого сплава 1550 частицами TiB₂ на его свариваемость и конечную прочность соединения.

Экспериментальная часть. Объектом исследования были односторонние сварные соединения различной глубины провара листов толщиной 2 мм из промышленного алюминий-магниевого сплава 1550 (91.9–94.68 % Al, 4.8–5.8 % Mg) и сплава того же состава, модифицированного добавлением частиц TiB_2 по технологии, описанной в [5]. Листовые заготовки под сварку с шероховатостью поверхности $R_z=25$ мкм были вырезаны из призматических отливок с использованием электроэрозионной резки. Режимы сварки заключались в варьировании времени воздействия электронного луча с фокусом на поверхности со скоростью до 25 мм/с с постоянным напряжением 28 кВ и силой электрического тока 35 мА с подачей аргона к корню шва. От скорости воздействия луча зависела глубина сварного шва, но главным условием было создание одностороннего шва без выхода продукта сварки на противоположную сторону. Подготовка свариваемых поверхностей не включала химического фрезерования [6], обязательного для алюминиевых сплавов при иных методах сварки.

Исследовали зависимость отношения прочности сварного соединения к прочности свариваемого сплава 1550 и его упрочненного частицами аналога при разных глубинах провара с использованием экспериментальной методики по одноосному растяжению. Плоские образцы в виде двухсторонних лопаток, размеры рабочей части которых составляли $2 \times 2 \times 9.45$ мм, вырезали в направлении, поперечном направлению сварки, сварной шов располагался в середине рабочей части лопатки. При сравнении испытывали образцы без сварного соединения. Для проведения испытаний на одноосное растяжение использовали одноколонную настольную испытательную систему Instron 5948 с максимальным усилием при растяжении или сжатии 2000 Н. Поверхности разрушения образцов исследовали с использованием измерительного микроскопа БМЦ-1М с цифровой видеокамерой. Площадь поперечного сечения сварного соединения измеряли на разрушенных образцах с точностью до 1 мкм.

Результаты. В результате использования описанной методики сварки между свариваемых листовых заготовок формировался сварной шов шириной, не превышающей 2 мм и разной глубиной, зависящей от скорости воздействия электронного луча. Лицевые части сварного соединения имели чешуйчатую поверхность из-за попеременного движения электронного луча от одной пластине к другой. Соединенные листы располагались в единой плоскости без видимых отклонений и искажений формы. Обратная сторона соединения представляла собой ровный стык двух пластин без следов сварки.

Глубину сварного соединения измеряли на образцах после разрушения (рис. 1а). Область непровара со стороны разрушения представляла собой блестящую ровную поверхность. Для получения размеров площади сварки (S_{sv} , мм²) измеренная площадь непровара вычиталась из номинальной площади поперечного сечения образца (S_{nom} , мм²). При оценке относительной прочности сварных соединений использовали отношение максимальных напряжений прочности (σ_{sv} МПа), полученных на образцах со сваркой, к номинальной прочности образца (σ_{nom} МПа) этой же серии материалов без сварного соединения.

Исходя из анализа полученных экспериментальных данных, относящихся к прочности сварных соединений различной глубины для исследуемых сплавов, можно дать прогноз о возможностях достижения сварным соединением номинальной прочности материала образцов. На рис. 1б приведены графики зависимостей относительной прочности сварных соединений от их относительных размеров и результаты линейной аппроксимации каждого набора экспериментальных данных, где данные 1 – образцы исходного сплава 1550; 2 – образцы сплава 1550 с упрочняющими частицами, S_{sv}/S_{nom} – относительная площадь сварного соединения, σ_{sv}/σ_{nom} – относительная прочность сварного соединения

исследуемого образца. Номинальное значение прочности для каждого сплава на рис. 1б равно 1.00 и ее граница отмечена сплошной горизонтальной линией. В целом, анализируя показатели для материала сварного соединения всех образцов, можно сказать, что они обладают достаточной прочностью. Дальнейшее увеличение глубины сварки должно привести к достижению номинальной прочности свариваемых материалов.

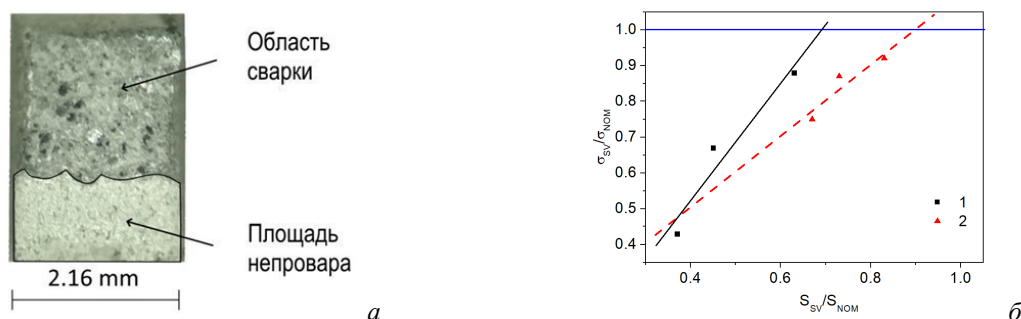


Рис. 1. Фотография поверхности разрушения образца после одноосного растяжения (а). Графики зависимостей относительной прочности сварных соединений от их относительных размеров (б)

Заключение. Относительные прочностные показатели соединений способны удовлетворить отраслевым требованиям прочности сварного соединения, которая не должна быть менее 0.9 от прочности основного металла при увеличении глубины провара. Исходя из аппроксимирующих данных эти требования, достигаются уже при относительной площади сварного соединения 0.7 и 0.88 для исходного сплава 1550 и упрочненного частицами соответственно. У исходного сплава относительная прочность сварного соединения выше, чем у упрочненного частицами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90020\19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреева М. А., Грушко О. Е., Овчинников В. В. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств // Заготовительные производства в машиностроении. – 2009. – № 3. – С. 11–21.
2. Белецкий В. М., Кривов Г. А. Алюминиевые сплавы. – К. : Коминтех, 2005. – 365 с.
3. Fatigue Of Aluminum Structural Weldments [Электронный ресурс] // Ship Structure Committee. – URL: <http://www.shipstructure.org/pdf/410.pdf> (дата обращения 09.03.2021)
4. Zhukov I., Promakhov V., Vorozhtsov S., Kozulin A., Khrustalyov A., Vorozhtsov A. Influence of Dispersion Hardening and Severe Plastic Deformation on Structure, Strength and Ductility Behavior of an AA6082 Aluminum Alloy // JOM. – USA : J O M Institute, 2018. – V. 70. – № 11. – P. 2731–2738.
5. Ворожцов А. Б., Платов В. В., Козулин А. А., Хрусталева А. П., Мишин И. П., Жуков И. А. Исследование влияния частиц TiB_2 на структуру, деформационное поведение и свойства алюминиевого сплава 1550 // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – Томск : ТГУ, 2020. – № 67. – С. 102–116.
6. ПИ 1.4.1555-2000 «Сварка дуговая алюминиевых и магниевых сплавов в среде инертных газов».

УДК 666.655

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ИЗ ТИТАНАТА БАРИЯ**

А.А. Прач, В.В. Заречнев, И.О. Парий

Научный руководитель: доцент, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nastya.prach@mail.ru

**INFLUENCE OF PHASE COMPOSITION ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF
BARIUM TITANATE PIEZOELECTRIC CERAMICS**

A.A. Prach, V.V. Zarechnev, I.O. Pariy

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: nastya.prach@mail.ru

***Abstract.** In the present study, we investigated the influence of phase transformations and dielectric properties of barium titanate ceramics. The obtained ceramic samples were sintered at 950 °C and 1350 °C. It was revealed that sintering of ceramics at 1350 °C allows obtaining a stable tetragonal phase at room temperature.*

Введение. По мере того, как все больше внимания уделяется постепенному отказу от токсичных материалов в промышленных продуктах, наблюдается интенсификация исследовательской деятельности по материалам, не содержащим свинец. Бессвинцовая сегнетоэлектрическая керамика из титаната бария (ВТ) имеет значительно более низкие значения пьезоотклика и диэлектрической проницаемости, чем у сегнетоэлектрической керамики на основе свинца. Однако, несмотря на ее недостатки керамика из титаната бария по-прежнему является одной из самых широко используемых для производства многослойных конденсаторов, ультразвуковых преобразователей и устройств накопления энергии [1, 2]. Значительное влияние на свойства керамических материалов на основе титаната бария оказывают технологические параметры, такие как температура отжига, давление при прессовании и количество введенной технологической связки [3]. Варьируя такие параметры можно получить пьезоэлектрическую керамику с диэлектрическими свойствами сопоставимыми со значениями свинцовой керамики [4].

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния технологических параметров на электрофизические свойства пьезокерамики из титаната бария.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала был использован коммерческий нанопорошок титаната бария ($BaTiO_3$, Sigma Aldrich) кубической фазы. Для преобразования кубических частиц титаната бария в частицы тетрагонального титаната бария часть порошка $BaTiO_3$ предварительно отжигали при 1000°C в течение 3 часов [5, 6]. После этого к порошку добавляли связующее (12% мас.) и прессовали на гидравлическом прессе (РП1-40, Violent, Россия) при давлении 3 МПа в форме таблеток.

Полученные таблетки подвергались обжигу на воздухе при 950°C и 1350°C со скоростью нагрева 15°C/мин в течение 5 ч. и остывали вместе с печью. Для обжига при 1350°C использовался

предварительно обожженный порошок. В результате спекания были получены керамические образцы BaTiO_3 цилиндрической формы, высотой 1,82 – 2,84 мм, диаметром 10 мм.

Структурные исследования выполнялись с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

Анализ полученных данных и уточнение по методу Ритвельда проводили с помощью программы Match (базы данных Crystallography Open Database (COD), The Materials Project и The inorganic crystal structure database ICSD #244092, #252558).

Значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} были измерены спустя стуки после поляризации при комнатной температуре с помощью Piezo d_{33} Test System (APC International Ltd.).

Результаты. По данным рентгенофазового анализа, образцы, отожженные при температуре 1350°C, обладали стабильной при комнатной температуре сегнетоэлектрической тетрагональной фазой с параметрами решетки $a = b = 3,9928 \text{ \AA}$ и $c = 4,0313 \text{ \AA}$. Структура образца, изготовленного без предварительного отжига, преимущественно представлена кристаллической кубической фазой. Кубическая симметрия также обнаружена с помощью уточняющего анализа Ритвельда. Значения факторов расходимости не превышало 9% для образцов, отожженных при 950°C ($R_{wp}=7,6 \%$) и 1350°C ($R_{wp}=8,7 \%$), что позволяет сделать вывод об однородности фазового состава полученной керамики.

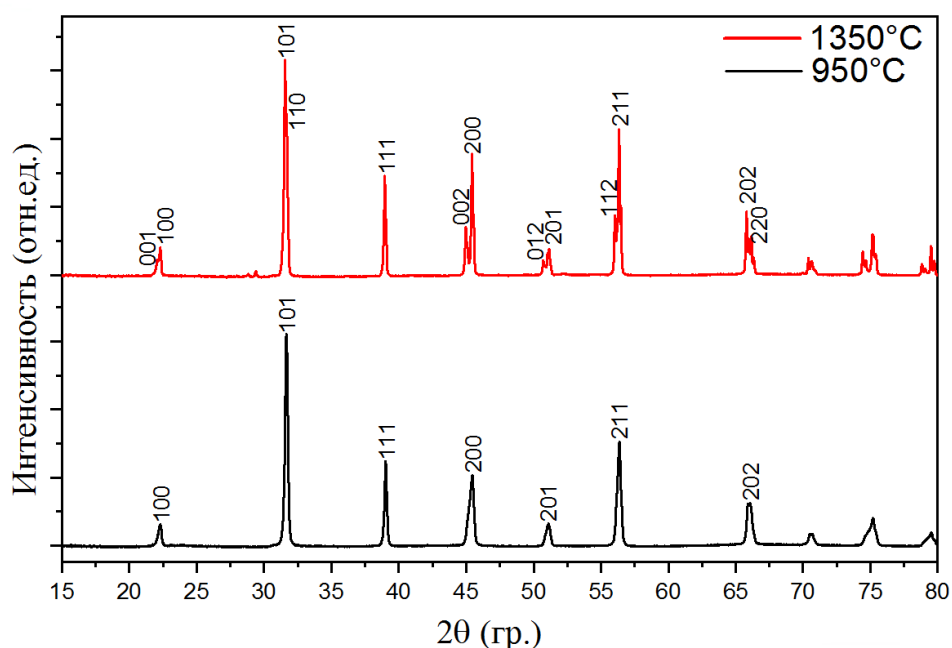


Рис. 1. Рентгенограмма образцов после отжига при 950°C и 1350°C

Таблица 1

Фазовая структура полученной керамики

Значения	950°C	1350°C
R_{wp} , %	7,6	8,7
a , c , Å	4,0075	3,9928; 4,0313
Пространственная группа	$Pm - 3m$	$P4mm$

Значения пьезоэлектрической константы d_{33} полученных образцов до отжига не установлены, т.к. непосредственно после спекания сегнетоэлектрическая керамика не обладает полярностью и не проявляет пьезосвойств.

Так как пьезоэлектрические свойства для ориентированной керамики, лучше, чем для произвольно ориентированной керамики, для изменения ориентации кристаллитов в керамики была проведена поляризация в электрическом поле 6 кВ/мм в среде силиконового масла и температуре 115°C в течение 30 минут.

Предварительный отжиг нанокристаллического порошка титаната бария привел к увеличению размеров частиц. Известно [7], что стабильная при комнатной температуре кубическая фаза BaTiO₃ возможна при размере частиц менее 90 нм. Таким образом, при охлаждения после отжига до комнатной температуры произошло фазовое превращение из кубической формы в тетрагональную.

Заключение. Изучено влияние температуры спекания на свойства пьезоэлектрической керамики из титаната бария. Установлено, что предварительное прокаливание керамики при высоких температурах позволяет перевести BaTiO₃ из стабильной при комнатной температуре кубической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hao J., Li W., Zhai J., Chen H. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2019. – V.135. – P. 1–57.
2. Shen Z. et al. BaTiO₃–BiYbO₃ perovskite materials for energy storage applications // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3., №. 35. – P. 18146-18153.
3. Буш А. А., В. П. Сиротинкин, С. А. Иванов. Кубическая и тетрагональная модификации в керамических образцах BaTiO₃: рентгеноструктурное исследование методом Ритвельда // *Кристаллография*. – 2020. – Т. 65., № 6. – С. 978–985.
4. Karaki T., Yan K., Adachi M. Subgrain microstructure in high-performance BaTiO₃ piezoelectric ceramics // *Applied physics express*. – 2008. – V. 1., №. 11. – P. 111402.
5. Lee S.H., Choi Y.C., Kim M.S. et al. Fabrication and characterization of piezoelectric composite nanofibers based on poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and barium titanate nanoparticle // *Fibers Polym.* – 2020. – V. 21. – P. 473–479.
6. Пат. 6808697 США. МПК H01G4/1227. Spherical tetragonal barium titanate particles and process for producing the same / Harada T., Mishima Y., Okazaki S., Kurokawa H., Unemoto H., Murashige K., Kanasaki T. Заявлено 11.07.2000; Опубл. 11.07.2004.
7. Yen F. S., Hsiang H. I., Chang Y. H. Cubic to tetragonal phase transformation of ultrafine BaTiO₃ crystallites at room temperature // *Japanese journal of applied physics*. – 1995. – V. 34., №. 11R. – P. 6149.

УДК 538.91

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА ИХ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**А. Прядко, С.В. Синявский

Научный руководитель: доцент, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vilajer@gmail.com**SYNTHESIS OF MAGNETITE NANOPARTICLES BY COPRECIPITATION METHOD AND
INFLUENCE OF CITRIC ACID ON THEIR MAGNETIC PROPERTIES**A. Pryadko, S.V. Sinyavskiy

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr R., R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vilajer@gmail.com

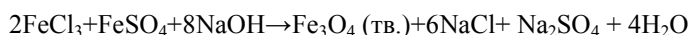
Abstract. *In this work, magnetite nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method using citric acid as a surfactant. The functionalization of the surface of Fe₃O₄ nanoparticles with citric acid was studied using infrared spectroscopy. The magnetic properties of the particles were investigated using a vibrating-sample magnetometer. Coating of magnetite nanoparticles with citric acid slightly impairs their magnetic properties.*

Введение. Наночастицы магнетита Fe₃O₄ обладают уникальными свойствами, такими как сильный магнетизм, хорошая биосовместимость, низкая токсичность, высокое отношение поверхности к объему и могут быть использованы для маркировки и разделения клеток [1], для абсорбции ионов тяжелых металлов [2], как контрастирующий агент в магнитно-резонансной томографии [3], в качестве носителя лекарств для их адресной доставки [4], в гипертермальной онкотерапии [5] и др. [6]. Среди различных методов синтеза наночастиц магнетита метод соосаждения является удобным и простым способом синтеза из водного раствора солей железа, который не требует использования прекурсоров, протекает при сравнительно низких температурах (до 100 °С), в котором не используются токсичные растворители [7]. Немодифицированные наночастицы магнетита склонны объединяться в кластеры и агломерировать [8]. Модификация поверхности наночастиц магнетита позволяет улучшить их стабильность в растворителе и предотвратить агрегацию между частицами [9]. Целью данной работы является синтез наночастиц магнетита с использованием лимонной кислоты в качестве поверхностно-активного вещества для предотвращения их агломерации и исследование влияния лимонной кислоты на их магнитные свойства.

Материалы и методы. Гидроксид натрия (NaOH), гексагидрат хлорида железа (III) (FeCl₃*6H₂O), гептагидрат сульфата железа (II) (FeSO₄*7H₂O), лимонная кислота (C₆H₈O₇), деионизованная вода (H₂O).

Сухие соли железа 0,56 г FeSO₄*7H₂O и 1,08 г FeCl₃*6H₂O были загружены в трехгорлую колбу, которая была помещена на магнитную мешалку и подсоединена к системе Шленка. Сухие соли были поочередно дегазированы с помощью вакуумной установки и насыщены аргоном три раза. Затем с помощью шприца в колбу было введено 50 мл деионизованной воды с последующим перемешиванием и

нагревом на магнитной мешалке. Раствор нагревался до температуры 60 °С при перемешивании со скоростью 300 об/мин в течение 30 минут. Удаление кислорода достигалось пропусканием аргона через реакционную массу на протяжении всего синтеза. При достижении указанной температуры скорость перемешивания увеличивалась до 1500 об/м и в раствор вливали 15 мл нагретого до 60 °С 1,5 М NaOH по каплям шприцом, для смещения уровня pH до 11. При этом наблюдалось почернение раствора, что свидетельствует об образовании магнетита. Далее, нагрев продолжается в течение 30 минут. Процесс синтеза можно описать следующей реакцией:



Для устранения низкой агрегативной устойчивости через 30 минут непрерывного нагрева в раствор вводили 1 мл лимонной кислоты (0,5 г в 1 мл воды) и температуру повышали до 80 °С при непрерывном перемешивании в течение 90 минут. После завершения синтеза раствор декантировали, промывали порошки деионизованной водой. Процедуру промывки повторяли до нейтрального pH, а затем порошки осаждали внешним магнитным полем и сушили при 35 °С в конвекционной печи в течение двух суток.

Результаты. Полученные наночастицы магнетита были исследованы с помощью метода инфракрасной спектроскопии. На рисунке 1а показаны полосы поглощения наночастиц магнетита, полученных с использованием (MCA) и без использования (M) лимонной кислоты.

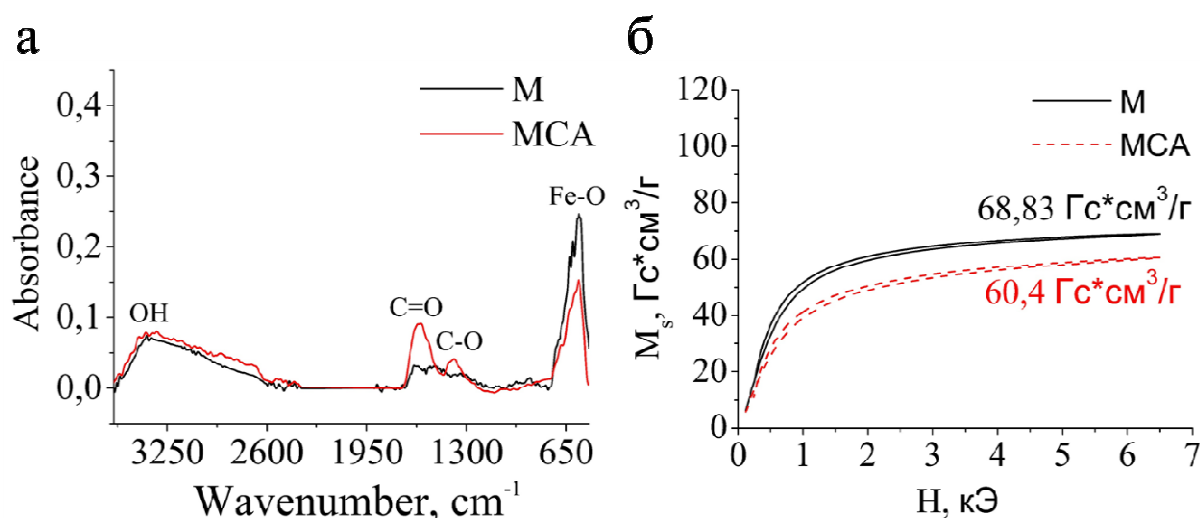


Рис. 1. ИК-спектры (а) и кривые намагниченности насыщения (б) частиц магнетита, полученных с использованием (MCA) и без использования (M) лимонной кислоты

Полоса при $\sim 580 \text{ см}^{-1}$, обусловлена колебаниями Fe–O магнетита, широкая полоса при $2500\text{--}3550 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями поверхностных –OH-групп. Пик при 1592 см^{-1} , относится к ассиметричным валентным колебаниям групп COOH лимонной кислоты, что указывает на связывание радикала лимонной кислоты с поверхностью наночастиц Fe_3O_4 . хемосорбцией карбоксилатных (цитратных) ионов. Одинарная связь C–O при 1370 см^{-1} возникает при ковалентной связи лимонной кислоты с поверхностью оксида железа [10]. На рисунке 1б представлены результаты измерения намагниченности насыщения образцов, полученных с использованием (MCA) и без использования (M) лимонной кислоты. Наночастицы, покрытые лимонной кислотой, обладают меньшей намагниченностью насыщения ($60,4 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), чем без покрытия ($68,83 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$).

Заключение. В работе были синтезированы наночастицы магнетита с использованием лимонной кислоты в качестве поверхностно-активного вещества методом соосаждения. Возникновение связей лимонной кислоты с наночастицами магнетита было доказано с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Выявлено, что покрытие частиц магнетита лимонной кислотой приводит к незначительному снижению их магнитных свойств.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе научному сотруднику НИЦ «ФМКМ» ТПУ Мухортовой Ю.Р. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-47096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu W., Ling M., Jia M., Huang P., Li C., Yan B. Facile synthesis and characterization of polyethylenimine-coated Fe₃O₄ superparamagnetic nanoparticles for cancer cell separation // *Molecular medicine reports*. – 2014. – V. 9., №. 3. – P. 1080-1084.
2. Kalantari K., Ahmad M.B., Masoumi H.R.F., Shameli K., Basri M., Khandanlou R. Rapid adsorption of heavy metals by Fe₃O₄/talc nanocomposite and optimization study using response surface methodology // *International journal of molecular sciences*. – 2014. – V. 15., №. 7. – P. 12913-12927.
3. Rezayan A.H., Mousavi M., Kheirjou S., Amoabediny G., Ardestani M.S., Mohammadnejad J. Monodisperse magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by MRI method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – V. 420. – P. 210-217.
4. Nam N.H., Doan D.H., Nhung H.T. M., Quang B.T., Nam P.H., Thong P.Q., Thu H.P. Folate attached, curcumin loaded Fe₃O₄ nanoparticles: A novel multifunctional drug delivery system for cancer treatment // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 172. – P. 98-104.
5. Ito A., Shinkai M., Honda H., Kobayashi T. Medical application of functionalized magnetic nanoparticles // *Journal of bioscience and bioengineering*. – 2005. – V. 100., №. 1. – P. 1-11.
6. Teja A.S., Koh P.Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles // *Progress in crystal growth and characterization of materials*. – 2009. – V. 55., №. 1-2. – P. 22-45.
7. Ahn T., Kim J.H., Yang H.M., Lee J.W., Kim J.D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method // *The journal of physical chemistry C*. – 2012. – V. 116., №. 10. – P. 6069-6076.
8. Petcharoen K., Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical coprecipitation method // *Materials Science and Engineering: B*. – 2012. – V. 177., №. 5. – P. 421-427.
9. Ingram D.R., Kotsmar C., Yoon K.Y., Shao S., Hu C., Bryant S.L., Johnston K.P. Superparamagnetic nanoclusters coated with oleic acid bilayers for stabilization of emulsions of water and oil at low concentration // *Journal of colloid and interface science*. – 2010. – V. 351., №. 1. – P. 225-232.
10. Srivastava S., Awasthi R., Gajbhiye N. S., Agarwal V., Singh A., Yadav A., Gupta R.K. Innovative synthesis of citrate-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and its preliminary applications // *Journal of colloid and interface science*. – 2011. – V. 359., №. 1. – P. 104-111.

УДК 544.723

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3 НА АДСОРБЦИЮ КРАСИТЕЛЯ

М.Д. Райгель

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: mdt2@tpu.ru

EFFECT OF THE SIZE OF Al_2O_3 NANOPARTICLES ON THE ADSORPTION OF A DYE

M.D. Raygel

Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30, Lenina Av., 634050,

E-mail: mdt2@tpu.ru

***Abstract.** In this work, a primary experiment was conducted to study the adsorption of the Eosin N dye on alumina nanoparticles from aqueous solutions. The effect of particle size was evaluated. It has been found that the adsorption capacity increases with a decrease in the particle size of Al_2O_3 . The analysis of the obtained data showed that the kinetics of eosin N adsorption on selected Al_2O_3 particles in an acidic medium is described by a pseudo-second-order model. The results showed that the maximum adsorption capacity was 5, 2, and 2 $mg L^{-1}$ for nanoparticles with average size of 50, 140, and 250 nm, respectively.*

Введение. Органические красители являются одной из основных групп загрязняющих веществ в сточных водах, поскольку практически не разлагаются в аэробных условиях. В силу того, что содержание красителей в водоемах вблизи предприятий может существенно превышать допустимые нормы, угрожая биосистемам и человеку [1], разработка методов уменьшения их содержания в сточных водах до сих пор является жизненно важной задачей. Традиционно красители удаляются путем коагуляции, мембранного разделения, биохимической деградаци и адсорбции [2]. Из них чаще всего применяется адсорбционный метод, так как он прост, легок в эксплуатации и экономичен [3].

Наиболее распространенными сорбентами красителей являются растения, микроорганизмы, сельскохозяйственные отходы, природные цеолиты [4], при этом все больше работ посвящено применению наноразмерных материалов для эффективного извлечения красителей из водных сред. Известны примеры изучения адсорбционных свойств наноматериалов при очистке воды от красителей, включая углеродные наноматериалы [5], наночастицы Fe_2O_3 [6] и наночастицы Al_2O_3 [2]. Несмотря на то, что адсорбенты на основе алюминия давно используются, в литературе недостаточно данных по адсорбции красителей на наночастицах оксида алюминия.

Целью работы являлось установить влияние размера наночастиц на параметры адсорбции красителя на поверхности наночастиц оксида алюминия.

Экспериментальная часть. Для проведения экспериментов использовали наночастицы Al_2O_3 , полученные плазмохимическим методом, обозначенные в работе как Al_2O_3 -20 (NanoAmog, США), Al_2O_3 -

50 и Al_2O_3 -140 (Plasmotherm, Россия) и Al_2O_3 -250 (Plasmachem, Германия), где в обозначении цифрами указан средний размер согласно данным производителя.

В качестве красителя использовался эозин Н (динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина, $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$, CAS 17372-87-1) – катионный краситель, широко применяемый в медицине для окрашивания мазков крови [7].

В работе наночастицы с концентрацией 1 г/л выдерживали в 10^{-5} М водном растворе красителя на основе дистиллированной воды (дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень-Медико, Россия, pH=6.2) со значением pH=4, создаваемым титрованием 0,1 М раствором HNO_3 . На протяжении 75 мин растворы обрабатывали в ультразвуковой ванне LQ-40 (ODA, Россия, мощность 120 Вт) при 25°C. Периодически из раствора отбирали по 7 мл суспензий для отделения частиц на центрифуге Centrifuge 5702 (Eppendorf, Германия, 4 400 об/мин) в течение 5 мин. В полученном центрифугате измеряли оптическую плотность при 520 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) и соотносили с концентрацией на калибровочном графике, построенном в диапазоне концентраций 1...100 мг/л.

Степень извлечения рассчитывалась по формуле (1):

$$R = \frac{C_{исх} - C_{адс}}{C_{исх}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация красителя, мг/л, $C_{адс}$ – концентрация адсорбированного красителя, мг/л.

Для описания кинетики сорбции использовали кинетические модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, которые в линейной форме описываются уравнениями (2) и (3), соответственно [8]:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k \cdot \frac{t}{2,303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

где t – время контакта, q_e – адсорбционная емкость в равновесии, q_t – адсорбционная емкость во время контакта, k – константа скорости адсорбции.

Результаты и их обсуждение. Согласно полученным данным, адсорбционная емкость наночастиц увеличивается с уменьшением размера (рис.1). Видно, что адсорбционные свойства частиц с размером 140...250 нм сильно не отличаются и достигают максимального значения 8%, в то время как для наночастиц с размером 50 нм степень извлечения через полчаса увеличилась до 26 %. В то время, как для частиц с размером 20 нм при выбранных условиях может удаляться до 90% красителя.

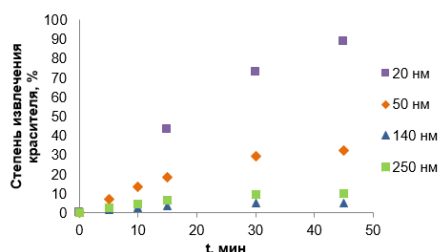


Рис.1. Изменение адсорбционной емкости красителя для наночастиц Al_2O_3 (кривые обработаны по методу наименьших квадратов при $R=0.6$)

Обработка полученных данных показала, что кинетика адсорбции эозина Н на выбранных частицах Al_2O_3 в кислой среде описывается моделью псевдо-второго порядка. Например, при частицах Al_2O_3 размером 50 нм коэффициент аппроксимации R^2 составляет 0,9962 и 0,9993 для моделей первого и

второго порядка, соответственно (табл. 1). Согласно теории, в рамках модели псевдо-второго порядка скорость процесса сорбции лимитируется реакцией между сорбатом и функциональной группой сорбента в соотношении 1:1.

Таблица 1

Результаты расчетов адсорбционной емкости и кинетики для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков

	q _e , мг/г	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка	
		R ²	k, мин ⁻¹	R ²	k, г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹
Al ₂ O ₃ -20	21	0,955	0,098	0,982	0,278
Al ₂ O ₃ -50	5	0,9962	0,0028	0,9993	0,8702
Al ₂ O ₃ -140	2	0,9975	0,0166	0,9978	0,3308
Al ₂ O ₃ -250	2	0,9053	0,0059	0,9908	0,3219

Закключение. Таким образом, в работе показано влияние размера частиц на параметры адсорбции эозина Н на поверхности плазмохимических наночастиц Al₂O₃ со средними размерами 20, 50, 140 и 250 нм. Установлено, что в кислой среде степень извлечения выбранного красителя кардинально меняется для частиц с размером менее 100 нм. Проведены расчеты для описания кинетики с помощью моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Установлено, что адсорбция красителя на поверхности наночастиц удовлетворительно описывается моделью псевдо-второго порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vacchi F.I., de Souza Vendemiatti J.A., da Silva B.F., Zanoni M.V.B., de Aragão Umbuzeiro G. Quantifying the contribution of dyes to the mutagenicity of waters under the influence of textile activities // Science of The Total Environment. – 2017. – Vol. 601-602. – P. 230-236.
2. Banerjee S., Dubey S., Gautam R.K., Chattopadhyaya M.C., Sharma Y.C. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 12. – P. 5339-5354.
3. Zahrim A.Y., Tizaoui C., Hilal N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: a review // Desalination. – 2011. – Vol. 266. – P. 1-16.
4. Benjelloun M., Miyah Y., Evrendilek G.A., Zerrouq F., Lairini S. Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types // Arabian Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 14. – P. 103031.
5. Azari A., Nabizadeh R., Nasser S., Mahvi A.H., Mesdaghinia A.R. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies // Chemosphere. – 2020. – Vol. 250. – P. 126238.
6. Noreen S., Mustafa G., S.M. Ibrahim, S. Naz, Iqbal M., Yaseen M., Javed T., Nisar J. Iron oxide (Fe₂O₃) prepared via green route and adsorption efficiency evaluation for an anionic dye: kinetics, isotherms and thermodynamics studies // Research and Technology. – 2020. – Vol. 9. – P. 4206-4217.
7. Luo T., Zhou T., Qu J. Discrimination of wet or dried arterial and venous blood for forensic applications via eosin fluorescence lifetime // Sensors and Actuators B:Chemical. – 2020. – Vol. 304. – P. 127018.
8. Desai P., Gonawala K., Mehta M. Comparative study for adsorptive removal of coralene blue bgfs dye from aqueous solution by MgO and Fe₂O₃ as an adsorbent // Journal of Engineering Research and Applications. – 2014. – Vol.7. – P. 45-56.

УДК 621.387.143: 621.039.54

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ
ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. ИМИТИРУЮЩИХ ДИСПЕРСИОННОЕ МОХ-ТОПЛИВО**

В.И. Расторгуев, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

**PLASMACHEMICAL SYNTHESIS AND STUDY OF NANOSIZED COMPLEX OXIDE
COMPOSITIONS FOR DISPERSION MOX-FUEL**

V.I. Rastorguev, A.G. Karengin, I.Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: associate professor, PhD, A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

***Abstract.** This paper presents the results of experimental studies of the process of plasmachemical synthesis of fuel oxide compositions for dispersion MOX-fuel. The precursors were modeling water-organic nitrate solutions having a lower calorific value of at least 8.4 MJ/kg and including an organic component (acetone) and mixed water nitrate solutions of a matrix metal (magnesium, yttrium, etc.), as well as neodymium and samarium, having similar physical-chemical properties with fissile metals (uranium, plutonium). There were determined the compositions and modes of processing modeling solutions that provide plasmachemical synthesis of nanosized complex oxide compositions in the air-plasma.*

Введение. Одним из приоритетных направлений дальнейшего развития ядерной энергетики в России является создание реакторов на быстрых нейтронах и использование МОХ-топлива, получаемого при переработке ОЯТ. При этом использование изотопов уран-238 и плутоний-239 не потребует дорогостоящего изотопного обогащения и позволит повторно использовать накопленные запасы урана и плутония из ОЯТ для изготовления МОХ-топлива. Однако у этого топлива остается существенный недостаток – низкая теплопроводность.

Перспективным является использование дисперсионного МОХ-топлива в виде сложных оксидных композиций (СОК), в которых включения из оксидов делящихся металлов (уран, плутоний) равномерно распределены в оксидной матрице, имеющей высокую теплопроводность и низкое поперечное сечение поглощения нейтронов [1].

Общими недостатками применяемых технологий получения СОК (раздельное получение и механическое смешение, золь-гель процесс и др.) являются: многостадийность; необходимость использования большого количества химических реагентов неравномерное распределение фаз, дополнительное водородное восстановление СОК, высокие энерго- и трудозатраты [1].

Перспективным является применение плазмы для плазмохимического синтеза СОК из диспергированных водных нитратных растворов (ВНР), которое обеспечивает: одностадийность,

высокую скорость; возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение фаз. Однако плазменная переработка только растворов ВНР требует значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и не позволяет получать в одну стадию СОК требуемого фазового состава без дополнительного водородного восстановления [2].

К преимуществам плазмохимического синтеза СОК из диспергированных водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих растворы ВНР, органический компонент (спирты, кетоны) и имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг, следует отнести: одностадийность, высокую скорость; возможность активно влиять на размер и морфологию частиц; гомогенное распределение и требуемый состав фаз без дополнительного водородного восстановления, низкие энерго- и трудозатраты [3].

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза СОК « UO_2-PuO_2-MgO » в воздушно-плазменном потоке проводились на плазменном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» (рабочая частота 13,56 МГц, колебательная мощность 60 кВт) на растворах ВОНР, включающих смешанные водные нитратные растворы неодима (вместо урана) и самария (вместо плутония), имеющие близкие физико-химические свойства с делящимися металлами (уран, плутоний), а также металлов матрицы (магний, иттрий) и органический компонент (ацетон).

В результате проведенных исследований были определены следующие оптимальные режимы совместной работы высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01 (рабочая частота – 13,56 МГц, колебательная мощность до 60 кВт), высокочастотного факельного плазмотрона (ВЧФ-плазмотрона) и плазмохимического реактора в составе плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01»: генератор ВЧГ8-60/13-01 ($U_a=5,6$ кВ, $I_a=3,5$ А, $I_c=1,2$ А); ВЧФ-плазмотрон ($P_{стр}=15,0$ кВт); плазмохимический реактор ($S_{имп}=1320$ см², $Q_{возд}=0,95$ кг/с).

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез СОК при температуре $T_p=(1100\pm 50)^\circ C$. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора полученные СОК поступали в узел «мокрой» очистки (УМО), где происходило их резкое охлаждение («закалка») с получением водных суспензий, которые отстаивали, полученные осадки отделяли, фильтровали и прокачивали в течение 30 минут при температуре 150 °С.

Анализ сложных оксидных композиций. Для исследования свойств полученных СОК проводились лазерная дифракция водных суспензий, СЭМ, БЭТ-анализ и РФА порошков СОК.

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) в составе СОК «оксид неодима-оксид самария-оксид магния» от нуля до 50 % в составе СОК, полученных при частоте вращения ротора диспергатора $f_d = 35$ Гц, расходе оборотной воды на «закалку» СОК $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha =$ оксид неодима/(оксид неодима+оксид самария) = 0,1, приводит к снижению размера частиц СОК (D_{50}) в водной суспензии после УМО с 13,5 мкм до 4,3 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК ($S_{уд}$) увеличивается с 10,4 м²/г до 21,0 м²/г, а размер кристаллитов ($D_{крист}$) в составе СОК снижается с 79 нм до 38 нм. Увеличение массовой доли MgO от нуля до 50 % в составе СОК (при $f_d = 35$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha=0,2$) также приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии после УМО с 12,9 мкм до

5,3 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 10,0 м²/г до 12,6 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 79 нм до 59 нм. Увеличение массовой доли MgO от нуля до 50 % в составе СОК (при $f_d = 35$ Гц, $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,3$) также приводит к снижению размера образующихся частиц СОК в водной суспензии после УМО с 8,6 мкм до 4,5 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 15,4 м²/г до 17,9 м²/г. Это позволяет утверждать, что полученные порошки СОК также состоят из наноразмерных кристаллитов.

При повышении частоты f_d с 35 Гц до 50 Гц увеличение массовой доли матрицы (MgO) в составе СОК от 10 % до 30 % приводит к снижению размера образующихся частиц СОК в водных суспензиях после УМО с 9,4 мкм до 5,9 мкм (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,1$), с 9,1 мкм до 5,9 мкм (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,2$) и с 6,4 мкм до 4,7 мкм (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,3$). Это позволяет утверждать, что полученные порошки СОК также состоят из наноразмерных кристаллитов.

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (Y₂O₃) в составе СОК «оксид неодима-оксид самария-оксид иттрия» от 10 % до 30 % (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,1$) приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии после УМО с 12,1 мкм до 11,2 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 5,5 м²/г до 7,8 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 147 нм до 115 нм. Увеличение массовой доли матрицы (Y₂O₃) с 10 % до 30 % в составе СОК (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{об} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,3$) также приводит к снижению размера частиц СОК в водных суспензиях после УМО с 13,6 мкм до 10,2 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 6,9 м²/г до 8,6 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 118 нм до 93 нм. Это позволяет утверждать, что полученные порошки СОК также состоят из наноразмерных кристаллитов.

Таким образом, определены составы растворов ВОНР и режимы их плазменной переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных сложных оксидных композиций «оксид неодима-оксид самария - оксид магния» и «оксид неодима - оксид самария - оксид иттрия», имитирующих уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо.

Заключение. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для дисперсионного МОХ-топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
2. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 759 с.
3. Novoselov I.Yu., Karengin A.G., Babaev R.G. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 1938. – P. 1–5.

УДК 544.47

**СРАВНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МИШЕНЕЙ Zn, Bi, Ti, Sn И Mn В ВОДЕ**

О.А. Реутова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: reutovaolesya@mail.ru

**COMPARISON OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF NANOMATERIALS OBTAINED BY
PULSE LASER ABLATION OF Zn, Bi, Ti, Sn AND Mn TARGETS IN WATER**

O.A. Reutova

Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: reutovaolesya@mail.ru

***Abstract.** In this work, nanomaterials were obtained by laser ablation of zinc, bismuth, titanium, manganese, and tin targets in distilled water. The studies photocatalytic activity of nanomaterials were carried out in the reaction of decomposition of Rhodamine B under the action of LEDs with a radiation wavelength of 375 nm. The influence of the nature (composition and structure) of nanoparticles obtained by PLA on their photocatalytic activity is considered.*

Введение. Полупроводниковые наноструктуры вызывают большой интерес из-за их потенциального использования в реакциях, связанных с производством чистой энергии (получение водорода, сокращение выбросов CO₂) и восстановлением окружающей среды (очистка сточных вод). Среди известных полупроводниковых материалов, высокую эффективность во многих фотокаталитических реакциях показывает TiO₂ [1]. Однако он имеет ряд недостатков. В связи с этим в настоящее время ведется поиск новых высокоэффективных фотокатализаторов, которые играют важную роль в решении проблем окружающей среды и развитие методов их синтеза.

Целью данной работы является получение наноматериалов на основе Zn, Bi, Ti, Sn и Mn методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в дистиллированной воде, их характеристика и тестирование в реакции фотокаталитического разложения красителя родамина Б.

Экспериментальная часть. Импульсная лазерная абляция мишеней Zn, Bi, Ti, Sn и Mn проводилась с использованием лазера Nd:YAG с параметрами: $\lambda = 1064$ нм, энергией импульса 160 мДж, длительностью импульса 7 нс, частота следования импульсов 20 Гц. В результате ИЛА указанных мишеней в дистиллированной воде были получены дисперсии наночастиц, которые высушивались при комнатной температуре без последующей обработки и в дальнейшем образцы имели название Zn_H₂O, Bi_H₂O, Ti_H₂O, Sn_H₂O, Mn_H₂O соответственно.

Для идентификации структуры образцов проводили исследование методами рентгенофазового анализа (РФА). Оптические свойства исследовались электронной спектроскопией диффузного отражения

(ЭСДО). Фотоактивность образцов Zn_H_2O , Bi_H_2O , Ti_H_2O , Sn_H_2O , Mn_H_2O оценивалась по разложению модельного органического красителя родамина Б с концентрацией 5×10^{-6} М. Перед проведением каталитической реакции образовавшуюся каталитическую систему выдерживали 1 час в темноте при постоянном перемешивании для установления сорбционного равновесия. Полученная система облучалась светодиодами с длиной волны 375 нм в течение 8 часов. Фотораспад красителя определяли каждый час в УФ и видимой области спектра при длине волны 553 нм по изменению оптической плотности. Для сравнения активности катализаторов рассчитывалась константа скорости фотокаталитической реакции по тангенсу угла наклона прямой $\ln(C_0/C)=f(t)$.

Результаты. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 1а. Структура образца Ti_H_2O представлена аморфной фазой, о чем свидетельствует гало на дифрактограмме. Спектр ЭСДО (рис. 1б) Ti_H_2O показывает интенсивную полосу поглощения в УФ части спектра ~ 345 (край полосы поглощения 400 нм), что соответствует структуре TiO_2 близкой к анатазу. Также наблюдается плечо в видимой области спектра, что указывает на дефектную кристаллическую решетку TiO_2 [1].

Данные рентгенофазового анализа образца Zn_H_2O указывают на наличие монофазы оксида цинка ZnO , что подтверждается поглощением в УФ части спектра с максимумом 360 нм (край полосы поглощения 390 нм) [2].

Кристаллическая структура образца Bi_H_2O представлена в основном фазой карбоната висмута $Bi_2(CO_3)_2O_2$, также присутствует фаза альфа-оксида висмута $\alpha-Bi_2O_3$ и гидроксикарбоната висмута $(BiO)_4CO_3(OH)_2$. В спектре поглощения образца Bi_H_2O наблюдается полоса в УФ-области с максимумом ~ 300 нм, которую можно отнести к поглощению $Bi_2(CO_3)_2O_2$ и $(BiO)_4CO_3(OH)_2$. Поглощение в видимой области на 400 нм (край полосы ~ 450 нм) можно отнести к поглощению $\alpha-Bi_2O_3$ [3].

Анализ рентгенограммы образца Sn_H_2O показал, что наночастицы преимущественно состоят из металлической фазой олова Sn с окисленной поверхностью – фазы оксида олова (II) SnO и оксида олова (IV) SnO_2 . Результат СДО показал поглощение металлических наночастиц олова во всем диапазоне исследуемых длин волн (250-800 нм) с частичным поглощением оксидной фазы.

По данным рентгеновской дифракции образец Mn_H_2O состоит из фазы оксида марганца (II, III) Mn_3O_4 . Это узкозонный полупроводник (по разным данным E_g может составлять от 2,5 до 1,8 эВ), эффективно поглощающий в видимой области спектра.

Кинетические кривые фотораспада красителя родамина Б и константы скорости фотокаталитической реакции представлены на рисунке 1в и 1г соответственно. Наилучшей фотокаталитической активностью обладает образец Bi_H_2O ($k=1,73 \text{ ч}^{-1}$), содержащий $Bi_2(CO_3)_2O_2$ и $(BiO)_4CO_3(OH)_2$, которые по литературным данным обладают повышенной фотокаталитической активностью [1]. Не менее активными катализаторами являются образцы Zn_H_2O ($k=0,86 \text{ ч}^{-1}$), содержащий ZnO и образец Ti_H_2O ($k=0,51 \text{ ч}^{-1}$), содержащий TiO_2 , которые являются распространенными и перспективными фотокатализаторами [2, 3]. Несмотря на наличие литературных данных о каталитической активности структур олова металл/оксид и оксида марганца, образцы Sn_H_2O и Mn_H_2O проявили низкую фотокаталитическую активность. В первом случае это может быть связано с большим количеством металлического Sn и недостатком оксида олова (IV) SnO_2 . В случае образца Mn_H_2O связано с тем, что Mn_3O_4 может проявлять высокую каталитическую активность только при образовании гетероструктур с другими оксидами, в отличие от Mn_2O_3 , который показывает высокую

каталитическую активность в исходном виде. Для повышения фотокаталитической активности исходно полученных нанопорошков планируется термическая постобработка для изменения свойств поверхности и фазового состава образцов, а также допирование Au, Ag и Pt.

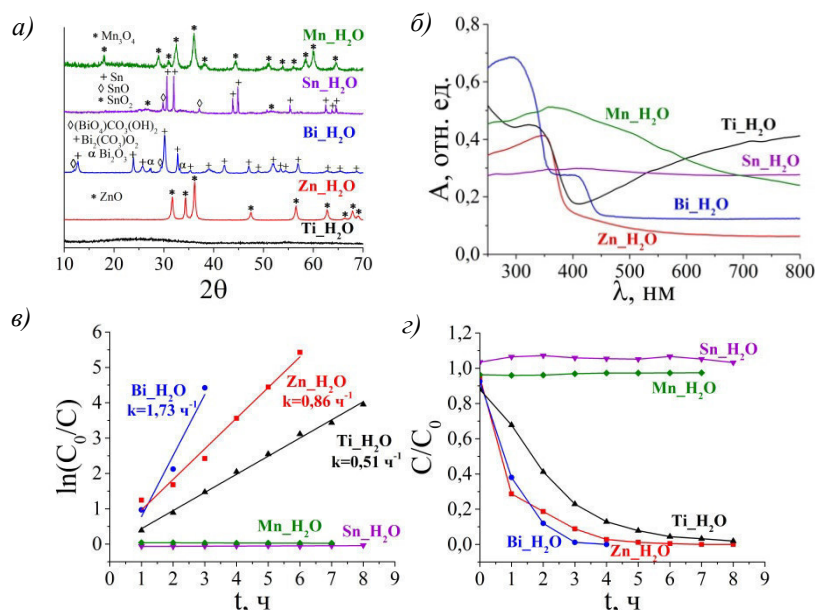


Рис. 1. Диффрактограммы (а), спектры поглощения образцов (б), кинетические кривые фотораспада красителя (в) и константы скорости фотокаталитической реакции (г)

Закключение. Лазерной абляцией мишеней Zn, Bi, Ti, Sn и Mn в дистиллированной воде были получены дисперсии, которые были высушены при комнатной температуре без последующей постобработки. Методом рентгенофазового анализа определена структура образцов, изучены их оптические свойства. Полученные образцы тестировали в реакции фотокаталитического разложения красителя светодиодами при длине волны 375 нм. Исследования показали, что Bi₂O₃, Zn₂O и Ti₂O₃ проявили высокую фотоактивность. Фотокаталитическая активность образцов Sn₂O₃ и Mn₂O не наблюдалась. Обсуждены возможные причины влияния состава и структуры нанопорошков на их фотокаталитические свойства.

Исследование поддержано Российским научным фондом (Грант № 19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fakhrutdinova E.D, Shabalina A. V., Gerasimova M.A., Nemoikina A.L., Vodyankina O.V, Svetlichnyi V.A. Highly defective dark nano titanium dioxide: Preparation via pulsed laser ablation and application // Materials. – 2020. – V. 13., № 9. – P. 2054.
2. Le A. T., Samsuddin N. S. B., Chiam S. L., Pung S. Y. Synergistic effect of pH solution and photocorrosion of ZnO particles on the photocatalytic degradation of Rhodamine B // Bulletin of Materials Science. – 2021. – V. 44. – P. 1-10.
3. Gondal M. A., Saleh T. A., Drmosh Q. Optical properties of bismuth oxide nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids // Science of Advanced Materials. – 2012 – V. 4. – P. 507-510

УДК 581.5

ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕРЕВА ПАВЛОВНИИМ.Н. Романова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.С. Шимова, доцент, к.т.н. О.Н. Еременко
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, 660037
E-mail: mariebobko@yandex.ru

PROSPECTS FOR THE INTEGRATED USE OF THE PAULOWNIA TREEM.N. Romanova

Scientific Supervisor: Associate Prof., PhD. Y.S. Shimova, Associate Prof., PhD. O.N. Eremenko
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarsky Rabochy
Av., 31, 660037
E-mail: mariebobko@yandex.ru

***Abstract.** This article presents data on the study of the chemical composition of the leaves and wood of Paulownia. The main directions of the use of Paulownia leaves and wood are proposed in accordance with their chemical composition and the current needs of the region for the use of forest resources. The study of Paulownia will save the species of the Siberian forest and provide forest resources with time for their full restoration.*

Введение. В настоящее время, в связи с практически неконтролируемым использованием лесных ресурсов, во всем мире остро стоит проблема лесовосстановления. В Сибири эта проблема особенно актуальна, поскольку высокая скорость вырубki лесов, достаточно низкая скорость роста хвойных древесных растений, ежегодные лесные пожары, неблагоприятные антропогенные факторы и суровые климатические условия приводят к ежегодному сокращению площадей, занятых лесными насаждениями. Данная проблема может быть решена с помощью использования альтернативных лесных ресурсов, обладающих высокой скоростью роста, устойчивых к воздействию неблагоприятных факторов и обладающих практической ценностью. Одним из таких деревьев является Павловния.

Павловния – это быстрорастущее дерево родом из Китая, которое в период произрастания 5-7 лет вырастает высотой до 30 м и диаметром ствола достигает до метра. Для Павловнии характерно произрастание в мягком климате, но, согласно литературным данным [1, 2], ареал его распространения возможен в диапазоне температур от плюс 35 °С до минус 32 °С.

Листья Павловнии, согласно зарубежным исследованиям, очень богаты азотом и являются сбалансированными по содержанию белка, аминокислотному и минеральному составам. По различным данным химический состав листьев Павловнии представлен на 18 – 20 % сырым протеином, при этом исследователи отмечают наличие таких аминокислот, как треонин; цистеин; валин; метионин; изолейцин; лейцин; тирозин; фенилаланин; гистидин; лизин. Такие данные позволяют сделать вывод о возможности использования листьев в качестве кормовой добавки.

Древесина Павловнии издавна широко используется в различных отраслях народного хозяйства, благодаря сочетанию таких свойств, как высокая прочность, влагостойкость, огнестойкость, легкость,

высокое содержание углеводов, позволяет рассматривать ее как перспективное сырье для получения биоэтанола [3-6].

Экспериментальная часть. На базе кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СибГУ им. М.Ф. Решетнева в июне 2019 года были посажены семена Павловнии, через шесть месяцев появилась возможность исследования химического состава листьев выращенных образцов, а через год – возможность исследования химического состава древесины Павловнии. Исследование проводилось по методикам, принятым в химии растительного сырья [7].

Биомассу предварительно высушивали и измельчали до однородного состояния. Все опыты проводили в трех повторностях. В листьях и древесине Павловнии было определено содержание влаги, белка, аминокислот, легко- и трудногидролизуемых полисахаридов. Последовательную экстракцию проводили гексаном, этиловым спиртом и водой. В полученных экстрактах было определено содержание экстрактивных веществ, полифенольных соединений, пигментов. Все результаты, были пересчитаны на абсолютно сухую массу образца.

Результаты. Были определены основные соединения, характеризующие химический состав листьев и древесины Павловнии. Содержание экстрактивных веществ в листьях Павловнии составило около 60 %, из них в гексановом экстракте – около 11 %, в спиртовом и водно-спиртовом экстрактах – около 19 %, в водном экстракте – около 13 %. Общее содержание экстрактивных веществ, извлекаемых из древесины, составило около 18 %, из них гексаном, спиртом, водно-спиртовым экстрагентом и водой – около 4 %, 8%, 2 %, и 4 %, соответственно.

Дальнейшее изучение химического состава экстрактивных веществ исследуемых образцов показало, что содержание полифенольных соединений достаточно высоко для растительного сырья и составляет в листьях Павловнии около 10 %, а в древесине – около 6 %, содержание пигментов составило: хлорофилл а около 0,07 %, хлорофилл б – около 0,31 %, каротиноиды – около 0,15 %. Полученные данные позволяют рассматривать данное сырье в качестве ценного источника биологически активных веществ и открывает перспективы использования биомассы Павловнии в таких отраслях промышленности, как косметология, фармацевтика, медицина.

Содержание белка в листьях составило около 18 %, в древесине – около 3 %; свободных аминокислот в древесине – около 0,5 %, в листьях – около 2 %. Высокое содержание азотсодержащих соединений и хорошая перевариваемость древесной зелени, которая составила при анализе исходного сырья 54 %, а после спиртовой и водной экстракции – 56 % и 60 % соответственно, позволяют рекомендовать Павловнию к использованию в качестве кормовой добавки в животноводстве.

На углеводную часть в листьях приходится около 25 %, из них на долю легкогидролизуемых полисахаридов около 8 %, трудногидролизуемых – около 16 %. Для древесины характерно более высокое содержание углеводов – около 35 %, из них около 13 % – легкогидролизуемые полисахариды, около 23 % – трудногидролизуемые. Полученные результаты, с учетом высокой скорости роста растения, свидетельствуют об экономической целесообразности использования биомассы Павловнии в качестве сырья для получения целлюлозных материалов и продуктов их переработки.

Заключение. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что биомасса Павловнии обладает уникальным химическим составом. Достаточно высокое содержание экстрактивных и азотсодержащих веществ, полифенольных соединений, пигментов, полисахаридов позволяет

рекомендовать ее к использованию в медицине, парфюмерии, фармацевтической промышленности, в качестве целлюлозосодержащего сырья, а также как кормовую добавку для сельскохозяйственных животных. Таким образом, благодаря высокой скорости роста и своему химическому составу, Павлония может стать достойной альтернативой традиционным древесным растениям Сибири, что позволит экономить ценные породы леса и продлевать время для их полного восстановления, а также решать проблемы создания безотходных технологий и охраны окружающей среды.

Исследование выполнено при поддержке Красноярского краевого фонда науки в рамках участия в XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganchev G., Ilchev A., Koleva A. Digestibility and energy content of Paulownia (*Paulownia elongata* S.Y.Hu) leaves // *Agricultural science and technology*. – 2019. – Vol. 11, № 4. – P. 307-310.
2. Adham A. Al-Sagheer, Mohamed E. Abd El-Hack, Mahmoud Alagawany and etc. Paulownia leaves as a new feed resource: chemical composition and effects on growth, carcasses, digestibility, blood biochemistry, and intestinal bacterial populations of growing rabbits // *MDPI Journal Animals*. – 2019. – V 9. –P. 1-13.
3. Varlyakov I., Radev V., Slavov T., Ganchev G. Blood parameters in yearling sheep fed Paulownia (*Paulownia spp.*) leaves // *Agricultural science and technology*. – 2013. – Vol. 5, № 4. – P. 405-409.
4. ElShowk Sedeer, El-Showk Nabil. The Paulownia tree an alternative for sustainable forestry // *Ain El Aouda: Crop Development*. – 2003. – №1. – 9p.
5. Yosari S. Pontaza-Licono, A.L. Ramos-Jacques, J.A. Cervantes-Chavez, J. LuisLópez-Miranda and etc. Alcoholic extracts from Paulownia tomentosa leaves for silver nanoparticles synthesis // *Results in Physics*. – 2019. – Vol. 12, № 4. – P. 1670-1679.
6. Koleva A., Dobрева K., Stoyanova M., Denev P. and etc. Paulownia – a source of biologically active substances. Amino acid composition of leaves // *Journal of Mountain Agriculture on the Balkans*. – 2011. – Vol. 14, № 5. – P. 54- 62.
7. Ушанова В.М., Лебедева О.И., Девятловская А.Н. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.

УДК 546.41 + 547-31/-39

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев, Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: профессор, д. ф.- м. н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nate_river_2017@mail.ru

**SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS
AND CALCIUM PHOSPHATES**

R.T. Sadykov, A.A. Chernyshev, D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nate_river_2017@mail.ru

***Abstract.** In this work, composite materials based on cryogels of polyvinyl alcohol and calcium phosphates have been obtained, and the phase composition of materials has been studied depending on the conditions for their preparation.*

Введение. Фосфаты кальция (ФК) находят широкое применение в биомедицине, часто ФК используются для замещения костной ткани, восстановления функций костей, в стоматологии, доставки лекарств и покрытия имплантатов для улучшения остеокондукции [1]. Синтетический гидроксиапатит (ГА) широко используются в здравоохранении благодаря их биосовместимости, нетоксичности и остеокондуктивности [2–7]. Хотя некоторые керамические материалы обладают превосходными свойствами с точки зрения их биосовместимости, они часто не соответствуют механическим требованиям, которые делают их пригодными для развития костной ткани [8]. ФК являются хрупкими, им не свойственна пластическая деформация, поэтому, при возникновении трещины, она будет разрастаться до разрушения материала [9], именно поэтому актуальным остается получение новых материалов на основе ГА и полимеров, которые способны дополнять свойства керамики. Создание новых материалов для регенерации структуры поврежденных костных тканей является одной из важнейших задач в современном материаловедении. Целью работы является получение композиционных материалов на основе фосфатов кальция и поливинилового спирта и установление влияния условий получения.

Экспериментальная часть. Образцы получены путём добавления раствора 2,98-молярного гидрофосфата аммония в суспензию поливинилового спирта (10 %) и гидроксида кальция (3,31-молярный). Полученную суспензию перемешивали 2 часа, при температуре 90°C, до pH ~ 7 и замораживали при –20 °C (образец 1), выдерживали суспензию 2 суток и замораживали (образец 2), подвергали СВЧ обработке, выдерживали 2 суток и замораживали (образец 3). Схема получения материала представлена на рисунке 1.

Фазовый состав и структурные параметры исследовали на дифрактометре XRD-6000 на CuK α -излучении. ИК анализ проводили на приборе. Исследование химического состава материалов

проводилось с помощью ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел $4000 - 500 \text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Agilent Cary 630.



Рис. 1. Схема получения композиционных материалов 1-3

Результаты. Анализ полученных дифрактограмм показал наличие фазы гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) во всех композиционных материалах (рисунок 2). Из этого мы можем сделать вывод, что выдерживание смеси 2 суток и обработка СВЧ излучением не оказывают существенного влияния на фазообразование ГА в материалах.

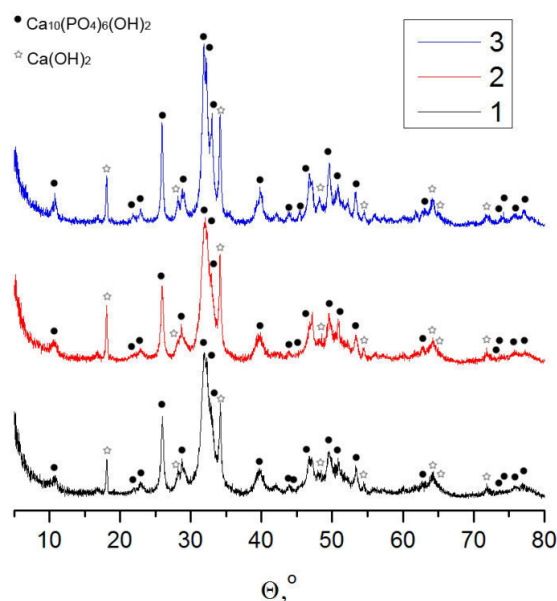


Рис. 2. Дифрактограммы композиционных материалов 1-3

Анализ материалов методом ИК спектроскопии (рисунок 3) показал наличие полос в области характерных для ГА и ПВС. Для ПВС в области $3650 - 3100 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы характерные для валентных колебаний гидроксильных групп ν ($-\text{OH}$), в области $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$ валентные колебания ν ($-\text{CH}_2-$) и деформационные колебания δ ($-\text{OH}$), ($\text{C}-\text{H}$) ($\text{C}-\text{O}$) в области $1600 - 1100 \text{ см}^{-1}$. Для ГА в области $1100 - 900 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний фосфатных групп ν ($\text{P}-\text{O}$) и деформационных δ ($\text{P}-\text{O}$) в области $600 - 400 \text{ см}^{-1}$.

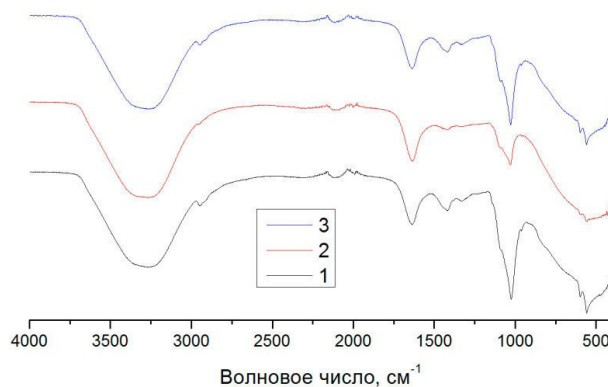


Рис. 3. ИК спектры композиционных материалов 1-3

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что основной фазой минерального наполнителя является гидроксиапатит, СВЧ обработка и выдерживание суспензии не оказывают существенного влияния на качественный фазовый состав материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones J.R., Ehrenfried L.M., Hench L.L. Optimising bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials* – 2006. – Vol. 27. – P. 964-973.
2. Antoniac I.V. *Handbook of Bioceramics and Biocomposites* – Springer: Berlin, 2016. – 1386 p.
3. Mucalo M. *Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications* – Elsevier: Amsterdam, 2015. – 404 p.
4. Szczes A., Holysz L., Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2017. – № 249. – P. 321–330.
5. Rahavi S.S., Ghaderi O., Monshi A.A comparative study on physicochemical properties of hydroxyapatite powders derived from natural and synthetic sources // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2017. – № 58. – P. 276–286.
6. Oladele I., Agbabiaka O., Olasunkanmi O. Non-synthetic sources for the development of hydroxyapatite // *Journal of Applied Biotechnology and Bioengineering*. – 2018. – № 5. – P. 92–99.
7. Лыткина Д.Н., Гуцалова А.А., Домрачева Л.В. Поверхностные свойства пористых биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида [Электронный ресурс] // *Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 2 : Химия. Томск, 23–26 апреля 2019 г. – Томск, 2019. – Т. 2 : Химия. – С. 129–131. URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/55906> (дата доступа: 11.11.2020).*
8. Scholz M., Bloom D.L., Coburn B.H. The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review // *Composites Science and Technology*. – 2011. – № 71. – P. 1791–1803.
9. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate bioceramics // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2015. – № 12. – P. 247–258.

УДК 546.05; 544.726.3

**СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТИТАНОСИЛИКАТЫ SIV и AM-4 ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Г.О.Самбуров, Г.О.Калашникова, Д.В. Грязнова

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, профессор, д.т.н. А.И. Николаев.

Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской Академии наук,

Россия, Мурманская область, Апатиты, ул. Ферсмана, 14, 184209

E-mail: samgleb@yandex.ru

**SYNTHETIC TITANOSILICATES SIV AND AM-4 FOR THE EXTRACTION OF PRECIOUS
METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

G.O. Samburov, G.O. Kalashnikova, D.V. Gryaznova

Scientific Supervisor: prof., Dr. A.I. Nikolaev

Federal Research Centre Kola Sciences Center of the Russian Academy of Sciences, Russia, Murmansk region,

Apatity, Fersmana st, 14, 184209

E-mail: samgleb@yandex.ru

***Abstract.** There are samples of synthetic analogues of titanosilicate minerals (lintisite and ivanyukite groups) are considered in this paper. They were estimated as a promising base for the obtaining of new noble metals sorbents. This application of sorbents is of practical interest for their use in a number of metallurgical industries. In this study we discussed methods for the synthesis of the samples, their sorption properties in relation to noble metals and silver from model and real solutions, the morphology of powdered and granular sorbents, and their stability in the selected solutions.*

Введение. В Хибинском и Ловозерском щелочных массивах описано большое количество различных редких минералов [1], среди которых более 70-ти относятся к титаносиликатам. Многие из минералов обладают похожей на цеолиты и слоистые двойные гидроксиды кристаллической структурой: ломонсовит, мурманит, зорит, чивруайит, ситинакит, минералы группы иванюкита, семейства линтисита и многие другие. Также как и цеолиты данные минералы способны проявлять свойства молекулярных сит и выступать в качестве ионообменных сорбентов. Малое содержание таких минералов в природе по сравнению с цеолитами или глинами компенсируется возможностью получения их структурных аналогов в ходе управляемого гидротермального синтеза.

Применение в промышленности (в основном – при переработке радиоактивных отходов) уже нашли синтетические аналоги зорита и ситинакита (ETS-4 и IONSIV IE-911, соответственно). В Кольском научном центре ведутся исследования, направленные на поиск возможностей получения синтетических аналогов линтисита, зорита, ситинакита и, открытой сотрудниками центра только в 2010 году, группы минералов иванюкита из титаносодержащего сырья Кольского полуострова. Главным образом синтез проводится на основе отходов предприятий горнодобывающей и обогатительной промышленности региона. В настоящее время авторами сообщения и их старшими коллегами установлено, что перечисленные титаносиликаты могут найти применение для иммобилизации

радионуклидов из жидких радиоактивных отходов [2], создания гетерогенных катализаторов [3] и фотокатализаторов, очистки сточных вод от примесей цветных металлов, селективного извлечения металлов платиновой группы из водных сульфатных и хлоридных растворов [данная работа].

Цель настоящей работы – изучение сорбционных свойств синтетических титаносиликатов SIV и AM-4 (аналог группы линтисита) по отношению к благородным металлам водных растворов металлургических производств.

Экспериментальная часть. В качестве исследуемых образцов применяли синтетические порошкообразные аналоги иванюкита (SIV), линтисита (AM-4) и его декатионизированной формы (SL3). Все образцы были получены на основе полупродуктов переработки титаносодержащего сырья Кольского полуострова (сфенового концентрата).

Синтез осуществляли путем выдерживания титаносиликатного щелочного прекурсора в гидротермальных условиях. В качестве реакционных сосудов использовали самодельные автоклавы из коррозионностойкой стали с вкладышами из фторопласта Ф-4 объемом 40 и 450 см³, а также автоклавы фирмы Park Instrument Company (США) и DT-Technology (Китай) объемом 100 см³ и 200 см³, соответственно.

Титаносодержащий щелочной прекурсор может быть приготовлен с использованием следующих составляющих компонентов: гидроксидов натрия и калия, метасиликата натрия и титаносодержащего раствора. В качестве источников титана могут выступать: тетра- и трихлориды титана (TiCl₄ и TiCl₃, соответственно), водные растворы сульфатных солей титана: титанилсульфата аммония и титанилсульфата моногидрата (продуктов сернокислотной переработки сфенового концентрата).

Рентгенофазовый анализ полученных образцов титаносиликатов проводили с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 (ИХТРЭМС КНЦ РАН), изучение морфологии и определение химического состава осуществляли с помощью электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax (ГИ КНЦ РАН). Образец SL3 получали путем обработки раствором соляной кислоты (0.5M) сходного титаносиликата AM-4 согласно методике [3].

Исследование сорбционных свойств образцов по отношению к золоту, серебру и металлам платиновой группы проводили на модельных растворах, имитирующих составы растворов металлургического производства «Североникель» (КТМК, г. Мончегорск).

Получение образцов титаносиликатов в гранулированном виде проводили при помощи установки псевдооживленного слоя Mini Glatt (Glatt GmbH) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (г. Москва).

Результаты. В исходном состоянии титаносиликаты в хлоридных и сульфатных растворах способны проявлять сорбционную активность по отношению только к катионам серебра. По отношению к катионам и комплексам золота, платины и палладия образцы титаносиликатов приобретают сорбционные свойства в результате модифицирования их кристаллической структуры ионами гидразиния. Способность SIV и AM-4 обменивать внекаркасные катионы на ионы гидразиния открывает возможность селективного извлечения благородных металлов из водных растворов металлургических производств. При контакте гидразин-модифицированных SIV и AM-4 с хлоридными растворами, содержащими серебро, золото или другие металлы платиновой группы происходит восстановление металлов с выделением их в металлической форме (Рис.1).

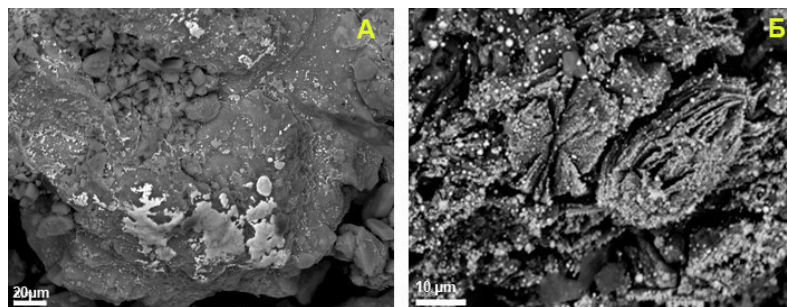


Рис. 1. (а) – SEM изображение частиц SIV-(N₂H₅):Ag
и (б) – BSE изображение частиц AM-4-(N₂H₅):Pt

Заключение. Будучи модифицированными ионами гидразиния, титаносиликаты позволяют выделять в металлической форме благородные металлы из хлоридных растворов, что позволяет рассматривать данные материалы в качестве перспективных сорбентов для области металлургии. Сорбционная емкость SIV-N₂H₅ и AM-4-N₂H₅ по отношению к Pt, Au и Pd из растворов состава (мг/л) 88.5 – Pt, 205.7 – Au, 87.5 – Pd составляет: 286.9 мг/г по Au, 117.8 мг/г по Pt и 136.8 мг/г по Pd мг/г (для SIV) и 60 мг/г по Au. (для AM-4), причем установлено, что AM-4 в данном случае является селективным сорбентом по отношению к Au.

Кроме N₂H₅-модифицированных форм образцов сорбентов, их можно применять и в исходном виде, но лишь для доочистки растворов от микропримесей серебра. Сорбционная емкость SL3 по отношению к серебру при его извлечении из растворов состава (г/л) 180.8 – Na, 3.55 – Fe, 85.9 – Ni, 3.52 – Cu, 1.03 – Pb, 232 – Cl и 340 мг/л - Ag составляет 5.54 мг/г.

Авторы признательны А.В.Базай, Я.А.Пахомовскому, Е.А. Селивановой (ГИ КНЦ РАН), Л.Г.Герасимовой, В.Н.Яковенчуку, А.Г. Касикову – за ценные советы и консультации.

Исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-12039 (исследование сорбционных свойств титаносиликатов по отношению к благородным металлам) и гранта PhosAgro/UNESCO/IUPAC Partnership in Green Chemistry Contract № 4500422248 (получение сорбентов в гранулированном виде).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. – М.: "Земля", 1999. – 319 с.;
2. Самбуров Г.О., Николаев А.И., Герасимова Л.Г. и др. Технология и применение титаносиликатных сорбентов каркасной структуры для очистки стоков от радионуклидов и катионов токсичных металлов // Теория и практика проектного образования. – 2019. – №3 (11). – С. 75-80.;
3. Timofeeva M.N., Kalashnikova G.O., Shefer K.I., et al. Effect of the acid activation on a layered titanosilicate AM-4: The fine-tuning of structural and physicochemical properties // Applied Clay Science. – 2020. – № 186 – P. 105445. – DOI: 10.1016/j.clay.2020.105445.

УДК 547.863.1

СИНТЕЗ НОВЫХ АЛЬДАЗИНОВ 11H-ИНДЕНО[1,2-*b*]ХИНОКСАЛИН-11-ОНА

Е.И. Самородова, А.Р. Коврижина

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А.И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: betani47@gmail.com

SYNTHESIS OF NEW ALDAZINES 11H-INDENO[1,2-*B*]QUINOXALINE-11-ONE

E.I. Samorodova, A.R. Kovrizhina

Scientific Director: Prof., Dr. A.I. Khlebnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: betani47@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed the synthesis of previously unknown aldazines indenoquinoxaline. 11 - ((4-ethylbenzylidene) hydrazinylidene-11H-indeno [1,2- b]quinoxaline and 4 - ((11H-indeno [1,2-b]quinoxalin-11-eliden) hydrazinylidene) methyl) phenol were prepared from hydrazine 11H-indeno [1,2-b]quinoxaline-11-one by condensation with substituted benzaldehydes. All synthesized compounds were characterized by multinuclear NMR (particularly ¹H, ¹³C) and IR-spectroscopy.*

Введение. Получение новых азотосодержащих гетероциклических соединений играют важную роль в фармакологии и медицине. Такие соединения обладают рядом фармакологических свойств, расширяться спектр применения лекарственных препаратов на основе азотосодержащих соединений. В работе [1] присутствует описание микробиологической активности исследуемых соединений. Получаемые соединения наряду с соединениями описанные в работе [1] также могут обладать антибактериальными свойствами, получение фармацевтических препаратов нового поколения с антибактериальными свойствами будут иметь перспективу при лечении различного рода бактериальных инфекций.

Производные 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она являются эффективными и специфическими ингибиторами семейства ферментов C-Jun N-терминальных киназ и могут рассматриваться как базовые соединения для разработки противовоспалительных препаратов.

Цель данной работы синтез новых производных альдазинов 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она в качестве перспективных биологически активных соединений для обогащения библиотеки азотосодержащих гетероциклических соединений, которые будут привлекать исследователей для создания фармацевтических препаратов с направленным действием.

Экспериментальная часть. 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-он (**1**) был получен по методике, описанной ранее [2]. Гидразин 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она синтезировали по известной методике [3]. За ходом всех реакций следили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) с УФ-детектированием F254 (Merck). Температуру плавления (m.p.) определяли с использованием электротермического капиллярного прибора для определения точки плавления Melting Point. ЯМР

спектры ^1H полученных соединений регистрировались на спектрометре марки Bruker 400 или 600 МГц. ИК-спектры регистрировались при помощи настольного спектрометра Agilent Cary 630

11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-он (1) В колбу, снабженную магнитной мешалкой и термометром помещают 2 ммоль нингидрина и 2 ммоль ортофенилендиамина, 8 мл уксусной кислоты в 25 мл этилового спирта. Реакционную массу интенсивно перемешивают при 78°C в течение 3 ч, контролируя ход реакции методом тонкослойной хроматографии (элюент гексан/этилацетат 1:2). После окончания реакции раствор охлаждают и если начинается выпадение желтого осадка, то смесь ставят в холодильник до полного выпадения продукта реакции. Осадок отфильтровывали, сушили, подтверждали структуру методом ЯМР. Выход 90%.

11-гидразинилиден-11H-индено[1,2-b]хиноксалин (2) – К 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (2 ммоль 0,4644 г) прибавили MeOH при постоянном перемешивании, затем добавили гидразин гидрат (2 ммоль, 0,100 мл). Перемешивали при комнатной температуре в течении 6 часов. (Рисунок. 1). Реакцию контролировали ТСХ (элюент гексан/этилацетат 2:1) через каждый час, в течении реакции субстрат перешел в другую форму с изменением цвета осадка. Осадок фильтровали, перекристаллизовывали из MeOH. Выход продукта 60%. Тпл- $223,8^\circ\text{C}$.

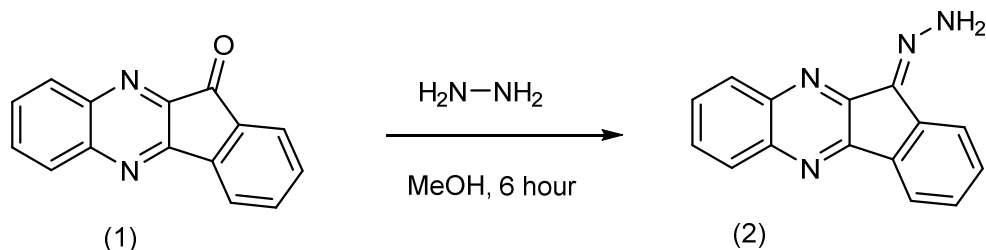


Рис. 1. Схема синтеза гидразина инденохиноксалинона

(11E)-11-((4-этилбензилиден)гидразинилиден)-11H-индено[1,2-b]хиноксалин (3) – К 11-гидразинилиден-11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (0,3 ммоль 0,07388 г) в EtOH при постоянном перемешивании. прибавили п-этилбензальдегид (0,3 ммоль 0,0394 мл) далее реакционную смесь нагрели до 78°C , перемешивали в течении 2 часов, реакцию контролировали методом ТСХ (элюент хлороформ. Осадок отфильтровывали и промывали. Выход 70%.

4-(((E)-11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-елиден)гидразинилиден)метил)фенол (4) К 11-гидразинилиден-11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она (0,3 ммоль 0,07388 г) в EtOH при постоянном перемешивании. прибавили п-гидроксибензальдегид (0,3 ммоль 0,0366 мл) далее реакционную смесь нагрели до 78°C , перемешивали в течении 5 часов, реакцию контролировали методом ТСХ (элюент хлороформ. Осадок отфильтровывали и промывали. Выход 60%.

Результаты. В процессе проведенных исследований были получены ранее неизвестные ациклические азины инденохиноксалинона путем конденсации гидразина 11H-индено[1,2-b]хиноксалин-11-она с замещенными бензальдегидами в этиловом спирте при кипячении (Рисунок 2). Гидразин инденохиноксалинона легко вступает в реакции электрофильного присоединения с замещенными бензальдегидами. Время реакции составляет от 2-х до 5-ти часов. Избыток реагента также играет

немаловажную роль в данном процессе. Результатом служит получение соответствующих производных инденохиноксалина – 2-3-4.

Структура соединения 2 подтверждена методом ИК-спектроскопии (ν см⁻¹): 3380 (NH₂ вал), 1194-1220 (CN вал). Структуры полученных альдазинов 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она были подтверждены методом ЯМР-спектроскопии.

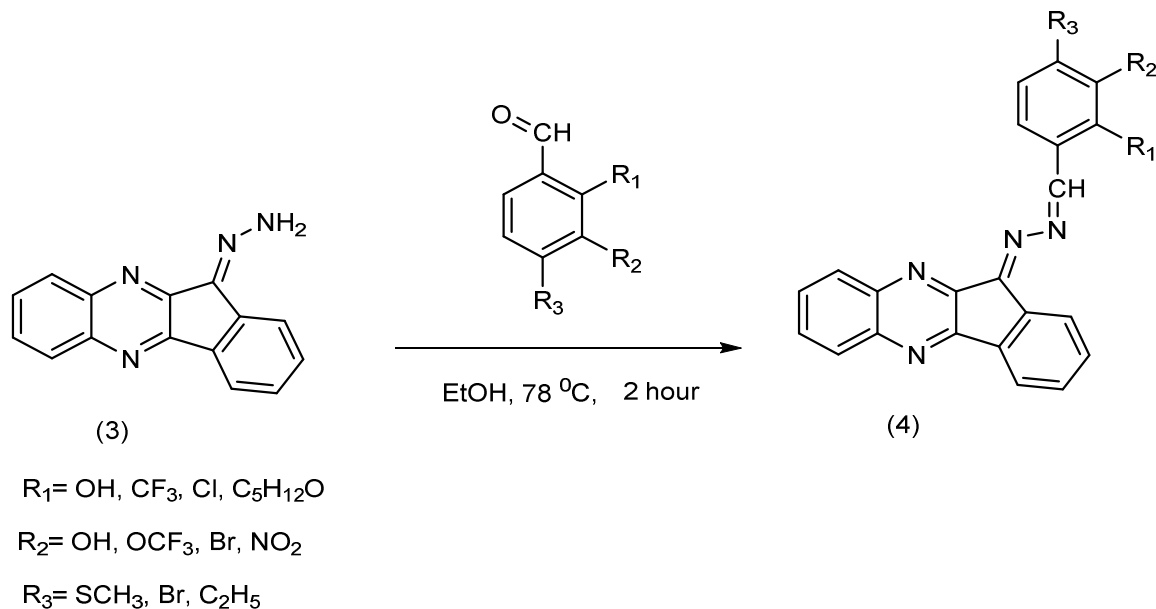


Рис. 2. Схема синтеза альдазинов инденохиноксалинона

Заключение. В результате проведенного исследования были получены производные 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. Была отработана методика получения гидразина 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. Методом ИК-спектроскопии установлена структура гидразина 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она. Синтез производных гидразина 11H-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она путем модификации аминогруппы приведет к расширению библиотеки азотсодержащих гетероциклическим систем, обладающих широким рядом фармакологического действия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohamed M.A. M., L.M.B. Al-Zaidi, O.N.A., H.A.H. Saad. Cyclocondensation Reactions of Hydrazonoyl Chlorides with Some Azines: Synthesis of New Fused Heterocycles of Expected Microbiological Activity. *International // Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – V.7. – С. 11-24.
2. Tantawy E.S. Amer, A.M., Mohamed E.K., Abd Alla M.M., Nafie M.S. Synthesis, characterization of some pyrazine derivatives as anti-cancer agents: In vitro and in Silico approaches // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – V. 1210. – P. 128013.
3. Balamurugan G., Velmathi S. Quinoxaline based redox relay receptor for iodide ions and its application towards real sample analysis and logic gate function. // *Sensor and Actuators B: Chemical*. – 2018. – № 256. – P. 126-134.

УДК 544.63

**МОДИФИКАЦИЯ ГРАФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ АРИНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЕМКОСТНЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Е.В. Свиридова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: evs31@tpu.ru

**ARYNE CYCLOADDITION REACTION AS A FACILE AND MILD MODIFICATION METHOD
FOR DESIGN OF ELECTRODE MATERIALS FOR HIGH-PERFORMANCE SYMMETRIC
SUPERCAPACITOR**

E. V. Sviridova

Scientific Supervisor: Associate Prof., Ph.D. P.S. Postnikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: evs31@tpu.ru

Abstract. Covalent modification of graphene-based materials can be considered as one of the most promising methods for tailoring their electrochemical properties and extending their application as electrode materials for supercapacitors. In this contribution, we report a facile and mild approach for the covalent functionalization of reduced graphene oxide (rGO) via aryne cycloaddition using pseudocyclic iodoxoborole as an aryne source. The structure and chemical composition of the functionalized rGO (f-rGO) were assessed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), ultraviolet–visible (UV-vis) absorption spectrophotometry, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which revealed the negligible influence of covalent modification on the rGO structure. Transmission electron microscopy (TEM) imaging showed an increase of the interlayer distance from 0.38 to 0.46 nm upon functionalization. The electrochemical performance of f-rGO material was studied by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques in 2 M KOH aqueous solution as the electrolyte. Under optimized conditions, the f-rGO displayed a high specific capacitance of 297 F g⁻¹ at a current density of 1 A g⁻¹, which is much higher than that of unmodified rGO (170 F g⁻¹ at 1 A g⁻¹). The results obtained in the present study highlight the importance of graphene functionalization as an effective route to fabricate rGO-based materials with enhanced properties in energy storage devices.

Введение. В последние годы, суперконденсаторы привлекают большое внимание в качестве накопителей энергии благодаря высокой удельной мощности, быстрой скорости зарядки-разрядки и длительному сроку службы [1]. Благодаря высокой площади поверхности и хорошей проводимости углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, углеродные квантовые точки, графен и активированный уголь, обычно выступают в качестве электродов для суперконденсаторов [2].

Однако, применение углеродных наноматериалов в суперконденсаторах на сегодняшний день затруднено в связи с агрегацией графеновых слоев из-за интенсивного π - π взаимодействия, что приводит к уменьшению площади активной поверхности для контакта с электролитом и, как следствие, удельной емкости материала. Для улучшения электрохимических свойств графена и его производных, перспективным подходом является функционализация поверхности. Ковалентная функционализация rGO является одним из наиболее перспективных методов поскольку позволяет создавать устойчивые наноконкомпозиты, а также позволяет контролировать процесс модификации, а следовательно, и свойства получаемых материалов. Среди всех методов ковалентной модификации, модификация поверхности с использованием реакций присоединения аринов показывает себя как перспективный подход для улучшения электрохимических свойства углеродных материалов.

Экспериментальная часть. Восстановленная форма оксида графена (rGO) и соль mesityl-2-fluoro-1-phenylboronic acid-6-iodonium triflate (MPB-OTf) были смешаны в растворе метилена хлористого/воды (9/1 v/v) в различном соотношении rGO/MPB-OTf (w/w): 1/0.5 (f1-rGO), 1/0.83 (f2-rGO), 1/1 (f3-rGO). Реакционная смесь была помещена в ультразвуковую ванна на 3 часа, а в дальнейшем оставлена перемешиваться на ночь при комнатной температуре. Синтезированный материал был промыт метиленом хлористым (3×), этанолом (3×), ацетоном (3×) с использованием центрифуги и был высушен при $T=60$ °C в течении 24 часов.

Результаты. Схема модификации восстановленного оксида графена (rGO) солью **MPB-OTf** представлена на **рисунке 1**. Синтез MPB-OTf осуществлялся согласно процедуре опубликованной Yoshimura et al. [3]. Высокая реакционная способность MPB-OTf позволяет проводить данную реакцию при комнатной температуре в мягких условиях в отличие от ранее опубликованных методов. Для того чтобы оценить влияние степени функционализации (количества привитых групп на поверхность rGO), мы осуществили синтез с тремя различными соотношениями между MPB-OTf и rGO.

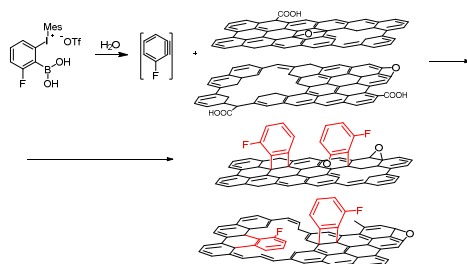


Рис. 1. Схема модификации восстановленного оксида графена MPB-OTf

Полученные материалы были охарактеризованы следующими техниками: Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), ИК (инфракрасная) и Рамановская спектроскопия, спектроскопия ультрафиолетового и видимого света (UV), а также термогравиметрическими методами (TG). Далее были оценены электрохимические свойства образцов в классической трехэлектродной конфигурации в водном электролите 2 М KOH с помощью циклической вольтамперометрии (CV), анализа гальваностатического заряда-разряда (GCD) и методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS).

Анализ спектров XPS образца rGO позволяет выявить характерные пики C1s (288-282 eV) и O1s (531.5 eV). После модификации наблюдается появление пика при 694-684 eV (F1s) за счет ковалентной

прививки фторфениленовых фрагментов. По полученным данным можно сказать, что модификация идет не селективно и наличие фторбензольных групп в модифицированных образцах крайне мало, что доказывается спектрами XPS. Данные просвечивающей электронной микроскопии позволили измерить среднее расстояние между слоями графеновых листов rGO до и после модификации: после модификация бензинами можно наблюдать увеличение расстояния для всех f-rGO, что является важным фактором для накопления заряда в электрохимических материалах.

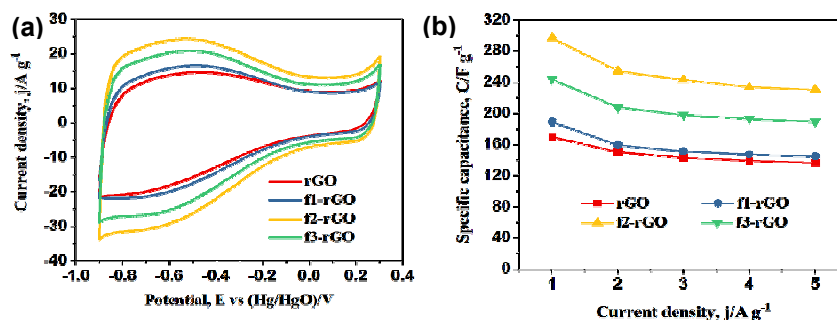


Рис. 2. Электрохимические характеристики электродов, измеренные в классической трехэлектродной конфигурации ячейки в 2 М растворе KOH. (a) CV кривые, полученные при скорости развертки 100 мВ с⁻¹. (b) Удельная емкость материалов при различных плотностях тока

Электрохимические характеристики полученных образцов исследовали в 3-электродной ячейке, содержащей электролит KOH (2 М) (рисунк 2). Из полученных гальваностатических кривых заряда-разряда видно, что образец f2-rGO обладает наибольшей удельной емкостью 296.9 F g⁻¹ при плотности тока 1 А г⁻¹. Однако при дальнейшем увеличении количества вовлекаемого трифлата при модификации материала (образец f3-rGO – соотношение 1-1) удельная емкость уменьшается и достигает 243.7 F g⁻¹ при плотности тока 1 А г⁻¹.

Закключение. Разработанный новый метод модификации функционализации графеновых материалов через реакции циклоприсоединения аренов, по сравнению с предложенными методами, относится к «мягким» методам модификации и при этом позволяет получить материал с высокими емкостными свойствами. Электроды на основе полученного нами f2-rGO обладают улучшенными в 1.5 раза электрохимическими свойствами, нежели исходный наноматериал. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация аренами улучшает электрохимические свойства материала, таким образом, полученные электроды имеют потенциальную перспективу применения в гибких накопителях энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng S., Wu Z.-S., Wang S., Xiao H., Zhou F., Sun C., Bao X., Cheng H.-M., Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors // Energy Storage Mater. – 2017. – V. 6. – P. 70–97.
2. Niu Z., Zhang Y., Zhang Y., Lu X., Liu J. Enhanced electrochemical performance of three-dimensional graphene/carbon nanotube composite for supercapacitor application // J. Alloys Compd.-2020.-V. 820.- P. 153114.
3. Yoshimura A., Fuchs J.M., Middleton K.R., Maskaev A.V., Rohde G.T., Saito A., Postnikov P.S., Ysubov M.S., Nemykin V.N., Zhdankin V.V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // Chem. – A Eur. J. – 2017. – V. 23. – P. 16738–16742.

УДК 621.762.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМ Al-Mg И Al-Zr

С.Д. Соколов

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: sokolovsd95@gmail.com

INVESTIGATION OF Al-Mg AND Al-Zr SYSTEM POWDER MATERIALS

S.D. Sokolov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: sokolovsd95@gmail.com

Abstract. *This work presents the results of an experimental study of powder materials of the Al – Mg ($Al_{12}Mg_{17}$) and Al – Zr (Al_3Zr) systems. The powders obtained from Al – Mg and Al – Zr alloys have higher reactivity than regular aluminum powders, which makes them attractive for applications in high-energy materials. The choice of materials for the study is due to the availability and thermodynamic features. Fine metal powders of Al – Mg and Al – Zr (Al_3Zr) alloys were obtained by the metallurgical process, followed by milling and mechanical activation with a planetary mill. The technology of obtaining materials of Al – Mg and Al – Zr systems is described. The morphology and phase composition of the obtained powder materials were investigated.*

Введение. Стремление к созданию высокоэнергетических материалов нового поколения с повышенными энергетическими характеристиками в последние десятилетия привело к росту научного интереса ученых всего мира. Основными компонентами всех высокоэнергетических составов являются порошки металлов, используемые в качестве металлического горючего в составах твердых ракетных топлив, взрывчатых веществ, пиротехнических составах и др. [1, 2]. Современные и эффективные составы высокоэнергетических материалов должны обладать рядом требований, а именно повышенные энергетические и физико-химические характеристики, технологичность процесса, экологичность продуктов сгорания и другие. Одновременное выполнение всех этих требований является проблематичной задачей, которая активно исследуется рядом научных коллективов по всему миру.

Алюминий и его соединения являются наиболее перспективными и широко изученными материалами для применения в ракетном топливе, взрывчатых веществах, пиротехнике и т. д. [3-5]. Это связано с его высокой плотностью энергии, относительно низкой токсичностью, низкой стоимостью и большими запасами в земной коре. Несмотря на все эти достоинства, у алюминия есть недостатки. Основным недостатком является образование оксидной пленки на поверхности частиц, препятствующей быстрым химическим реакциям и образованию агломератов перед воспламенением. Следовательно, материалы должны быть адаптированы к быстрому воспламенению.

Сплавы на основе алюминия позволяют более эффективно использовать основной материал и расширять его область применения. Для повышения характеристик используются различные металлы.

Добавление легирующих материалов (Mg, Zr, Ti и т. д.) в алюминий приводит к увеличению теплоты сгорания и скорости горения, а также к уменьшению задержки воспламенения по сравнению с чистым алюминиевым порошком. Интерметаллические сплавы на основе алюминия (Al-Mg, Al-Zr, Al-Ti и др.) Представляют большой интерес в качестве металлического топлива различного энергетического состава.

Один из способов решения этой проблемы - получение металлических порошков из металлического сплава с последующей механической активацией в планетарной мельнице. В процессе измельчения металлические порошки подвергаются воздействию высоких энергий, многократному удару, абразивному и режущему воздействию мелющих тел на стенки емкости шаровой мельницы и материал. Используя этот метод, можно получать механически активированные порошки с новыми физико-химическими свойствами, которые очень трудно или совершенно невозможно получить другими методами. Механически активированные частицы обладают повышенной реакционной способностью и легче вступают в химические реакции, чем порошковые смеси, полученные другими методами [6].

Таким образом, цель настоящей работы – экспериментальное исследование фазового состава порошковых материалов систем Al-Mg ($Al_{12}Mg_{17}$) и Al-Zr (Al_3Zr), полученные прямым сплавлением, разливкой в кристаллизатор и последующей механической активацией в планетарной мельнице.

Материалы и методы исследования. Исходными компонентами для получения Al-Mg и Al-Zr сплавов 99 % чистоты были выбраны слитки технически чистых материалов. Слитки Al-Mg и Al-Zr получали методом литья в шамотно-графитовый тигель. Плавка проводилась в среде аргона. Для равномерного распределения компонентов в расплаве смешение проводилось с использованием запатентованного оригинального вихревого устройства со скоростью вращения 1500 об./мин [7]. После механического перемешивания полученный расплав разливали в стальной кокиль для дальнейшего охлаждения полученного материала. В результате, были получены слитки Al-Mg и Al-Zr сплавов.

Полученные слитки Al-Mg и Al-Zr сплавов подвергались крупнодисперсному измельчению в щековой дробилке. На следующем этапе крупнодисперсные материалы системы Al-Mg и Al-Zr подвергались механической активации в планетарной мельнице, основным элементом которой является емкость для измельчения. Крышка емкости для измельчения оборудована двумя кранами. Один кран используется для предварительного вакуумирования рабочего пространства, а второй для закачки инертного газа. В качестве измельчающего материала использовались стальные шары диаметром 8.7 мм. Коэффициент соотношения массы шаров к массе порошка составлял 3:1. Частота вращения мельницы составляла 14 Гц.

Рентгенофазовый анализ изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

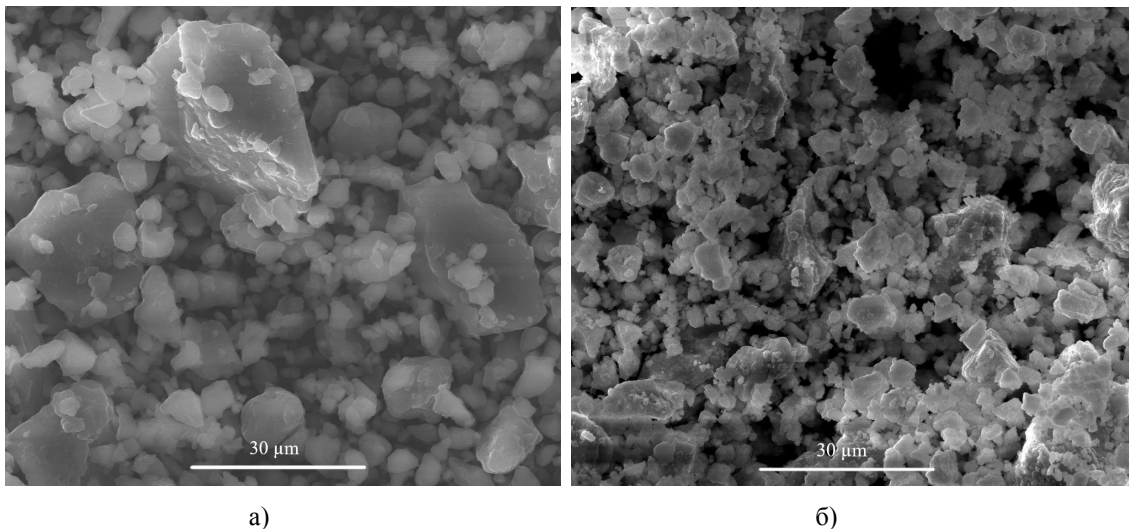
Результаты. Рентгенофазовый анализ полученных порошковых материалов систем Al-Mg и Al-Zr представлены в таблице 1.

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ Al-Mg и Al-Zr

Сплав	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
Al-Mg	$Al_{12}Mg_{17}$ _217	100	$a = 10,4965$	>100	--
Al-Zr	Al_3Zr _193	100	$a = 4,0064$ $c = 17,2655$	31	2.7

Исследования структуры материала представлено на рисунке 1



а) б)
Рис. 1. РЭМ-изображение порошка Al-Mg (а) и AlZr (б)

Выводы. Обнаружено, что порошковые материалы систем Al-Mg и Al-Zr полученные методом литья с последующей механической активацией в планетарной мельнице состоят из следующих фаз: Al-Mg представлен хрупкой интерметаллической фазой $Al_{12}Mg_{17}$, а Al-Zr представлен фазой Al_3Zr . Порошковые материалы систем Al-Mg и Al-Zr показывают отдельные частицы угловатой формы, что представлен более мелкими частицами, чем порошок Al-Mg.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0721-2020-0028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dreizin E.L. Metal-based reactive nanomaterials // Progress in Energy and Combustion Science. – 2009 – V. 35., №. 2. – P. 141-167.
2. Цандер Ф.А. Перелеты на другие планеты: (Теория межпланетных путешествий) // Пионеры ракетной техники: Кибальчич. Циолковский. Цандер. Кондратюк. Избранные труды, М.: Наука. – 1964. – С. 277-359.
3. Pang W. Q. et al. Effects of nano-metric aluminum powder on the properties of composite solid propellants // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2015. – V. 14., №. 4. – P. 265-282.
4. Mursalat M., Schoenitz M., Dreizin E. L. Composite Al Ti powders prepared by high-energy milling with different process controls agents // Advanced Powder Technology. – 2019. – V. 30., №. 7. – P. 1319-1328.
5. Schoenitz M., Dreizin E.L. Structure and properties of Al-Mg mechanical alloys // Journal of Materials Research. – 2003. – V. 18., №. 8. – P. 1827-1836.
6. Черник Г. и др. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах // Наноиндустрия. – 2007. – №. 5. – С. 32-35.
7. Vorozhtsov S. et al. Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment // JOM. – 2017. – V.69. – №. 12. – P. 2653-2657.

УДК 544.77.052.21

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ИНГИБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ
АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ СМЕСЯМИ-ИНГИБИТОРАМИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ
НЕФТЯНЫХ СМОЛ**

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: н.с., инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: strelyaev.artiom@gmail.com

**INVESTIGATION OF INHIBITION MECHANISMS OF ASPHALTENE AGGREGATES
SEDIMENTATION INITIATED BY INHIBITORY MIXTURES BASED ON NATURAL PETROLEUM
RESINS**

A.D. Strelyaev, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: researcher, engineer DCE SESE K.B. Krivtsova

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: strelyaev.artiom@gmail.com

***Abstract.** In this paper we consider the inhibition effect of two natural oil resins fractions as individual components and also as a mixture of them. We researched the component compositions of the samples by using “hot” Golde method. In conclusion we reveal the presumable mechanism of asphaltene aggregates formation inhibition process initiated by natural oil components.*

Введение. Глубокое истощение запасов лёгких нефтей ставит перед нефтехимиками задачу вовлечения в переработку нетрадиционных источников углеводородов, к которым относят тяжёлые, высоковязкие нефти и природные битумы. Основная проблема в добыче, транспортировке и переработке данного типа углеводородного сырья заключается в образовании большого количества асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) преимущественно асфальтенового типа. Главным способом борьбы с такими отложениями являются методы, направленные на удаление или предотвращения появления АСПО парафинового типа. Большое количество применяемых для этого способов являются неэффективным в отношении асфальтеновых отложений [1].

Ведущие исследования показывают возможность применения различного типа природных или искусственных компонентов, способных оказывать ингибирующее воздействие на образование асфальтеновых агрегатов. В качестве естественных используются различные кислоты растительного происхождения [2], которые входят в состав масел и обладают выраженным ингибирующим эффектом. Механизм ингибирования основан на кислотно-основных взаимодействиях, в процессе которого уменьшаются размеры асфальтеновых частиц и не происходит образование агрегатов. В роли искусственных компонентов выступают полимеры различной структуры [3]. В ходе моделирования методами молекулярной динамики было показано большое влияние образования водородных связей

между молекулами асфальтенов и полимера. Однако, большое количество донорно-акцепторных взаимодействий может привести к снижению эффективности применяемого полимера.

Целью работы является исследование механизма ингибирования процессов осаждения асфальтеновых агрегатов с помощью смесей-ингибиторов на основе природных нефтяных смол при нарушении коллоидной устойчивости нефтяной дисперсной системы при введении избытка лёгкого растворителя.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были выбраны два образца тяжёлой нефти, физико-химические свойства которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели объектов исследования

Показатели	Поселковская нефть	Усинская нефть
Плотность при 20 °С, кг/м ³	917,60	966,70
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	47,24	827,0
Компонентный состав, % мас.		
асфальтенов	1,08	14,56
бензоловых смол	4,37	9,57
спирт-бензоловых смол	3,45	15,52
масел	89,74	58,72

В ходе проведения эксперимента было разработано три линейки смесей. Из исходного сырья были выделены последовательной экстракцией в аппарате Сокслета две фракции смол (бензоловые и спирт-бензоловые). Смесь 1 готовилась на основе исходной нефти с добавлением бензоловых смол, увеличивая массовую концентрацию компонента с увеличением индекса после точки на постоянное значение. Смесь 2 готовилась на основе исходной нефти с добавлением спирт-бензоловых смол, увеличивая массовую концентрацию компонента с увеличением индекса после точки аналогично смеси 1. Смесь 3 представляет собой смесь двух фракций смол, добавленных к исходной нефти. После чего проводили определение компонентного состава образцов «горячим» методом Гольде.

Результаты. Результаты компонентного состава представлены на рисунке 1. Значения содержания масел не представлены ввиду меньшей информативности изображения.

Данные компонентного состава свидетельствуют о достаточно высокой ингибирующей способности природных нефтяных смол в определённых концентрациях. Это означает, что большую роль оказывает соотношение содержания различных компонентов в нефтяной дисперсной системе. Стоит отметить, что для Поселковской нефти с менее высоким начальным содержанием, больший ингибирующий эффект оказывает добавление смеси двух фракций смол в малых концентрационных количествах. Для Усинской нефти с высоким начальным содержанием асфальтенов наибольший ингибирующий эффект оказывает добавление бензоловых смол в малом концентрационном соотношении. Стоит сказать о происходящем перераспределении компонентов в системе, которое особо заметно для родственных групп соединений (асфальтены и бензоловые смолы). Так, в большинстве случаев снижается количество выделенных бензоловых смол при уменьшении количества выделенных асфальтенов, что свидетельствует о возможном механизме взаимного растворения данных компонентов друг в друге.

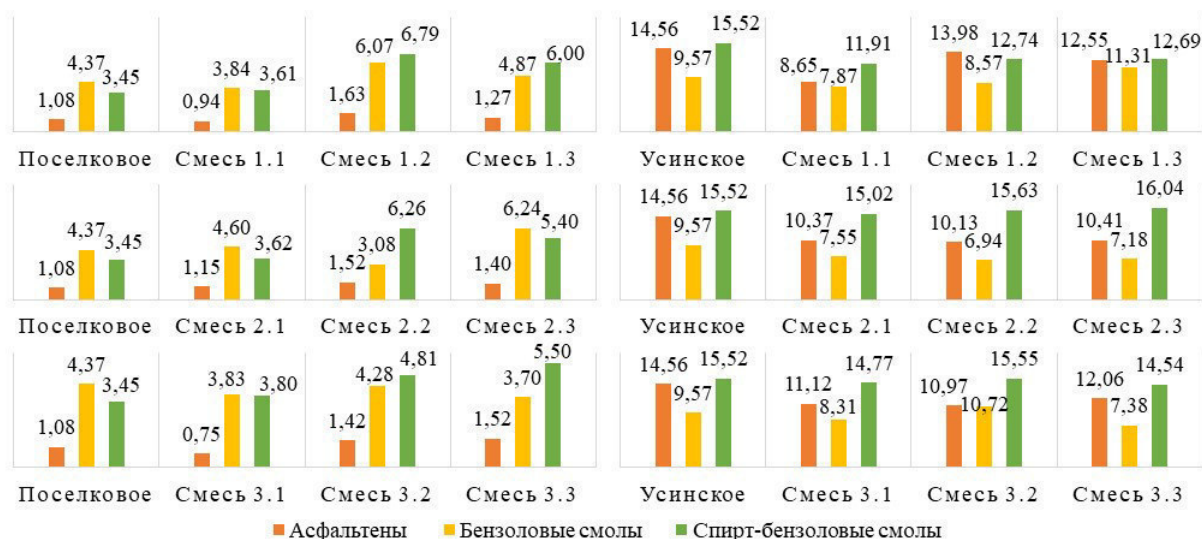


Рис. 1. Компонентный состав исследуемых образцов

Заключение. В ходе проведения экспериментального исследования сделан вывод о пригодности использования природных нефтяных смол в качестве ингибирующего агента образования асфальтеновых отложений. Возможный механизм ингибирования может быть основан на процессах гомолитических переходов родственных компонентов и их взаимном растворении. Данный факт повышает устойчивость нефтяной дисперсной системы, что приводит к снижению количества выделенных асфальтенов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Д.З., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Анализ современного состояния проблемы предотвращения образования и утилизации отложений асфальтосмолопарафиновых веществ в нефтяной отрасли // Экспозиция Нефть Газ. – 2019. - №2 (69). – С. 103-108.
2. Alrashidi H., Afra S., Nasr-El-Din H.A. Application of natural fatty acids as asphaltene solvents with inhibition and dispersion effects: A mechanistic study // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 172. – P. 724-730.
3. Lowry E., Sedghi M., Goual L. Polymers for asphaltene dispersion: Interaction mechanisms and molecular design considerations // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 230. – P. 589-599.

УДК 544.478.32

Ag- AND CeO₂-DECORATED GRAPHENE OXIDE FOR 4-NITROPHENOL REDUCTION

A.V. Taratayko

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: taratayko1997@mail.ru

**КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НАНЕСЕННЫХ НА ОКСИД ГРАФЕНА ЧАСТИЦ Ag И CeO₂
ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА**

А.В. Таратайко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: taratayko1997@mail.ru

***Аннотация.** В представленной работе проведено исследование каталитической активности катализаторов Ag и/или CeO₂, нанесенных на оксид графена, в реакции восстановления 4-нитрофенола в мягких условиях. Катализаторы были приготовлены методом нанесения-осаждения активных компонентов на оксид графена, полученного из графита по модифицированному методу Гаммерса. Чистый носитель и катализаторы на его основе изучены рядом физико-химических методов анализа: РФА, ДТГ-ДСК, ПЭМ, ЭСДО, КР. Методами синхронного термического анализа и РФА подтверждено, что состав и структура носителя относится к оксиду графена. Серебро и оксид церия (IV) стабилизированы в виде частиц размером 30,5 и 5,6 нм, соответственно, в структуре оксида графена. Катализатор Ag-CeO₂/GO показал повышенную каталитическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол ($k_{\text{эксн}} = 0,058 \text{ с}^{-1}$) при комнатной температуре и атмосферном давлении в сравнении с образцом Ag/GO ($k_{\text{эксн}} = 0,005 \text{ с}^{-1}$) за счет синергии частиц Ag, CeO₂ и носителя.*

Introduction. Green chemistry is a novel research area of chemical science that addresses the challenges in material and technology design for both energy-efficient manufacturing and environment protection. The Ag-based nanocatalysts are in the focus of green chemistry approach as advantageous systems due to relatively low cost, low-temperature activity, nontoxicity, and facile preparation and modification procedures [1, 2]. The CeO₂ incorporation into Ag-containing systems provides the enhancement of the catalytic activity because of the metal-support interaction that results in the interfacial charge transfer and synergistic action of the metal and oxide active sites [3, 4]. However, Ag/CeO₂ systems tend to form aggregates of large size, and this substantially decreases the active surface and catalytic activity. It is required to utilize primary support, for example, SiO₂, as a widespread inert material. Graphene is a two-dimensional carbon nanomaterial with a uniform slit-like microporous structure and high surface area (up to 1500 m²/g). Graphene and its derivatives (e.g., graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (RGO)) are considered promising environmentally benign adsorbents and catalyst supports. Moreover, unique electroconductivity and synergy to metals and semiconductors allows utilizing this material as an active support in photocatalysis [5]. This work aims to prepare the Ag-CeO₂/GO

system and study the synergetic effect of the active components on catalytic activity in the 4-nitrophenol (4-NP) reduction into 4-aminophenol (4-AP) at room temperature and ambient pressure.

Research methods. Graphene oxide (GO) was prepared by the modified Hummers' method [6] from graphite powder. Silver- and/or ceria-containing catalysts (Ag/GO, CeO₂/GO, Ag-CeO₂/GO) were synthesized by the GO deposition-precipitation technique using AgNO₃ and/or Ce(NO₃)₃·6H₂O aqueous solutions as the precursors. The nominal loadings of silver and ceria in the catalysts were 5 and 10 wt.%, respectively. The synthesized samples were characterized by a set of physical-chemical methods: powder X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), UV-vis spectrometry, Raman spectroscopy. Catalytic activity of the samples was tested in 4-NP reduction into 4-AP by sodium borohydride (NaBH₄) as a reducing agent at room temperature and atmospheric pressure in water medium.

Results. According to the TGA results, in the oxidizing medium the synthesized support decomposes through two characteristic steps at 200 °C (decarboxylation) and 600 °C (combustion) indicating the graphene oxide structure. The combustion temperature region is shifted towards lower temperatures for Ag/GO, CeO₂/GO, and Ag-CeO₂/GO samples since the active components catalyze the support combustion. The XRD data also indicate the GO formation by the diffraction peak at $2\theta \approx 11^\circ$ that is attributed to (002) plane of the hexagonal GO lattice. Unlike the pristine support, the Ag- and/or CeO₂-containing catalysts show absence of this peak due to the layered GO structure wedging and distortion by silver and ceria particles. The average size of Ag and CeO₂ nanoparticles is 30.5 and 5.6 nm, respectively. Smaller ceria particles size is due to stronger electrostatic adsorption of the ceria precursor on GO.

The catalytic experiments of 4-NP reduction by NaBH₄ were carried out at room temperature and ambient pressure in aqueous phase. The reaction was monitored by recording the light absorption spectra of the reaction solution in the UV-vis wavelength range (Fig. 1a). Kinetic data (Fig. 1b) were obtained by measuring the optical density of the solution at 400 nm (absorption maximum of 4-nitrophenolate ion). The reaction does not proceed without the catalyst [4]. The pristine support (GO) and the CeO₂/GO sample show rather low activity in the process, while Ag-containing samples (Ag/GO and Ag-CeO₂/GO) are active, with the latter showing superior activity. This indicates an important role of the Ag metallic particles in the reduction reaction. Rate constants were calculated within pseudo-first order reaction model ($w = -k_{app} * C(4-NP)$) because of an excess of NaBH₄ and amounted to $k_{app} = 0.005 \text{ s}^{-1}$ and $k_{app} = 0.058 \text{ s}^{-1}$, respectively. Thus, the joint loading of the active components into the GO structure enhances the catalytic activity.

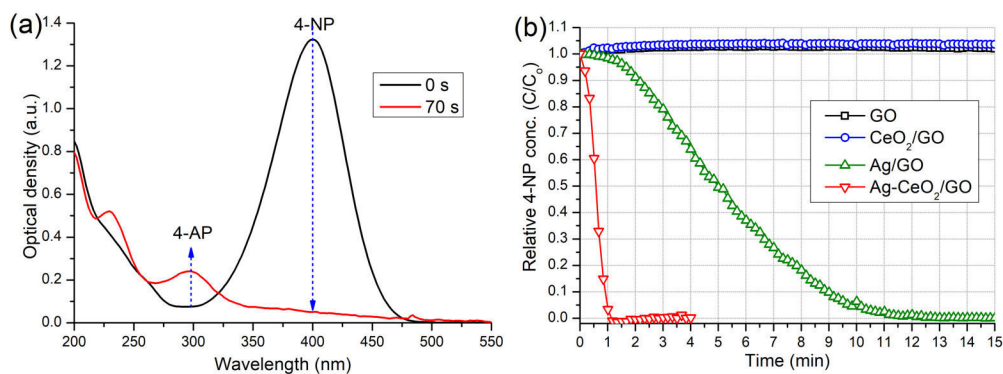


Fig. 1. Absorption spectra of 4-NP reduction over the Ag-CeO₂/GO catalyst (a) and kinetic curves of 4-NP reduction with the catalysts and the support (b)

Conclusion. To conclude, graphene oxide and Ag and/or CeO₂ containing catalysts on the basis thereof have been synthesized and characterized with a set of physical-chemical methods. The key role in stabilization of the dispersed Ag and CeO₂ particles with the developed active surface was attributed to the strong electrostatic precursors' adsorption on GO and confined microporous structure of GO serving as a nanoreactor. Joint loading of the active components resulted in the synergistic effect that enhanced the catalytic activity. In addition, photosensitivity of Ag and CeO₂ and electroconductivity of GO support allowed utilizing these systems as active photocatalysts [7]. Therefore, the employed synthetic techniques allowed modifying the properties of silver species to obtain the Ag-CeO₂/GO catalyst that was an efficient system for catalytic processes, especially for the reduction of NCs at room temperature and ambient pressure in water medium.

This work was supported by the Grant of President of Russian Federation (grant No. МК-460.2021.1.3).

REFERENCES

1. Wen, C., Yin, A., & Dai, W.-L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 160-161. – P. 730–741.
2. Liao G., Gong Y., Zhong L., Fang J., Zhang L., Xu Z., Gao H., Fang B. Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for NaBH₄-assisted nitrophenol reduction // *Nano Research*. – 2019. Vol. 12(10). – P. 2407–2436.
3. Grabchenko M.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., La Parola V., Liotta L. F., Vodyankina, O.V. The role of metal–support interaction in Ag/CeO₂ catalysts for CO and soot oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. –Vol. 260. – P. 118148.
4. Taratayko, A., Larichev, Yu., Zaikovskii, V., Mikheeva, N., & Mamontov, G. (2020). Ag–CeO₂/SBA-15 composite prepared from Pluronic P123@SBA-15 hybrid as catalyst for room-temperature reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Today*, Article In Press.
5. Prasad C., Liu Q., Tang H., Yuvaraja G., Long J., Rammohan A., Zyryanov G. V. An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 297. – P. 111826.
6. Hummers W.S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // *Journal of the American Chemical Society*. – Vol. 80. – P. 1339.
7. Mardani C., Rizal M. Y., Saleh R., Taufik A., Yin S. Synthesis and characterization of Ag/CeO₂/graphene nanocomposites as catalysts for water-pollution treatment // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 530. – P. 147297.

УДК 621.387.143: 621.039.54

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ
ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ИМИТИРУЮЩИХ УРАН-ТОРИЕВОЕ ДИСПЕРСИОННОЕ
ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО**

А.Е. Тихонов, А.Г. Каренгин, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

**PLASMACHEMICAL SYNTHESIS AND STUDY OF NANOSIZED COMPLEX OXIDE
COMPOSITIONS IMITATING URANIUM-THORIUM DISPERSION NUCLEAR FUEL**

A.E. Tikhonov, A.G. Karengin, I.Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: associate professor, PhD, A.G. Karengin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: karengin@tpu.ru

***Abstract.** This paper presents the results of experimental studies of the process of plasmachemical synthesis of fuel oxide compositions for uranium-thorium dispersion nuclear fuel. The precursors were modeling water-organic nitrate solutions having a lower calorific value of at least 8.4 MJ/kg and including an organic component (acetone) and mixed water nitrate solutions of a matrix metal (magnesium), as well as neodymium, and cerium, having similar physicochemical properties with fissile metals (uranium and thorium). There were determined the compositions and modes of processing modeling solutions that provide plasmachemical synthesis of nanosized complex oxide compositions in the air-plasma.*

Введение. Применяемое в реакторах на тепловых нейтронах керамическое ядерное топливо (ЯТ) из диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, имеет низкую теплопроводность, высокую хрупкость и склонность к растрескиванию, короткий цикл использования и ограниченный ресурс изотопа уран-235.

При использовании изотопа торий-232 отпадает необходимость в дорогостоящем изотопном обогащении, а цикл использования такого ЯТ может быть доведен до 10-15 лет [1, 2]. При этом прогнозных запасов тория в земной коре в 3-5 раз больше, чем урана, а использование ЯТ на основе урана и тория даст возможность создания сверхмалых (до 10 МВт) и малых (до 100 МВт) энергетических ядерных установок для использования в удаленных и труднодоступных регионах, на рудниках и карьерах. Однако у такого ЯТ остается существенный недостаток – низкая теплопроводность.

Одним из перспективных направлений дальнейшего развития ядерной энергетики в России является создание дисперсионного ЯТ в виде сложных оксидных композиций (СОК), включающих оксиды делящихся металлов (уран, торий), равномерно распределенных в оксидной матрице с высокой теплопроводностью и низким поперечным сечением поглощения нейтронов [3].

Общими недостатками применяемых технологий получения СОК, включающих раздельное получение и механическое смешение оксидов делящихся металлов и матрицы, являются:

многостадийность, неравномерное распределение фаз, необходимость использования большого количества химических реагентов, высокие энерго- и трудозатраты [3].

Перспективным является применение плазмы для плазмохимического синтеза СОК из диспергированных водных нитратных растворов (ВНР), которое обеспечивает: одностадийность, высокую скорость; возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение фаз [4]. Однако плазменная переработка только растворов ВНР требует значительных энергозатрат (до 4 МВт·ч/т) и не позволяет получать в одну стадию СОК требуемого фазового состава без дополнительного водородного восстановления.

К преимуществам плазмохимического синтеза таких СОК из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), включающих растворы ВНР, органический компонент (спирты, кетоны) и имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг, следует отнести: одностадийность, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, гомогенное распределение и требуемый состав фаз, низкие энергозатраты [5].

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза СОК « $\text{UO}_2\text{-ThO}_2\text{-MgO}$ » в воздушно-плазменном потоке проводились на плазменном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» (рабочая частота 13,56 МГц, колебательная мощность 60 кВт) на растворах ВОНР, включающих органический компонент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы металла матрицы (магний), а также неодим (вместо урана) и церий (вместо тория), имеющих близкие физико-химические свойства с делящимися металлами.

В результате проведенных исследований были определены следующие оптимальные режимы совместной работы высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01, высокочастотного факельного плазмотрона (ВЧФ-плазмотрона) и плазмохимического реактора в составе плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01»: генератор ВЧГ8-60/13-01 ($U_a=5,6$ кВ, $I_a=3,5$ А, $I_c=1,2$ А); ВЧФ-плазмотрон ($P_{\text{ср}}=15,0$ кВт); плазмохимический реактор ($S_{\text{имп}}=1320$ см², $Q_{\text{возд}}=0,95$ кг/с).

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез СОК при температуре $T_p=(1100\pm 50)^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора полученные СОК поступали в узел «мокрой» очистки (УМО), где происходило их резкое охлаждение («закалка») с получением водных суспензий, которые отстаивали, полученные осадки отделяли, фильтровали и прокачивали в течение 30 минут при температуре 150 °С.

Анализ СОК. Для исследования свойств полученных СОК проводились лазерная дифракция водных суспензий СОК, сканирующая электронная микроскопия, БЭТ-анализ и рентгенофазовый анализ полученных порошков СОК.

Показано, что увеличение массовой доли матрицы (MgO) в составе СОК «оксид неодима-оксид церия-оксид магния» от 5 % до 30 % в составе СОК, полученных при частоте вращения ротора диспергатора $f_d = 35$ Гц, расходе оборотной воды на «закалку» СОК $Q_{\text{ов}} = 2,8$ кг/с, $\alpha = \text{оксид неодима}/(\text{оксид неодима} + \text{оксид церия}) = 0,1$, приводит к увеличению размера частиц СОК в водной

суспензии (D_{50}) после УМО с 10,2 мкм до 14,7 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК ($S_{уд}$) увеличивается с 12,5 м²/г до 13,1 м²/г, а размер кристаллитов в них ($D_{кр}$) снижается с 78 нм до 76 нм.

При повышении частоты f_d с 35 Гц до 50 Гц увеличение массовой доли MgO от 10 % до 30 % в составе СОК (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,5$), приводит к снижению размера частиц СОК в водной суспензии с 9,8 мкм до 9,3 мкм. При этом удельная поверхность порошков СОК увеличивается с 13,1 м²/г до 16,4 м²/г, а размер кристаллитов в них снижается с 68 нм до 65 нм.

Увеличение массовой доли MgO от 10,0 % до 30,0 % в составе СОК (при $f_d = 50$ Гц, $Q_{ов} = 2,8$ кг/с, $\alpha = 0,7$), также приводит к снижению размера образующихся частиц в водной суспензии после УМО с 9,3 мкм до 8,1 мкм. При этом удельная поверхность полученных порошков СОК увеличивается с 13,9 м²/г до 16,8 м²/г, а размер кристаллитов в составе СОК уменьшается с 69 нм до 58 нм.

Таким образом, определены составы растворов ВОНР и режимы их плазменной переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных сложных оксидных композиций «оксид неодима-оксид церия-оксид магния», имитирующих уран-ториевое дисперсионное ядерное топливо.

Заключение. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных сложных оксидных композиций для уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойко В.И., Власов В.А., Жерин И.И. и др. Торий в ядерном топливном цикле. – М. Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. – 360 с.
2. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Торий в ядерной энергетике. – М.: Техносфера, 2014. – 288 с.
3. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
4. Туманов Ю.Н. Плазменные и высокочастотные процессы получения и обработки материалов в ядерном топливном цикле: настоящее и будущее. – М.: Физматлит, 2003. – 759 с.
5. Novoselov I.Yu., Karengin A.G., Babaev R.G. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 1938. – P. 1–5.

УДК 543.4

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЛИСТЬЕВ И
ДРЕВЕСИНЫ ПАВЛОВНИИ**

Ю.А. Троцкий

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.С. Шимова, доцент, к.х.н. А. С. Косицына
Сибирский государственный университет науки и технологий им. ак. М.Ф. Решетнева
Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, 660037

E-mail: qishankrui@gmail.com

**PHYSICAL AND CHEMICAL STUDIES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE LEAVES
AND WOOD OF PAULOVNIA**

Yu. A. Trotsky

Scientific supervisor: docent, PhD E.D, Y. S. Shimova, docent, PhD E.D, A.S. Kositsyna
Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Russia, Krasnoyarsk, Krasnoyarsky Rabochy
Av., 31, 660037

E -mail: qishankrui@gmail.com

***Abstract.** This article presents the results of determining the chemical composition of paulownia leaves and wood using modern physicochemical methods such as chromatography, refractometry, etc. The prospects for further research are determined. Based on the results obtained and the high growth rate of paulownia, conclusions were drawn about the possibility of recommending its use as a raw material in various industries, such as pulp and paper, pharmaceutical, and animal husbandry.*

Введение. Для проведения исследований в различных областях науки необходима специальная аппаратура. Инструментальные методы основаны на измерении у различных веществ физико-химических свойств, таких как: плотность, преломление света, коэффициент пропускания и поглощения. Существует множество современных физико-химических методов разделения, выделения и идентификация химического состава сырья.

В качестве объекта исследования была выбрана Павловния, являющаяся уникальным видом быстрорастущих деревьев. Сырье из данного растения имеет большие перспективы для увеличения производства лесоматериалов и биомассы. На данный момент Павловния широко изучается и используется во многих странах [1, 2]. Одним из важных преимуществ данного растения является неприхотливость к погодным условиям, что может быть выгодно в условиях резко континентального климата Сибири.

Экспериментальная часть. Для эксперимента отбор сырья осуществлялся с образцов, выращенных в условиях, созданных на территории СибГУ им. М.Ф. Решетнева. Собранная древесина и листья отбирались путем квартования и перемешивались. Для исследования химического состава проводили последовательную экстракцию листьев и древесины Павловнии, в сухом и измельченном виде, концентраты Павловнии, полученные, экстрагированием в следующем порядке: гексаном, спиртом, водно-спиртовой смесью, водой проводились по методикам, принятым при исследовании растительного сырья [3].

Химический состав полученных экстрактов определяли по методикам, принятым в химии растительного сырья [3], а также с использованием физико-химических методов. Для определения содержания функциональных групп в полученных экстрактах были также исследованы водно-спиртовые экстракты листьев и древесины, обработанные гидроксидом натрия и соляной кислотой. Полученные экстракты анализировали на спектрофотометре фирмы Helios Omega (Thermo Scientific) [4], состоящие из оптико-механического и электрического узлов, установленных в общем корпусе. Для разложения излучения в спектр в приборах используется монохроматор с дифракционной решеткой. Прибор оснащен ЖК дисплеем, на которые выводятся рабочая длина волны и результат измерения коэффициента пропускания и поглощения. Программное обеспечение использовали VISIONlite Scan. Спектральный диапазон модели Helios Omega от 190 до 1100 нм. Диапазон измерений спектральных коэффициентов направленного пропускания и поглощения от 0 до 100 %.

Результаты. Определение содержания экстрактивных веществ в фильтрате представлены в таблице 1.

Таблица 1

Определение содержания экстрактивных веществ в фильтрате

Вид сырья	Содержание, %			
	Гексановый экстракт	Спиртовой экстракт	Водно-спиртовой экстракт	Водный экстракт
Листья	10,67	19,03	19,15	12,86
Древесина	3,92	8,41	2	3,88

Как видно из представленных данных, в образцах листьях во всех полученных экстрактах содержится значительно больше экстрактивных веществ по сравнению с образцами древесины. При определении спектра поглощения для каждого раствора, была определена последовательность появления интенсивного пика для всех образцов. Исследование химического состава полученных экстрактов позволило идентифицировать в составе гексановых экстрактов наличие восков, каротиноидов, хлорофиллов (рис.1). В гексановом растворе листьев были выявлены пики в положении 2,832 А при 208 нм, 0,953 А при 413 нм, 0,717 А при 446 нм и 0,549 А при 472 нм. Для древесины выявлен интенсивный пик в положении 1,678 А при 203 нм. В составе спиртовых и водно-спиртовых экстрактов были обнаружены полифенольные соединения, сахара, аминокислоты, белки. Для спиртового экстракта листьев интенсивность пика увеличилась до 3,319 А при 359 нм, для гексанового экстракта листьев степень поглощения достигал до 2,832 А при 208 нм. При исследовании спиртового и гексанового экстракта древесины Павловнии, получали следующие значения соответственно 1,678 А при 203 нм, и 3,271 А при 355 нм.

При исследовании растворов с гидроксидом натрия и соляной кислоты на спектрофотометре были получены графики, изображенные на рис. 2. На котором видны интенсивные пики, достигающие до значения 0,360 при диапазоне длины волны от 190 до 220 нм. Выполнить отнесение электронных переходов для указанных пиков на данном этапе исследования затруднительно, поскольку каждая полоса в УЭФ-спектре по-видимому, представляет собой составную полосу.

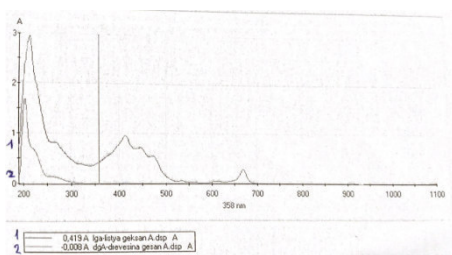


Рис. 1 Спектр поглощения для гексанового раствора листьев и древесины

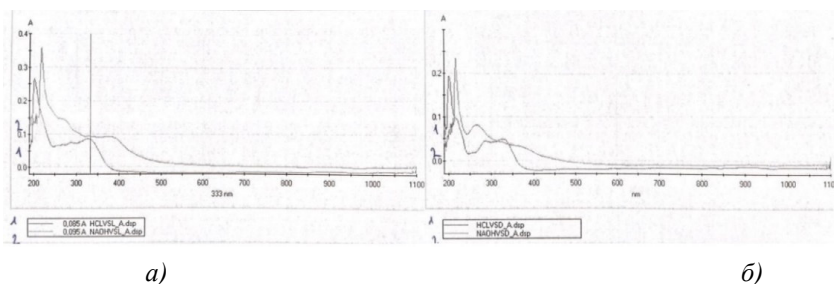


Рис. 2. Спектр поглощения для водно-спиртового раствора а) листья, б) древесина

Заключение. По результатам проведенных исследований можно отметить, что растение обладает достаточно разнообразным набором химических соединений и отличается высоким содержанием биологически активных веществ. Полученные данные согласуются с результатами исследований, проведенных ранее [6] и свидетельствуют о перспективности дальнейшего изучения Павловнии, как возможного перспективного сырья для фармацевтической, кормовой и пищевой промышленности с использованием таких физико-химических методов как рефрактометрия, масс-спектрометрия, хроматографические методы исследования.

Исследование выполнено при поддержке Красноярского краевого фонда науки в рамках участия в XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тыщенко Е.Л. Павловния Войлочная как биоиндикатор степени загрязненности почв // Плодоводство и виноградарство Юга России. – 2014. – №29(05). – С. 1-10.
2. Osmanovic Z. Huseinovic S. Bektic S. Elongata Sy Hu In Function of improving the quality of the environment // Periodicals of Engineering and Natural Sciences. – 2017. – №. 2. – P. 117-123.
3. Ушанова В.М., Лебедева О.И., Девятловская А.Н. Основы научных исследований. Исследование химического состава растительного сырья. – Красноярск: СибГТУ, 2004. – 360 с.
4. Техническая документация фирмы “Thermo Fished Scientific” / Под руководством ГЦИ СИ ФГУП “ВНИИМ им.Д.И.Менделеева” Л.А.Конопелько. – М.: “Intertech Trading Corporation”, США, 2009. – 3 с.
5. Г 34.15.051 РЭ. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М. Руководство по эксплуатации. – Казань: – 16 с.
6. Gloria Irma Ayala-Astorga, Lilia Alcaraz-Meléndez, Salinity effects on protein content, lipid peroxidation, pigments, and proline in Paulownia imperialis (Siebold and Zuccarini) and Paulownia fortunei (Seemann and Hemsley) grown in vitro // Electronic Journal of Biotechnology. – 2010. – Vol. 13, № 5. – P. 218-233.

УДК: 543.544.122

**РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ХРОМАТОГРАФИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С
ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ π -СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИ
ЗНАЧИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ОТ УКАЧИВАНИЯ**

Е.В. Упыренко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Д.А. Кургачев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com

**DEVELOPMENT OF A HYDROPHILIC INTERACTIONS CHROMATOGRAPHY MODE WITH
ADDITIONAL π -SELECTIVITY**

E.V. Upyrenko

Scientific Supervisor: Docent, Ph.D. of Chemical Sciences, D.A. Kurgachev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: eugeniy.upyrenko@gmail.com

***Abstract.** In the present study, we investigated the possibility of using controlled transfer-charge interactions in the hydrophilic chromatography mode to create a novel chromatography mode for the selective determination of polar hydrophilic compounds containing an aromatic system. The work was carried out in isocratic mode on a liquid chromatograph, with a UV / Vis detector, on a PFP column, using an aprotic polar solvent without aromatic properties (tetrahydrofuran). Toxicologically significant drugs for treatment of motion sickness, the pharmacologically active substances of which are hydrophilic polar compounds containing an aromatic system, were used as model objects of research. The effect of the content of an aprotic polar solvent as an organic component of the mobile phase, the addition of an organic solvent capable of transfer-charge interactions (acetonitrile), and the concentration of a buffer salt on the selectivity and retention of the studied model objects was studied.*

Введение. Наиболее эффективные антигистаминные препараты, бензодиазепины, антидопаминергические препараты, а также некоторые другие лекарственные препараты, применяющиеся для лечения укачивания обладают седативным эффектом [1], могут давать парадоксальную и двунаправленную реакцию [2] и имеют важное токсикологическое значение [1, 3]. Принципиально общим для данных веществ, а также для подавляющего большинства токсикологически значимых и сильнодействующих веществ является наличие в их структуре ароматического фрагмента и полярных функциональных групп. На данный момент не существует универсального метода ВЭЖХ для определения токсикологически значимых веществ и лекарственных средств в биологических образцах, которое осложняется многокомпонентным сложным составом матрицы биологического образца. Перспективным представляется использование гидрофильного режима ВЭЖХ (HILIC) с сочетанием стационарной фазы, способной к переносно-зарядовым взаимодействиям (пентафторфенильной). Данная стационарная фаза благодаря наличию ароматических селекторов способна (1) участвовать в переносно-зарядовых взаимодействиях, обеспечивая уникальную селективность благодаря комбинации переносно-зарядовых и

других типов взаимодействий [4], не теряя при этом (2) способности образовывать водонасыщенный слой и работать в HILIC режиме [5]. Однако, популярный в гидрофильной и НФХ в качестве органической составляющей подвижной фазы ацетонитрил (АЦН) [6] способен участвовать в переносно-зарядовых взаимодействиях, препятствуя селективным переносно-зарядовым взаимодействиям между растворенными веществами и селекторами стационарной фазы [7].

Актуальность. Хотя в ряде работ описывается использование метанола и других протонных полярных растворителей в ОФХ [8], протонные растворители не подходят для гидрофильного режима [9]. Использование апротонных полярных растворителей, таких как тетрагидрофуран и диоксан, которые, согласно критериям ароматичности, не способны к переносно-зарядовым взаимодействиям, ранее не исследовалось при работе на пентафторфенильной стационарной фазе в гидрофильном режиме ВЭЖХ.

Цель исследования. Целью работы являлось исследование возможности хроматографического селективного определения лекарственных средств от укачивания, действующие вещества которых гидрофильные полярные соединения, содержащие ароматическую систему, методом гидрофильной хроматографии с применением переносно-зарядовых взаимодействий для создания нового режима хроматографии.

Экспериментальная часть. Работа проводилась в изократическом режиме на жидкостном хроматографе Shimadzu LC 20 Prominence, с UV/Vis детектором Shimadzu 1020 с фиксированной длиной волны, на колонке Luna Phenomenex PFP (2) 3 μ m, 4.6 x 100mm, с ручным инжектированием пробы. В качестве буферной соли использовался однозамещенный фосфат аммония

Результаты. В ходе проделанной работы получены следующие результаты:

– Ацетонитрил в качестве органической составляющей ПФ препятствует переносно-зарядовым взаимодействиям, так как является π - π кислотой и таким образом связывает ароматические растворенные вещества и конкурирует за ароматические селекторы PFP-фазы;

– Использование апротонного полярного растворителя, такого как тетрагидрофуран в качестве органической составляющей ПФ позволяет реализовать переносно-зарядовые взаимодействия, улучшающие селективность определения для ароматических соединений при работе на пентафторфенильной стационарной фазе;

– Внесение добавки ацетонитрила в малых количествах в ПФ, содержащую в качестве органической составляющей тетрагидрофуран позволяет контролировать вклад переноса заряда и таким образом селективно изменять удерживание ароматических соединений;

– Увеличение концентрации буферной соли увеличивает эффективность и уменьшает удерживание ароматических соединений за счет увеличения толщины водонасыщенного слоя и усиления экранирования переносно-зарядовых взаимодействий с пентафторфенильным-кольцом стационарной фазы;

– В разработанном режиме возможны регулируемые переносно-зарядовые взаимодействия, улучшающие селективность определения для ароматических соединений при работе на стационарной фазе, содержащей ароматические селекторы с применением апротонного полярного растворителя, не обладающего ароматическими свойствами.

Заключение. Разработан смешанный режим гидрофильной жидкостной хроматографии с дополнительной π -селективностью для анализа полярных гидрофильных соединений, содержащих в своем

составе π -сопряженную систему. Разработана методика хроматографического определения токсикологически значимых веществ и лекарственных средств от укачивания с помощью разработанного режима.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроговоз С.М., Лукьянчук В.Д., Шейман Б.С., Кононенко А.В. Токсические эффекты блокаторов H_1 -гистаминовых рецепторов и механизмы их формирования // Современные проблемы токсикологии. – 2012. – № 3/4. – С. 44-48.
2. Smith, S. Hauben M., Aronson J.K. Paradoxical and Bidirectional Drug Effects // Drug Safety. – 2012. – V 35., N 3. – С. 173-189.
3. Шайдукова Л.К. Классическая наркология. – Казань: Институт истории им. Ш. Марджани АН РТ, 2008. – С. 50. – 260 с.
4. Explore Luna PFP(2): Discover selectivity [Электронный ресурс] // Torrance, USA: Phenomenex. – 2016. – Режим доступа: http://phx.phenomenex.com/lib/5732_1.pdf
5. Jandera P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: A review // Analytica Chimica Acta. – 2011. – V 692. – P. 1-25.
6. Hemström P., Irgum K. Hydrophilic interaction chromatography // Journal of Separation Science. – 2006. – V 29. – P. 1784–1821.
7. Yamamoto F., Rokushika S. Retention properties of the fluorinated bonded phase on liquid chromatography of aromatic hydrocarbons // Journal of Chromatography A. – 2000. – V 898. – P. 141–151.
8. Yang M., Fazio S., Munch D. et al. Impact of methanol and acetonitrile on separations based on π - π interactions with a reversed-phase phenyl column // Journal of Chromatography A. – 2005. – V 1097. – P. 124–129.
9. Melnikov S.M., Holtzel A., Seidel-Morgenstern A. et al. Evaluation of aqueous and nonaqueous binary solvent mixtures as mobile phase alternatives to Water-Acetonitrile mixtures for hydrophilic interaction liquid chromatography by molecular dynamics simulations // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V 119. – P. 512–523.

УДК 541.183

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Д.Э. Усатова, Ю.М. Водова

Научный руководитель: доцент, к. х. н. Н.А. Гавриленко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: usatova-dar@mail.ru

ACID-BASE PROPERTIES OF THE POLYMETHACRYLATE MATRIX

D.E. Usatova, J.M. Vodova

Scientific Supervisor: docent, PhD E.D, N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: usatova-dar@mail.ru

Abstract. *In the present study, we performed the research of the acid-base properties of the polymethacrylate matrix. The acid-base properties of matrix surface were studied by using the kinetic method, the adsorption interaction method, the Gammet indicator method and the electron spectroscopy method. It was shown that the polymethacrylate matrix has the base properties due to the carbonyl groups having in its composition.*

Введение. Кислотно-основные свойства поверхности твердого вещества отражают реакционную способность вещества в донорно-акцепторных взаимодействиях. Знание о кислотно-основных свойствах дает возможность определять направление и эффективность процессов, протекающих при участии твердых тел. Поэтому особой важностью обладает исследование распределения активных центров по кислотно-основному типу и силе, которое проводится для обнаружения рабочей группы центров, гарантирующих протекание того или иного процесса.

Объектом исследования служила полиметакрилатная матрица (ПММА) на основании ее использования как аналитической среды для твердофазных аналитических методов благодаря своим кислотно-основным свойствам, оптической прозрачности в видимой области и химической стойкости.

Цель работы заключается в исследовании кислотно-основных свойств ПММА матрицы для установления типа и силы кислотно-основных центров на ее поверхности.

Экспериментальная часть. Полиметакрилатная матрица была получена радикальной блочной полимеризацией с использованием метилметакрилата с добавлением полиэтиленгликоля. Для изучения кислотно-основных свойств поверхности ПММА матрицы были использованы кинетический и индикаторный методы, методы адсорбционного взаимодействия и электронной спектроскопии.

Кинетический метод. Вносили навеску полимерной матрицы $m=0,3$ г в потенциометрическую ячейку с 30 мл бидистиллированной воды и фиксировали значения pH во времени в течение двух часов до наступления адсорбционно-десорбционного равновесия ($pH_{\text{итт}}$). Кинетическая кривая изменения pH водной суспензии матрицы показана на Рис. 1.

Метод адсорбционного взаимодействия с матрицей. Вносили навески полиметакрилатной матрицы $m=0,2$ г в пробирки с 15 мл 0,1 М раствора KCl, в которых значения pH находились в интервале

от 2 до 10. Проводили перемешивание суспензий в течение двух часов для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. По истечении времени измеряли величину кислотности растворов и определяли разность значений pH до и после адсорбционного взаимодействия. $pH_{\text{итг}}$ находили по регрессионному уравнению зависимости ΔpH от $pH_{\text{исх}}$, представленной на Рис. 2.

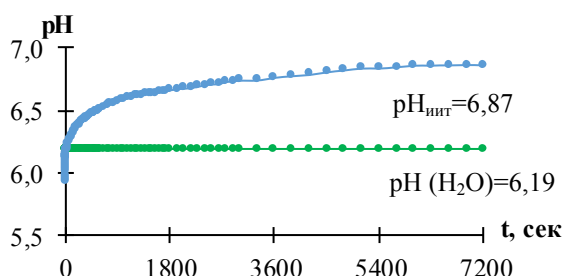


Рис. 1. Кинетическая кривая изменения pH водной суспензии ПММА матрицы

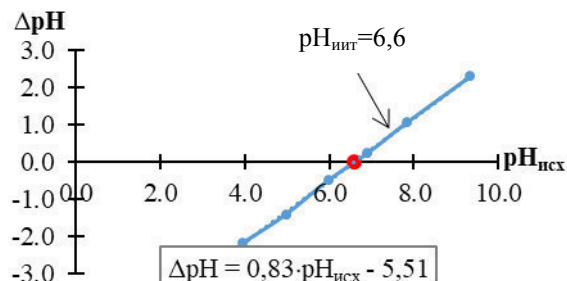


Рис. 2. Зависимость ΔpH от $pH_{\text{исх}}$

Индикаторный метод Гаммета. Готовили рабочий раствор индикатора с $C_{\text{ind}}=3 \cdot 10^{-5}$ М из исходного раствора для приготовления серии растворов. Готовили три серии растворов: до контакта с образцом (10 мл рабочего раствора индикатора и 15 мл дистиллированной воды), после контакта (10 мл рабочего раствора индикатора, 15 мл дистиллированной воды и 0,1 г матрицы) и холостой опыт (15 мл дистиллированной воды и 0,1 г матрицы). Равновесие достигали двухчасовым перемешиванием растворов после контакта и холостого опыта. После сорбции растворы декантировали, а в декантант холостого опыта добавляли 10 мл рабочего раствора индикатора и доводили водой до 25 мл. Измеряли оптическую плотность всех растворов на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Концентрацию активных центров q данной силы рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{C_{\text{ind}} \cdot V_{\text{ind}}}{D_0} \cdot \left[\frac{|D_0 - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{a_2} \right]$$

Функцию кислотности определяли из кривой распределения кислотно-основных центров (Рис. 3):

$$H_{\text{ср}} = \frac{\sum (pK_a \cdot q)}{\sum q}$$

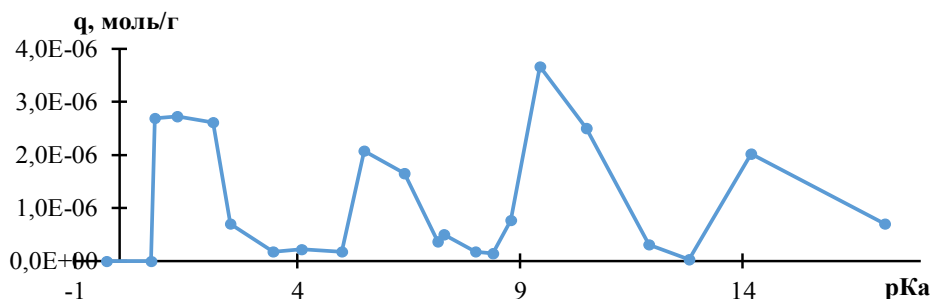


Рис. 3. Кривая распределения кислотно-основных центров поверхности полиметакрилатной матрицы

Метод электронной спектроскопии. Вносили по одной пластинке полиметакрилатной матрицы в пробирки с растворами индикатора объемом 5 мл различной концентрации, а затем двухчасовым

перемешиванием достигали динамического равновесия в системе. Важным условием было наличие протонированной и депротонированной форм индикатора в рабочем растворе. После сорбции измеряли оптическую плотность матриц с иммобилизованным индикатором и оценивали присутствие кислотной и основной форм индикатора в полиметакрилатной матрице.

Результаты. Кинетическая кривая (Рис. 1) показывает изменение pH водной суспензии полиметакрилатной матрицы во времени и устанавливает значение изоионной точки $pH_{\text{итт}}=(6,87 \pm 0,05)$, отражающей общую кислотность поверхности ПММА. Также методом адсорбционного взаимодействия была определена изоионная точка $pH_{\text{итт}}=(6,6 \pm 0,1)$, значение которой соответствует результату, полученному по кинетическому методу.

По индикаторному методу Гаммета была рассчитана функция кислотности $H_0=6,55$. Выбранные индикаторы позволили исследовать концентрацию кислотных (в интервале pH от 0 до 7) и основных (в интервале pH от 7 до 14) центров Бренстеда. Отмечено, что на поверхности полиметакрилатной матрицы, содержащей полиэтиленгликоль, находятся оба типа центров (Рис. 3), в качестве которых выступают метильная и гидроксильная группы как кислоты Бренстеда и метокси-группа как основание Бренстеда.

Методом электронной спектроскопии было показано, что ПММА извлекает индикаторы преимущественно в кислотной форме (Рис. 4), что свидетельствует об основных свойствах матрицы, отражающих донорную активность ПММА, обусловленную наличием неподеленной пары электронов в карбонильной группировке.

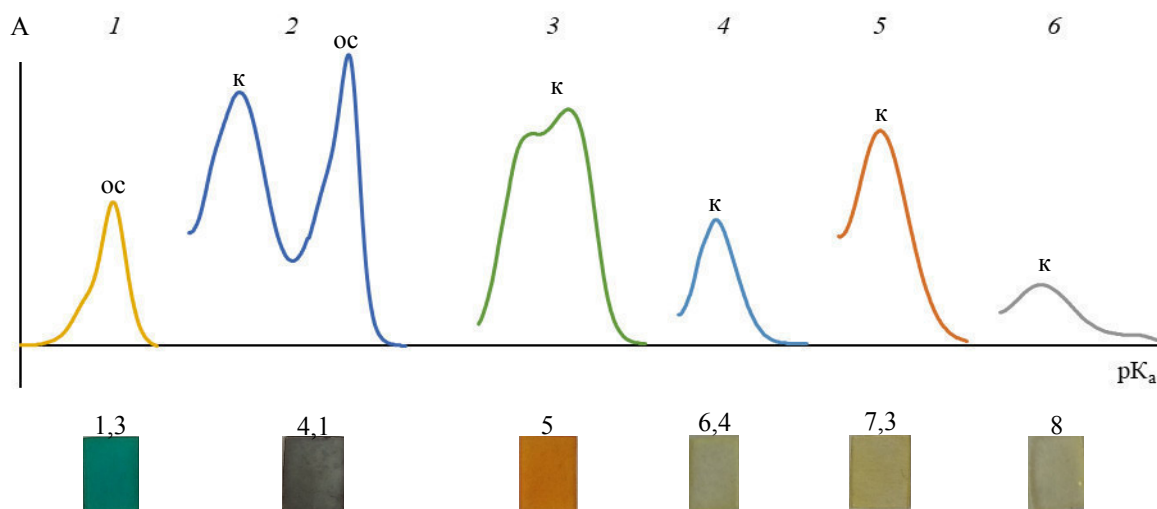


Рис. 4. Спектры поглощения адсорбированных индикаторов с разными значениями pK_a : 1 - бриллиантовый зеленый, 2 - бромфеноловый синий, 3 - метиловый красный, 4 - бромкрезоловый пурпурный, 5 - бромтимоловый синий, 6 - феноловый красный

Заключение. В результате проведенных исследований были изучены кислотно-основные свойства ПММА. Показано, что ПММА обладает преимущественно основными свойствами за счет наличия неподеленной пары электронов в карбонильной группировке, обуславливающих донорную активность ПММА, способной сорбировать вещества с акцепторными свойствами.

УДК 544.47

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО TiO₂, ПОЛУЧЕННОГО
МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОДЕ**Ж.П. Федорович, Е.Д. Фахрутдинова

Научный руководитель: к.х.н. Е.Д. Фахрутдинова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zhanna.fedorovich.99@gmail.com

**PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NANOSIZED TiO₂ OBTAINED VIA PULSE LASER
ABLATION IN WATER**Z.P. Fedorovich, E.D. Fakhrutdinova

Scientific Supervisor: PhD E.D. Fakhrutdinova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zhanna.fedorovich.99@gmail.com

Abstract. *In this work, we prepare nanosized TiO₂ via pulsed laser ablation in water with using post radiation stage (Nd:YAG laser wavelength of 1064 nm, frequency of 20 Hz, pulse duration of 7 ns). Studied the photocatalytic properties using Rhodamine B as the contaminant. The most active sample is TiO₂hv_400, due to its anatase crystal structure, relatively high specific surface area and absorption in the visible range.*

Введение. В настоящее время для очистки воды и воздуха активно применяются фотокаталитические методы. Наиболее распространенными загрязняющими веществами являются нефтепродукты, взвешенные твердые частицы, масла и жиры, фенолы, бензол и другие органические соединения, в том числе органические красители [1]. Органические красители разнообразны по структуре и химическому строению, большинство молекул красителей нелегко поддаются биологическому разложению и обладают высокой химической стабильностью. Таким, например, является класс ксантеновых красителей, к которому относится Родамин Б, который часто используется в качестве модельного химического соединения для исследования активности фотокатализаторов [2]. В качестве фотокатализатора часто применяется диоксид титана, обладающий высокой фотоустойчивостью, фотоактивностью, экологической безопасностью. В последнее время внимание исследователей привлекает темный диоксид титана [3]. Одним из способов его получения является метод импульсной лазерной абляции в воде, который позволяет получить вещество в высокодефектном и высокодисперсном состоянии [4], что способствует улучшению его поглощения в видимой области.

Ранее мы исследовали влияние дополнительного лазерного облучения на структуру и свойства TiO₂ и выяснили, что дополнительное лазерное облучение приводит к уменьшению размера частиц, увеличению площади удельной поверхности и изменению оптических свойств, что должно повлиять на его фотокаталитическую активность [5]. Поэтому в данной работе исследуются фотокаталитические свойства TiO₂ (подвергнутого лазерной постобработке) на примере фоторазложения Родамина Б.

Экспериментальная часть. Для получения наночастиц диоксида титана использовался Nd:YAG лазер (LOTIS ТП, модель LS2131M-20) с длиной волны – 1064 нм, энергией импульса до 180 мДж, длительность и частота следования импульсов соответственно составляли 7 нс и 20 Гц. В качестве мишени использовалась пластинка металлического Ti (99,9 % чистоты). После часа проведения абляции раствор подвергался дополнительному облучению при тех же условиях в течение 1 часа, но без участия мишени. Образец подвергался термической обработке в муфельной печи при температурах 250-800° С для дальнейших исследований. Введем условные обозначения TiO_2hv для начального образца, TiO_2hv_x для отожженных образцов, где x – значение температуры.

Результаты. Характеризация образцов приведена в Таблице 1. По данным, образцы TiO_2hv и TiO_2hv_{250} являются рентгеноаморфными, однако для образца TiO_2hv_{250} начинают проявляться зачатки кристаллической структуры анатаза. Образец, отожженный при 400° С, имеет регулярную структуру, состоящую преимущественно из кристаллической фазы анатаза, которая при дальнейшей термообработке начинает переходить в рутил, однако при 800° С полного перехода не происходит. Начальный образец TiO_2hv преимущественно состоит из мелкой фракции частиц 3-5 нм с небольшим количеством крупных частиц до 50 нм, при этом удельная площадь поверхности для него составляет 253 м²/г. При термообработке до 600° С частицы незначительно укрупняются, что ведет к небольшому снижению удельной площади поверхности.

Таблица 1

Характеристики образцов

Образец	Фазовый состав, %		Средний размер частиц, нм	$S_{вет}$, м ² /г	Ширина запрещенной зоны, эВ
	Анатаз	Рутил			
TiO_2hv	-	-	4	253	2,93
TiO_2hv_{250}	-	-	10	237	3,15
TiO_2hv_{400}	96	4	20	111	3,06
TiO_2hv_{600}	75	25	35	55	3,04
TiO_2hv_{800}	45	55	100	14	3,01

Полученный TiO_2hv имеет светло-серый цвет, который по мере отжига переходит в коричневый и затем в светло-желтый. Образцы TiO_2hv и TiO_2hv_{250} хорошо поглощают во всем видимом диапазоне благодаря дефектности структуры (Рис. 1а). При дальнейшей термообработке поглощение уменьшается, что связано с залечиванием дефектов.

Фотокаталитические свойства образцов исследовались на примере разложения Родамина Б под действием излучения диодов с длиной волны 375 нм в течении 8 часов, с учетом темновой стадии, процент разложения красителя рассчитывали по пику поглощения 553 нм. На Рис. 1 (б, в) представлены результаты для образцов TiO_2hv и TiO_2hv_{400} . Для образца TiO_2hv видно, что Родамин Б разлагается через стадию N-деэтилирования (отрыв этильных групп без разложения ароматических колец). Полное деэтилирование для образца TiO_2hv происходит за 3,5 часа (продукт деэтилирования Родамин 110, 495 нм), а полного разложения красителя не происходит. Образец TiO_2hv_{400} более эффективно разлагает Родамина Б, полное разложение происходит за 8 часов, при этом не происходит образования Родамина 110.

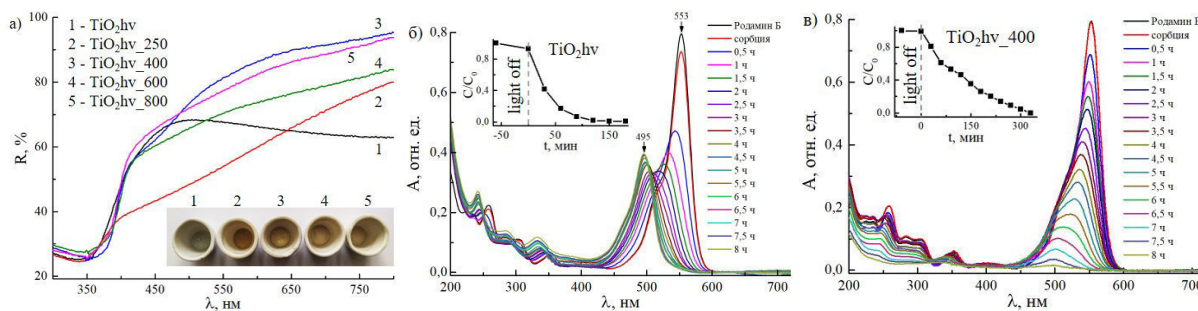


Рис. 1. а) Спектры диффузного отражения образцов; Фотразложение Родамина Б с использованием б) TiO_2hv , в) TiO_2hv_{400}

Заключение. Таким образом, образец TiO_2hv_{400} лучше проявляет себя в фотокаталитическом процессе, что мы связываем с более регулярной кристаллической структурой анатаза (образец TiO_2hv рентгеноаморфен), при этом перенос носителей заряда должен происходить более эффективно. Также данный образец имеет относительно высокую удельную площадь поверхности – $111 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеет поглощение в видимом диапазоне – рассчитанная ширина запрещенной зоны $3,06 \text{ эВ}$.

Исследование поддержано РФФ № 19-73-30026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kjellstrom T., Lodh M., McMichael T., et.al. Air and Water Pollution: Burden and Strategies for Control // Disease Control Priorities in Developing Countries. – 2006. – Ch. 43.
2. Isari A.A., Payan A., et.al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B and Real Textile Wastewater using Fe-Doped TiO_2 anchored on Reduced Graphene Oxide (Fe- TiO_2/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 462. – P. 549-564.
3. Rajaramana T.S., Parikha S.P., Gandhi V.G. Black TiO_2 : A review of its properties and conflicting trends // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 389. – P. 123918-123947.
4. Fakhrutdinova E.D., Shabalina A.V., Gerasimova M.A. et.al. Highly Defective Dark Nano Titanium Dioxide: Preparation via Pulsed Laser Ablation and Application // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 2054 (17).
5. Федорович Ж.П. Исследование влияния дополнительного лазерного облучения при синтезе наноразмерного TiO_2 методом импульсной лазерной абляции // ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК: Сборник научных трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск, 2020. - Том 2. Химия. – С. 188-190.

УДК 666.762.38.046.4-043.78

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБЖИГА ДОЛОМИТА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ
АКТИВНОГО MgO**

О.Х. Хабибуллаев

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Н.А. Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: ohh1@tpu.ru

INTENSIFICATION OF THE DOLOMITE BURNING PROCESS

O.H. Khabibullaev

Scientific Supervisor: docent, Ph.D. N.A. Mitina

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36

E-mail: ohh1@tpu.ru

***Abstract.** Active MgO is widely used in various industries, including as an anti-caking material in the technology of mineral fertilizers. The work is devoted to the study of the method of obtaining active magnesium oxide from dolomite rock by separating the temperature range of the processes of decarbonization of magnesium and calcium carbonates. The purpose of the work is to study the effect of the additive of dolomite roasting intensifier in the preparation of active magnesium oxide. Trilon B was used as such an additive. Thermal studies of dolomite and Trilon B mixtures were carried out and the phase composition of the material after calcination at 650 °C was determined, which showed the effectiveness of the additive and the presence of magnesium oxide while preserving calcite.*

Введение. Доломитом называется осадочная карбонатная горная порода, состоящая в основном из минерала доломита [1].

Группа карбонатных пород, отличающихся повышенным содержанием доломитовой составляющей, – доломитов, доломитизированных или доломитовых известняков, – объединяют иногда под общим названием – доломитовые породы. Доломиты имеют широкое применение как в необработанном исходном виде, так после предварительной термической обработки [1, 2].

После термической обработки находит применение, обожженный при 800-900 °С, каустический доломит, в составе которого в зависимости от содержания CaCO₃ и MgCO₃, CaO и MgO находится в высокоактивной форме. Для получения качественных изделий необходимо наличие или преобладание того или другого активного оксида. Так, для получения качественного магнезиального и доломитового вяжущего и изделий на их основе преимущественно содержание оксида магния с отсутствием или минимальных количеством оксида кальция [3]. Также для использования обожженного доломита в качестве противослеживающей добавки в производстве минеральных удобрений, необходимо преимущественное содержание MgO как эффективного поглотителя влаги [4]. Получение оксида магния без примеси оксида кальция из доломита возможно при строгом соблюдении температурного интервала обжига, который составляет от 30 до 70 °С, что очень сложно в производственных условиях. Поэтому возникает необходимость в разработке способов разделения температурного интервала обжига доломита,

к числу которых относится применение различных добавок, способствующих снижению температуры декарбонизации $MgCO_3$.

Целью работы является разработка эффективного способа получения из доломитов активного оксида магния. В связи с поставленной целью основными задачами является выбор добавки, модифицирующей процесс обжига доломита и установление механизма влияния этой добавки.

Выбор добавки основывается на избирательном деформирующем действии на структуру доломита.

Экспериментальная часть. В исследованиях использовали доломитовую породу якутского месторождения и комплексообразователь трилон Б в качестве добавки – интенсификатора декарбонизации магниевой составляющей доломита при обжиге. Химический состав доломитовой породы, используемый в данной работе приведен в таблице 1. Потери при прокаливании составляют 44,36 %, что говорит о карбонатной природе породы.

Таблица 1

Химический состав доломитовой породы якутского месторождения

Материал	Химический состав, мас. %							$\Delta m_{пр}$	Σ
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O			
Доломитовая порода	16,19	27,61	5,92	2,65	2,04	1,23	44,36	100,00	

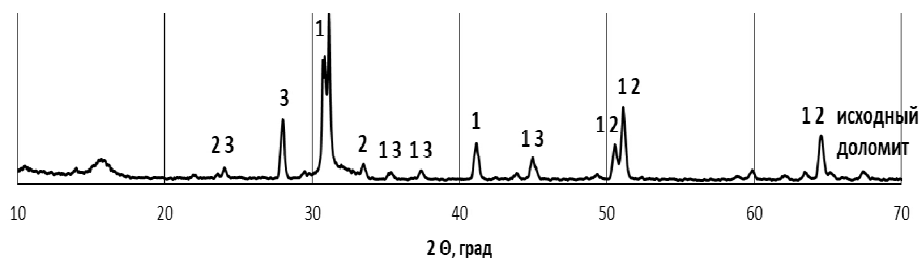


Рис. 1. Рентгенограмма исходного доломита: 1 – Доломит $CaO \cdot MgO \cdot 2CO_2$; 2 – Анкерит $Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$; 3 – Альбит $(Na, Ca)Al(Si, Al)_3O_8$; 4 – Кварц SiO_2

Трилон Б – динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты $C_{10}H_{18}N_2Na_2O_{10}$ белый порошок, хорошо растворяется в воде и щелочах, образует устойчивые комплексные соединения с большинством катионов. Молекулярная масса трилон Б – 372,23 г/моль, температура плавления 110 °С. Трилон Б имеет в структуре карбоксильные группы и 2 атома азота с неподвижной парой атомов. Ионы металлов образуют соли, замещая атомы водорода карбоксильных групп и одновременно связываясь координационно с атомами азота. Прочность комплексов характеризуется величиной константы нестойкости, которая указывает на способность комплекса к диссоциации. Чем больше значения константы нестойкости, тем менее прочен комплекс, тем больше он диссоциирует с образованием исходных катиона и аниона. Прочность комплекса Me – Трилон Б возрастает в ряду: $Mg \rightarrow Ba \rightarrow Ca \rightarrow Zn \rightarrow Al \rightarrow Cu \rightarrow Pb \rightarrow Bi$.

С целью уточнения механизма декарбонизации доломита был проведен дифференциально-термический анализ образцов доломита. Исследование процесса термического разложения доломита изучали на приборе STA 449 F3 марки «Jupiter». Исследование образцов проводилось в интервале температур от 20 до 1000 °С, со скоростью нагрева 10 °С/мин. Масса навески составляла 50 мг.

Результаты. Измельченную доломитовую породу смешивали с порошком трилона Б, при этом количество добавки изменялось от 0 до 10 мас. %. Каждую полученную смесь увлажняли водой до влажности 8 % и хранили в течении 14 суток в герметично закрытой емкости, чтобы обеспечить протекание химических реакций между доломитом и трилоном Б. По результатам исследований с помощью термического анализа и рентгенофазового анализа установлено, что наиболее оптимальным количеством добавки является 4 %. При этом наблюдается оптимальный температурный интервал в 202 °С (таблица 2). После термической обработки смесей при 650 °С, температура соответствует декарбонизации магниевой составляющей доломита, по результатам РФА (рисунок 2) отмечается наличие кристаллических фаз MgO и кальцита CaCO₃.

Таблица 2

Диапазон температур декарбонизации

Количество тр Б, %	Диапазон декарбонизации MgCO ₃ и CaCO ₃ , °С
0 (100 Д)	27
2 (98 Д)	158-195
4 (96 Д)	202
6 (94 Д)	195
8 (92 Д)	186
10 (90 Д)	192

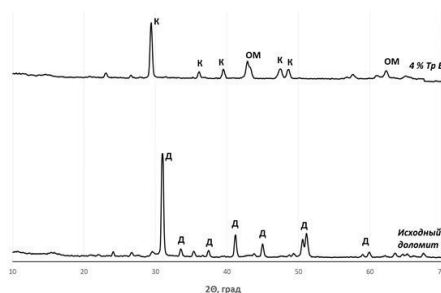


Рис. 2. Рентгенограммы образцов смесей доломита и трилона Б после термической обработки при 650 °С: Д – доломит; К – кальцит; ОМ – оксид магния

Заключение. Результаты исследований показывают, что добавка трилона Б активирует процесс декарбонизации MgCO₃ при обжиге доломита снижая температуру этого процесса с 800 °С до 650 °С. Активирующее действие добавки трилона Б на обжиг доломита с преимущественным образованием оксида магния связано с образованием комплекса Mg – Трилон Б, который является наименее устойчивым и непрочным, поэтому разложение магниевой составляющей доломита идет более легко и при более низкой температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технология вяжущих веществ и изделий из них: учебник / А. М. Кузнецов; под ред. П. П. Будникова. – М. : Высшая школа, 1963. — 455 с.
2. Abali, Y., Bayca, S.U., Arisoy, K., Vaizogullar, A.I., Optimization of dolomite ore leaching in hydrochloric acid solutions // Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2011. – V.46. – P. 253-262.
3. Гуюмдян П.П., Ветренко Т.Г., Цыбакин С.В., Чичилов М.Н., Доломитовое сырье для производства магнезиального вяжущего. – Вестник МГСУ. – 2010. – №3. С. 73-75.
4. Технология аммиачной селитры / под ред. Р. М. Олевского. – М. : Химия, 1978. – 310 с.

УДК 543.054:543.381

**РОЛЬ ПРОБОПОДГОТОВКИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СОСТАВЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ**

Д.В. Цуран

Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Хасанов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: manesenci0104@yandex.ru

**THE ROLE OF SAMPLE PREPARATION IN GHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF TRACE
AMOUNTS OF CARBOXYLIC ACIDS IN WATER**

D.V. Tsuran

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Cand. Sci. (Chem.) V.V. Khasanov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: manesenci0104@yandex.ru

***Abstract.** The details of sample preparation and sources of impurities in the analysis of carboxylic acids in water are considered. The paper introduces the procedure for determination of trace amounts of straight chain aliphatic carboxylic acids in water by reserved-phase high-performance liquid chromatography. Natural and tap water samples were designated as targets of research. The analytes were pre-purified from contaminates by distillation and then concentrated with a nonspecific polymer sorbent. The maximum degree of extraction of sorb compounds from sorbents is achieved by elution with a solution of Na_2CO_3 ($c=0.16 \text{ mg/ml}$) in 85% aqueous ethanol at a pH of the sample in the acidic range of 3-6. Pre-column derivatization of acids were carried out with 2,4'-dibromoacetophenone (DBAP) that has been hardly mentioned previously regarding the modification of carboxylic acids. The detection of the derivates was conducted by absorption in UV light at a wavelength of 260 nm. The detection limit in terms of bromophenacyl ester of palmitic acid (C16:0) achieves not less 0.1 $\mu\text{g/L}$.*

Введение. Карбоновые кислоты и их соли составляют около 30% от всех растворенных органических веществ, обнаруженных в природных водах и принимают участие во многих биохимических процессах [1]. Их идентификация и количественное определение может дать более глубокое понимание процессов, связанных с потенциальными источниками и выявлением путей миграции органики в атмосфере и воде. Уменьшение матричного эффекта является главной проблемой анализа микроколичеств карбоновых кислот в природных объектах. В связи с этим было проведено сопоставление различных подходов к извлечению карбоновых кислот из природной воды. Самыми распространенными методами концентрирования органических кислот, с учетом объема и малых концентраций образца, считаются твердофазная (ТФЭ) и жидкостная (ЖЖЭ) экстракция. ЖЖЭ применима в большей степени для извлечения нелетучих органических соединений большой молекулярной массы, поскольку при упаривании растворителя возникает

опасность потери летучих компонентов [2]. Благодаря большому выбору твердых фаз и меньшему расходу чистых растворителей, ТФЭ имеет более широкий спектр применения. Поскольку у карбоновых кислот практически отсутствует поглощение в УФ-области электромагнитного излучения и нет стабильных ионов для МС-идентификации, для восстановления в соответствующей форме для анализа их подвергают химической модификации. В литературе описаны некоторые подходы к объединению процедур концентрирования и дериватизации [3]. Целью настоящего исследования является разработка экспрессной и чувствительной методики анализа, а также оптимизация условий пробоподготовки образцов воды.

Экспериментальная часть. Для разработки методики и оптимизации условий в работе были использованы стандарты алифатических кислот C₂-C₁₈ и краситель метиловый красный. В качестве объекта исследования использованы образцы водопроводной и природной воды.

Образец воды объемом 600 мл отгоняют, собирая дистиллят непосредственно в стеклянный картридж для ТФЭ диаметром 13 мм, содержащий 200 мг сорбента Strata-X (Phenomenex Inc.) с размером частиц 30-33 мкм. Сорбенту в картридже дают набухнуть в течение 3-5 мин, после чего регулировкой вакуума устанавливают скорость элюции в пределах 0,5-1,0 мл/мин. Элюирование сорбированных соединений с картриджа проводили раствором Na₂CO₃ (с=0,16 мг/мл) в 85% этаноле. Элюат высушивают в токе азота при небольшом нагревании (на водяной бане при 50 °С). В виалу с сухим остатком элюата прилили 100 мкл раствора ДВАР в ацетонитриле (с=1мг/мл), закрыли крышкой и нагревали 0,5 мин при температуре 80°С. После охлаждения в виалу внесли еще 100 мкл ацетонитрила, тщательно перемешали и перешли к этапу анализа. Идентификация дериватизированных органических соединений проводилась с использованием аналитической системы, состоящей из жидкостного хроматографа Surveyor (Thermo, США), с диодно-матричным детектором. Режим детектирования: УФ-сканирование при $\lambda = 260$ нм. Разделение производных проводят в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ на капиллярной колонке HyperSil Gold C18 150x4 мм, зернением 5 мкм (Thermo, США), без термостатирования. Скорость потока элюента – 0.6 мл/мин. Объем пробы составил 100 мкл. Хроматографирование осуществляли в градиентном режиме. элюировали смесью 0.015 М раствора HCOOH в воде (растворитель А) и MeCN (растворитель В). В состав бинарного элюента вошли 0.015 М раствор HCOOH в воде (растворитель А) и MeCN (растворитель В). Градиент подвижной фазы был выстроен следующим образом: 0-4 мин – 40% В (ввод пробы), 4-14 мин – от 50 до 90% В, 14-25 минут – 90% В, 25-30 минут – 45% В.

Результаты и обсуждение. Четвертый фрагмент типичной хроматограммы в оптимизированных условиях анализа ДВАР-производных в реальном образце представлен на рис. 1. В полной хроматограмме в области 4-6 мин имеются пики ДВАР производных кислот с малым числом атомов углерода и непрореагировавшего избытка реагента. В области 6–12 мин могут проявляться как пики интересующих кислот, так и системные пики дериватирующего агента. На хроматограмме от 14 до 30 минут представлены, в основном, производные карбоновых кислот, отличающиеся гидрофобностью и потому увеличенным временем удерживания. Здесь можно наблюдать разделенные пики производных насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот с числом атомов углерода от 13 до 18. Наиболее важные биологически кислоты от пальмитиновой до стеариновой и их ненасыщенные аналоги выходят в диапазоне от 16 до 25

минут. Сорбент имеет небольшой недостаток – при контакте с воздухом полимер постепенно окисляется и при элюции щелочами частично деградирует, выделяя в элюат соли бензойной кислоты. Наряду с этими примесями, в элюатах из картриджей в пластиковых корпусах обнаруживаются также пальмитиновая и стеариновая кислоты, и ди-н-бутилфталат. Поэтому сорбенты в пластиковых корпусах непригодны для анализа микропримесей фталатов, бензойной, стеариновой и пальмитиновой кислот.

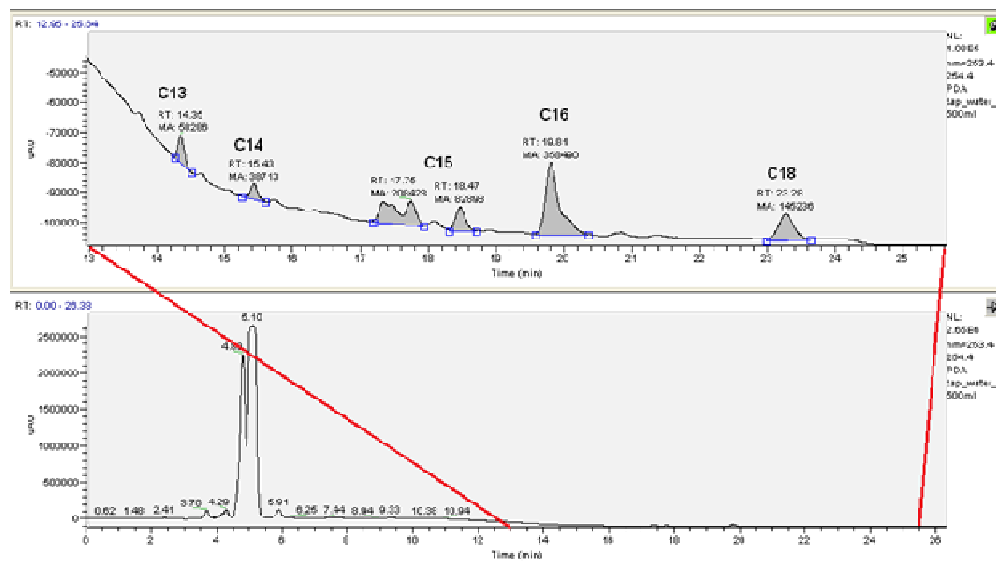


Рис. 1. Хроматограмма бромфенациловых эфиров кислот и фенолов в водопроводной воде

Закключение. Пробоподготовка имеет первоочередное значение при анализе микроколичеств карбоновых кислот в природной воде. При разработке протокола анализа следует обратить внимание на разницу в физико-химических свойствах определяемых соединений. Предложенная методика позволяет определять карбоновые кислоты с длиной цепи (от C_3) в форме бромфенациловых эфиров на уровне 0,1 мкг/л. Содержание кислот C_{16} - C_{18} в образцах может превышать истинные показатели в десятки и сотни раз, поскольку они входят в состав примесей из реактивов и смываются с материалов лабораторного оборудования (стекло, пластик).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Desauziers V., Boucharat C., Le Cloirec P. Ion-exchange extraction of organic acids in water samples. Study of the influential factors and interactions // *Analisis*. – 1998. – V. 26, №8. – P. 294–299.
2. Siedlecka E.M., Kumirska J., Ossowski T., et al. Determination of volatile fatty acids in environmental aqueous samples // *Polish J. Environ. Stud.* – 2008. – V. 17, №3. – P. 351–356.
3. Atapattu S.N., Rosenfeld J.M. Solid-phase analytical derivatizations // *Solid-Phase Extraction*. – 2019. – P. 551-571.

УДК 546.07.723-31

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ИНЕРТНЫХ НОСИТЕЛЯХ
(СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ)**

А.М. Черемнов

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: amc6@tpu.ru

**PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLES ON INERT CARRIERS
(COMPARISON OF METHODS)**

A.M. Cheremnov

Scientific Supervisor: docent, candidate of chemical sciences, G.V. Lyamina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: amc6@tpu.ru

***Abstract.** In the present study, there were reviewed articles that discussed methods for synthesizing silver nanoparticles for medical applications. The methods considered were classified into three categories: physical, chemical and methods using biological components. As a result, it was determined that the most economical and environmentally friendly methods of synthesis are methods using biocomponents as methods with the least number of stages, necessary components and waste.*

Введение. Серебро известно своими бактерицидными и антисептическими свойствами, однако из-за токсичности оно мало применимо, как эффективная замена антибиотиков. Наиболее частой темой исследования медицинского применения серебра является использование его для обеззараживания ран в составе мазей, повязок, бактерицидных покрытий на имплантах, стимулирования деления клеток [1–3].

Целью работы является критериальное сравнение научных работ, посвященных синтезу наночастиц серебра, применяемых в качестве антибактериальных сред.

Методы синтеза наночастиц серебра на носителях. Существует несколько групп методов синтеза наночастиц серебра (НЧ Ag): физические, химические, смешанные. Отдельно рассматривают методы «зеленого синтеза» (табл. 1). Два наиболее часто используемых способа стабилизации наночастиц это включение их в матрицы и закрепление на поверхностях различной природы.

В качестве примера *физических методов* синтеза можно рассмотреть работу [4], авторы которой наносили слои серебра толщиной 3, 6, 9 и 12 нм на подложки из полиэфирэфиркетона. Это полукристаллический высокотемпературный материал, который отличается высокой устойчивостью к ползучести, деформационной теплостойкостью и химической стойкостью. Перспективы применения данного материала в медицине обусловлены его высокой чистой и отсутствием добавок.

Осаждение проводили с использованием магнетронного распылительного устройства в вакууме при комнатной температуре. Результаты электронной микроскопии показали, что увеличение размера НЧ Ag приводило к росту шероховатости и зернистости, увеличение содержания – к росту компактности.

Исследование антибактериальной активности (*S. mutans* или *S. Aureus*) показало, что контрольные образцы не обладают антибактериальными свойствами. Все образцы с осажденным серебром демонстрировали антибактериальную активность выше 99%. Такой результат позволяет расширить перспективы замены медицинских инструментов и имплантов на исследуемый полимер.

Таблица 1

Методы получения наночастиц серебра на носителях (в матрицах)

Метод	Практическое применение
Магнетронное распыление НЧ на подложки из полиэфирэфиркетона [4]	Замена металлических частей инструментов и имплантов медицинского назначения
Синтез НЧ в среде гуарового биополимера [6]	Изготовление упаковки с антимикробными свойствами
Синтез НЧ на сферах SiO ₂ [8]	Антибактериальная фотодинамическая терапия
Синтез НЧ в системе с поливинилпирролидоном (PVP) [5]	Антибиотики
Полимеризация композитов полиакриламид-декстран и наногидрогелей с НЧ [9]	Адресная доставка лекарств
Покрывание магниевого сплава НЧ Ag с гидротальцитом, Mg и Al [10]	Магниевые сплавы с лучшими механическими и антибактериальными свойствами
Синтез НЧ в растворе с экстрактом фундука [7]	Антибиотики
Синтез НЧ в растворе с экстрактом соломоцвета шероховатого [11]	Инсектициды
Синтез НЧ в среде гуарового биополимера [12]	Микробицидные пленки для текстильных изделий, упаковки и биомедицинских устройств
Синтез НЧ в золе с щелочной протеазой [13]	Удаление волос в кожевенной промышленности
Синтез НЧ в растворе с экстрактом тиноспоры сердцелистной [14]	Антибиотики

Как типичный пример использования *химических методов* можно привести работы по получению наночастиц серебра с PVP и NaBH₄ [5]. В последнее время активно развиваются экологичные способы. Например, в [6] описан способ получения НЧ серебра в биополимере, который синтезировали из гуаровой камеди. Это добавка используется в пищевой промышленности для повышения вязкости. Этот полимер предложено использовать как стабилизатор. Синтез НЧ проводили в водном растворе полимера при pH = 8, который быстро нагревали до 65°C. Затем впрыскивали раствор нитрата серебра при перемешивании и продувке азотом. После охлаждения раствор нейтрализовали, добавляли этанол и отделяли продукт центрифугированием. Исследования морфологии показали сферическую форму НЧ размером ~10 нм. При тестировании против микроорганизмов (*E. coli*, *V. cholerae*, *S. aureus*, *B. pumilus*) биополимер проявлял интенсивную антимикробную активность. Авторы предлагают использовать пленки из композита для упаковки биомедицинских препаратов и пропитки текстиля.

Третья группа методов предполагает использование вещества растительного происхождения. Экстракты растений, суспензии из измельченных листьев, зерен и семян представляют собой смеси переменного состава, содержащие полимеры, олигомеры, низкомолекулярные агенты с функциональными группами, которые могут выполнять функции комплексообразователя, восстановителя и стабилизатора наночастиц.

Например, в работе [7] представлено описание «зеленого синтеза» с применением листьев фундука, измельченных жидким азотом и растворенных в воде. Полученный экстракт отфильтровывали, нагревали до полного удаления растворителя, добавляли к раствору AgNO₃ и выдерживали до изменения цвета с салатого на бурый, что указывало на образование НЧ Ag. С помощью электронной

микроскопии было показано, что частицы имеют металлические ядра от 8 до 23 нм в оболочках, состоящих из серебра и, видимо, органических лигандов. Антибактериальная активность НЧ, рассматриваемая на 8-ми штаммах бактерий, была выше, чем у тетрациклина или сравнима с ним.

Заключение. В результате анализа литературы показано, что получение НЧ Ag методами «зеленого синтеза» является перспективным направлением. Они предполагают меньшее количество стадий синтеза, снижение вредных отходов и более экологически безопасны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Linkov I., Steevens J.A. *Nanomaterials: Risks and Benefits*, 1st ed. – Springer Netherlands, 2009. – 472 p.
2. Шурыгина И.А., Шурыгин М.Г. Перспективы применения наночастиц металлов для целей регенеративной медицины // *Сибирское медицинское обозрение*. – 2018. – № 4. – С. 31-34.
3. Андрусишина И.Н. и др. Структура, свойства и токсичность структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди наночастиц оксидов серебра и меди // *Биотехнология*. – 2011. – Т. 4, № 6. – С. 51-57.
4. Liu X. et. al. Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering // *Dental Materials*. – 2017. – V. 33(9). – P. 348-359.
5. Михиенкова А.И., Муха Ю.П. Наночастицы серебра: характеристика и стабильность антимикробного действия коллоидных растворов // *Довкілля та здоров'я*. – 2011. – № 1. – С. 55 – 59.
6. Abdullah M.D. et. al. Cationic guar gum orchestrated environmental synthesis for silver nano-bio-composite films // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – V. 134. – P. 30-35.
7. Korkmaz N. et. al. Biogenic nano silver: Synthesis, characterization, antibacterial, antibiofilms, and enzymatic activity // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – V. 31(7). – P. 2942 – 2949.
8. Wysocka-Król K. et. al. Nano-silver modified silica particles in antibacterial photodynamic therapy // *Applied Surface Science*. – 2018. – P. 260-267.
9. Prusty K., Swain S.K. Nano Silver Decorated Polyacrylamide/Dextran Nanohydrogels hybrid composites for Drug Delivery Applications // *Materials Science & Engineering C*. – 2018. – V. 85. – P. 130 – 138.
10. Zhao Y. et. al. One-step in situ synthesis of nano silver-hydroxalcalite coating for enhanced antibacterial and degradation property of magnesium alloys // *Materials Letters*. – 2020. – V. 265. – P. 65 – 68.
11. Sharima A., Kumar S., Tripathi P. A facile and rapid method for green synthesis of *Achyranthes aspera* stem extract-mediated silver nano-composites with cidal potential against *Aedes aegypti* L. // *Saudi Journal of Biological Sciences*. – 2017. – V. 26(4) – P. 698-706.
12. Abdullah M.D. et. al. Cationic guar gum orchestrated environmental synthesis for silver nano-bio-composite films // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – V. 134. – P. 30-35.
13. Joshi N. et. al. Development of nano-silver alkaline protease bio-conjugate depilating eco-benign formulation by utilizing potato peel based medium // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V. 152. – P. 261-270.
14. Joshi N. et. al. Interruption in membrane permeability of drug-resistant *Staphylococcus aureus* with cationic particles of nano-silver // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V. 152. – P. 261-269.

УДК54.052

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ СОСТАВА: ПОЛИВИНИЛОВЫЙ
СПИРТ-АЛЬГИНАТ НАТРИЯ**А.А. Черкасов, А.А. Чернышев Д.Н. Лыткина

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: alekscherkasov96@gmail.com**OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES OF A POLYVINYL ALCOHOL/SODIUM
ALGINATE HYDROGELS**A.A. Cherkasov, A.A. Chernyshev D.N. Lytkina

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050

E-mail: alekscherkasov96@gmail.com

Abstract. *Hydrogels from a mixture of polyvinyl alcohol (PVA) and sodium alginate (SA) have great potential for use as functional biomaterials; therefore, studying the effect of the preparation method and composition on the material properties is an urgent task. In this work, hydrogels from a PVA /SA mixture with different SA contents were prepared in two steps: first using the freeze-thaw method for physical cross-linking of PVA chains, then using Ca^{2+} cross-linking of SA chains to form interpenetrating networks of PVA and SA.*

Введение Гидрогели способны набухать в воде и формировать нерастворимую трехмерную пространственную структуру, которая находится в равновесии с водой [1]. Синтетические гидрогели, как материалы, предназначенные для использования в медицине, имеют отличные механические свойства, некоторые же природные гидрогели обладают рядом своих уникальных свойств, например, хитозан проявляет антибактериальную активность. Из этого следует, что смешение синтетических и природных полимеров для получения новых гидрогелиевых материалов может послужить решением проблемы отсутствия у многих гидрогелиевых биоматериалов желаемых функциональных свойств.

Поливиниловый спирт (ПВС) водорастворимый синтетический полимер, образует стабильный и кристаллизующийся гидрогель методом замораживания-оттаивания. Гидрогель ПВС обладает высокой механической прочностью, биосовместимостью, имеет вязкоупругую природу, нетоксичный, экономичный. В настоящее время гидрогели ПВС используют в биомедицине в качестве материалов для перевязки ран, как системы контролируемого освобождения лекарств [2], в тканевой инженерии, как материалы для создания искусственных органов, например, хрящей [3-4].

Альгинат натрия (АН) линейный полисахарид, состоящий из 1,4-связанной β -D-маннуронозой кислоты и остатков α -L-гулууронозой кислоты в различных пропорциях, в зависимости от его водорослевого или бактериального происхождения [5]. Альгинат натрия растворим в водном растворе и образует стабильные гели при комнатной температуре в присутствии некоторых двухвалентных катионов (например, Ba^{2+} , Ca^{2+}), которые могут образовывать комплекс с карбоксильными группами

остатков α -L-гулуруновой кислоты в тетраденатной структуре, затем образуя «egg-box model» [6]. Альгинат натрия, сшитый ионами кальция, обладает превосходными свойствами и широко используется в биомедицине, как материал каркаса для тканевой инженерии из-за структурного сходства с естественным внеклеточным матриксом. Альгинат натрия может управлять клеточной адгезией клеток, ростом и образованием новой ткани в трехмерной структуре при имплантации как животным, так и людям в сочетании с различными клетками. Кроме того, гидрогель альгината натрия полезен для заживления ран, поэтому его использовали в качестве гемостатического перевязочного материала для ран. Сообщается, что альгинат натрия нетоксичен и биоразлагаем при пероральном введении, его гидрогель сжимается при pH 1,2 (желудочная среда) и набухает при pH 7,4 (кишечная среда), подходит для доставки лекарств через кишечник [7]. Целью работы являлось получение и исследование свойств гидрогеля поливинилового спирта-альгинат натрия.

Экспериментальная часть Растворы ПВС и АН 5 масс. % были приготовлены путем растворения порошковых материалов в дистиллированной воде при 95°C для ПВС и при 20°C для АН при постоянном перемешивании в течении 6 часов. Затем, полученные растворы, смешивали в массовом соотношении (ПВС/АН) 75/25, 50/50 и 25/75 при перемешивании в течении 6 часов. Раствор смеси выливали в форму и проводили несколько циклов замораживания при -23°C в течении 12 часов и оттаивания при комнатной температуре в течении 6 часов. Смесь сшитых гидрогелей погружали в водный раствор CaCl₂ для сшивания АН, в результате чего были получены гидрогели ПВС/АН.

Таблица 1

Состав композиционных материалов на основе поливинилового спирта и альгината натрия

Образец	1	2	3
Содержание 5% раствора ПВС в исходной смеси, масс. %	75	50	25
Содержание 5% раствора АН в исходной смеси, масс. %	25	50	75

Результаты. Высушенные образцы с различным содержанием АН погружали в дистиллированную воду при 37 ° С. Через определенные промежутки времени образцы вынимали, с помощью фильтровальной бумаги удаляли избыток воды на поверхности и взвешивали. Коэффициент набухания определяли по следующему уравнению:

$$\text{Коэффициент набухания (КН)} = \frac{W_t - W_0}{W_0},$$

где W_0 – масса высушенного образца, а W_t – масса набухших гидрогелей в момент времени t .

На рис.1. показано, что все образцы имеют схожую тенденцию к набуханию. Коэффициент набухания быстрее всего растет у образца 1 с 25% АН. Известно, что повышенная плотность сшивки приведет к более компактной сетевой структуре и меньшему пространству в полимерной матрице для размещения воды. Таким образом коэффициент набухания отрицательно связан с плотностью сшивки. Однако, поскольку ПВС является более гидрофильным чем АН, следовательно, соотношение равновесного набухания гидрогелей смеси ПВС/АН будет увеличиваться с увеличением содержания ПВС в гидрогелях.

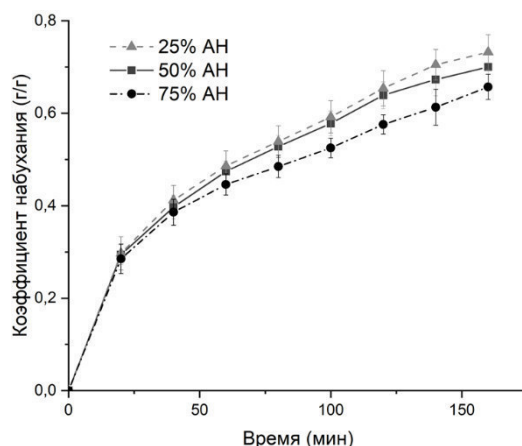


Рис. 1. Коэффициент набухания гидрогелей смеси ПВС/АН в дистиллированной воде при 37 °С

Заключение. Посредством криообработки раствора ПВС/АН с последующей сшивкой Ca^{2+} получены гидрогели смеси ПВС/АН подходящие для использования в качестве биосовместимых материалов. При исследовании коэффициента набухания была выявлена его отрицательная связь с плотностью сшивки, наибольший коэффициент набухания имеет материал **1**, состава 25% АН.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosiak J.M., Yoshii F. Hydrogels and their medical applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1999. – V. 151., №. 1-4. – P. 56-64.
2. Hassan C.M., Stewart J.E., Peppas N.A. Diffusional characteristics of freeze/thawed poly (vinyl alcohol) hydrogels: applications to protein controlled release from multilaminar devices // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2000. – V. 49., №. 2. – P. 161-165.
3. Bodugoz-Senturk H. et al. Poly (vinyl alcohol)–acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute // Biomaterials. – 2009. – V. 30. – №. 4. – P. 589-596.
4. Zheng Y. et al. Studies of poly (vinyl alcohol)/hydroxylapatite hydrogels compounds for cartilage implantation // Journal of biomedical engineering. – 2003. – V. 20., №. 3. – P. 401-3, 465.
5. Martinsen A. et al. Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads // Biotechnology and bioengineering. – 1989. – V. 33., №. 1. – P. 79-89.
6. Grant G. T. et al. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model // FEBS letters. – 1973. – V. 32., №. 1. – P. 195-198.
7. George M., Abraham T. E. pH sensitive alginate–guar gum hydrogel for the controlled delivery of protein drugs // International journal of pharmaceutics. – 2007. – V. 335., №. 1-2. – P. 123-129.

УДК 620.186.12

**ПРИМЕНЕНИЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ZnO-Ag ДЛЯ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ**

В.Р. Чжоу¹, О.В. Бакина², К.В. Сулиз²

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Б. Наумова¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: Valeriya_chzhou99@mail.ru

**APPLICATION OF ZnO-Ag BICOMPONENT NANOPARTICLES FOR PHOTOCATALYTIC
DEGRADATION OF DYES**

V.R.Chzhou¹, O.V.Bakina², K.V. Suliz²

Scientific Supervisor: associate professor, PhD L.B. Naumova

¹Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Russia,
Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: Valeriya_chzhou99@mail.ru

***Abstract.** In the present study we performed the synthesis and characterization of ZnO-Ag nanoparticles. ZnO-Ag nanoparticles were prepared by the electric explosion of two twisted wires in an oxygen-containing atmosphere in three different contains of silver. Photocatalytic activity were study at the Methylene Blue degradation by visible light irradiation. The recycle test was performed for six cycles using the best photocatalyst to confirm the ability of the reuse of the photocatalyst. The antibacterial activity of ZnO-Ag composite nanoparticles was determined by the suspension method under visible light illumination with E.coli ATCC 25922 bacterial strains. The methylene blue degradation efficiency by ZnO-12Ag nanoparticles reached 90 %, which was higher than that of ZnO nanoparticles produced by electric explosion of zinc wire. Composites had high antibacterial activity against E.coli bacteria.*

Введение. В настоящее время быстрое развитие различных областей промышленности привело к появлению опасных отходов, что имеет необратимые последствия для окружающей среды. Различные выбросы становятся причиной уменьшения количества источников чистой воды, при этом потребность людей в чистой воде стремительно возрастает [1]. Вследствие этого проблема очистки сточных вод становится более актуальной на данный момент времени. Применение полупроводниковых катализаторов для разложения загрязнений даёт возможность использовать солнечный свет как устойчивый и возобновляемый источник энергии. Фотокатализаторы на основе наночастиц представляют собой перспективный материал для очистки воды. Влияние размера, морфологии и структуры частиц позволяет регулировать их фотохимические свойства и делает их перспективными для очистки сточных вод [2].

В представленной работе были синтезированы и исследованы бикомпонентные наночастицы ZnO-Ag, полученные совместным электрическим взрывом проводников. Метод позволяет регулировать фазовый состав и размер компонентов наночастиц. Ожидается, что благодаря химической стабильности и антибактериальным свойствам такие частицы могут стать лучшими кандидатами для фотокаталитической очистки сточных вод от различных органических загрязнителей.

Экспериментальная часть. В представленной работе совместным электрическим взрывом проволок в кислородосодержащей атмосфере (80% об. Ar + 20 % об. O₂) были получены наночастицы ZnO-Ag с различным содержанием серебра (12 %, 28 % и 45 % масс.). Наночастицы были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (JEM-2100, JEOL, Japan) и рентгеноструктурным анализом с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония). Удельная поверхность образцов была определена методом тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности «Сорбтометр М» (Катакон, Россия). Распределение наночастиц по размерам определяли методом седиментации с использованием дисковой центрифуги CPS DC 24000. Способность разлагать красители была исследована на примере модельного красителя метиленового голубого при облучении видимым светом ($\lambda=500$ нм). Кроме того, в работе была проверена возможность повторного использования частиц (5 циклов разложения). Антибактериальная активность была оценена с помощью стандартного суспензионного метода в вариации микропланшетного метода в отношении бактерий *E.coli* ATCC 25922.

Результаты. В результате электрического взрыва цинкового и серебряного проводников в кислородосодержащей атмосфере были получены частицы с содержанием серебра от 12 до 45 % масс. Все частицы независимо от количественного состава имели морфологию янус-наночастиц с чётким разделением фаз внутри частицы. (рис. 1) По данным рентгеноструктурного анализа, фазовый состав наночастиц представлен фазами серебра и оксида цинка. Все образцы проявляли повышенную по сравнению с частицами ZnO фотохимическую активность в реакциях разложения органического красителя метиленового голубого. Наилучшие результаты показал образец с содержанием 12% масс. серебра. (рис. 2а) В этом случае эффективность деградации красителя достигала 90% после 60 минут облучения видимым светом. Возможность повторного использования наночастиц было изучено на образце, показавшем наилучшие результаты по фотокаталитической активности. Эксперимент проводился в течение шести циклов (рис. 2б). Была показана возможность многократного использования нанопорошка в реакциях фоторазложения красителя.

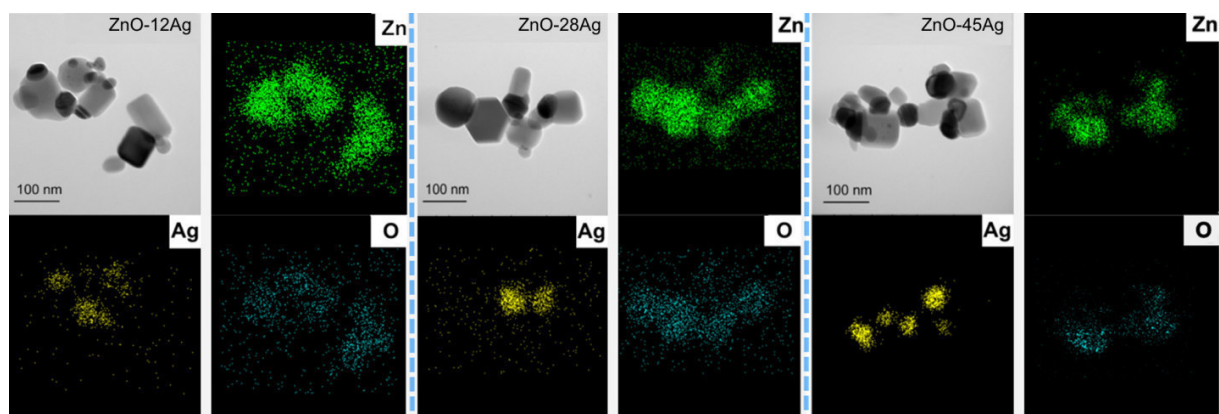


Рис. 1. ПЭМ изображения полученных наночастиц AgO-Zn

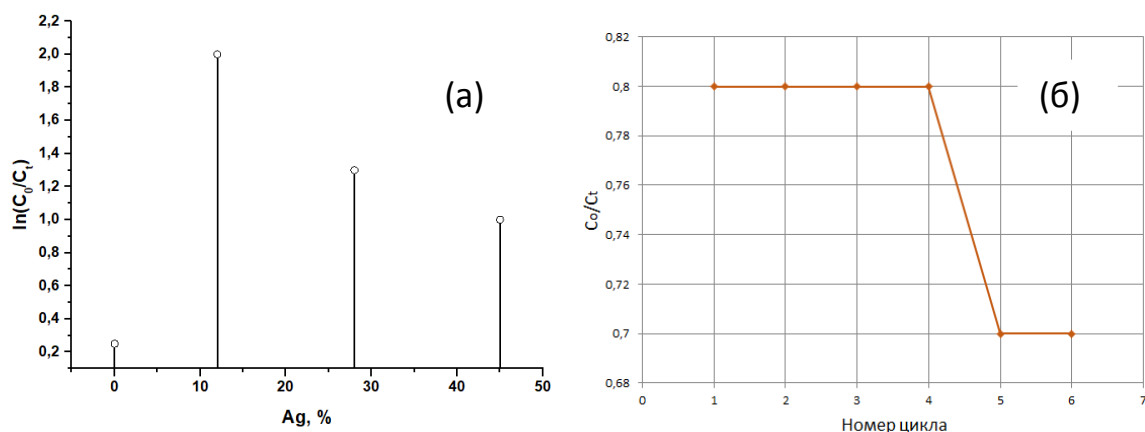


Рис. 2. Фотокаталитическая активность в зависимости от содержания серебра в образце (а), циклы использования наночастиц (б)

Все частицы проявляли повышенную антибактериальную активность в отношении бактерий *E.coli* независимо от содержания серебра. Во всех случаях она оказалась повышена по сравнению с наночастицами ZnO. (рис 3.)

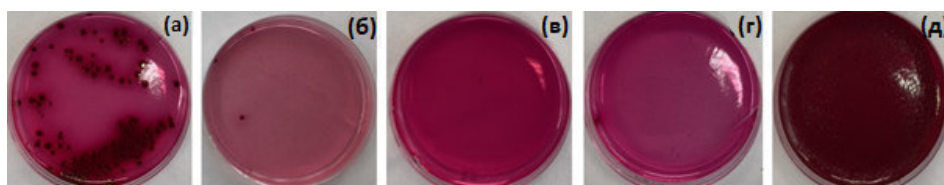


Рис. 3. Антимикробная активность наночастиц (а) – ZnO; (б)- ZnO-45Ag; (в) - ZnO-28Ag, (г) - ZnO-12Ag; (д) - контроль *E.coli*

Закключение. В результате проведенных исследований были получены наночастицы ZnO-Ag совместным электрическим взрывом двух скрученных между собой проволочек цинка и серебра в кислородосодержащей атмосфере. Оптимальное количество серебра для разложения красителя метиленового голубого составило 12%. Антибактериальная активность наночастиц не зависела от содержания серебра в наночастицах, все исследованные образцы обладали антибактериальной активностью, большей чем наночастицы ZnO. Таким образом, синтезированные образцы представляют собой перспективный материал для фотокаталитической очистки сточных вод и антимикробной защиты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Chen F., He R., [et al.] Semiconductor photocatalysis for Water Purification // *Nanoscale Materials in Water Purification*. – 2019. – P. 689-705
2. Ganapathy Selvam G., Sivakumar K., Phycosynthesis of silver nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange dye using silver (Ag) nanoparticles synthesized from *Hypnea musciformis* (Wulfen) J.V. Lamouroux // *Applied Nanoscience*. – 2015. – V. 5. – P. 617-622.

УДК 546.06: 574/577

**КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ni НА СОДЕРЖАНИЕ ИОНОВ
В ТКАНЯХ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ**А.С. Шептор¹Научные руководители: к.т.н. А.Ю. Годымчук¹, к.б.н. А.В. Куровский²¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050

E-mail: asheptor@gmail.com

**CONCENTRATION EFFECT OF Ni NANOPARTICLES ON IONIC CONTENT IN SEEDLINGS
TISSUE OF WHEAT**A.S. Sheptor¹Scientific Supervisors: Dr. A.Yu. Godymchuk¹, Dr. A.V. Kurovsky²¹Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina avenue, Tomsk 634050 Russia²Tomsk State University, 36 Lenina avenue, Tomsk 634050 Russia

E-mail: asheptor@gmail.com

Abstract. *The content of nutrients, in particular, nitrogen and potassium, in the tissues of seedlings is one of the main physiological indicators associated with production processes in plants. In our study, we showed the influence of nickel nanoparticles concentration on the content of K^+ and NO_3^- ions in the extracts obtained from the wheat seedlings tissues. It was revealed that the addition of suspensions of Ni nanoparticles with an average size of 80 nm at the concentration range of 30...300 mgL^{-1} did not have a statistically significant effect on mineral state of the seedlings. The electrical conductivity of the extracts remained at the level of $580 \pm 29 \mu S \cdot cm^{-1}$, while the content of K^+ and NO_3^- ions was 1814 ± 214 and 1521 ± 78 mEq/kg of dry weight, respectively. Although, there were no obvious trends in the studied parameters in the concentration series of nanoparticle suspensions, while adding ions of Ni^{2+} lead to 15...45% increase of estimated parameters for seedlings.*

Введение. Благодаря высокому спросу, производство наночастиц постоянно растет, а, следовательно, растет число источников их выделения в окружающую среду, включая атмосферу [1], гидросферу и литосферу [2]. Поэтому изучение влияния наночастиц на компоненты окружающей среды является очень важной задачей.

Несмотря на то, что никель в наноразмерном состоянии при определенных условиях может оказывать токсическое действие на растения [3], есть данные об участии никеля в регуляции активности фермента нитратредуктазы в растительных тканях [4], функционирование которого обеспечивает протекание многих важных физиологических процессов, в том числе, стадий физиологического пробуждения и прорастания семян, включая процессы первичного корнеобразования [5].

Целью работы являлась оценка электропроводности и содержания ионов K^+ и NO_3^- в тканях проростков при добавлении в среду прорастания наночастиц Ni и ионов Ni^{2+} в концентрационном диапазоне от 30 до 1000 мг/л.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны наночастицы Ni, полученные методом электрического взрыва никелевой проволоки (диаметр 0,3 мм, длина 75 мм) в среде аргона при избыточном давлении $1,52 \cdot 10^5$ Па и зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ. Для стабилизации нанопорошков на частицы наносили оксидную пленку малыми порциями воздуха. Согласно данным производителя частицы Ni имеют состав Ni и NiO, соответственно 95 и 5 мас.% (ООО «Передовые порошковые технологии, Томск, Россия) и средний размер 80 нм. В качестве источников ионов Ni^{2+} использовали соль $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ГОСТ 4038-79, х.ч.). Перед добавлением в среду прорастания готовили суспензии и растворы с концентрацией никеля 30...1000 мг/л. Для взвешивания частиц и веществ использовали аналитические весы ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность $\pm 0,0001$). Все суспензии обрабатывали 1 ч в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 50 Вт).

Эксперимент включал в себя замачивание и проращивание семян пшеницы сорта Ирень в чашках Петри в течение 48 ч с добавлением суспензий наночастиц Ni и растворов ионов Ni^{2+} с концентрацией 30...1000 мг/л, приготовленных на основе питательного раствора Хьюитта [6], и последующее 9-суточное культивирование проростков в специальных вегетационных сосудах. После культивирования отделяли корни и побеги, высушивали в сушильном шкафу при $105^\circ C$ в течение 12 ч и использовали для приготовления водных экстрактов, для чего сухую навеску ($\sim 0,5$ г) растирали пестиком в фарфоровой ступке и разводили в 200 раз (по сухой массе) дистиллированной водой. Далее переливали в бутылки из темного стекла, закрывали крышкой, встряхивали в течение 1 ч на шейкере при 150 об/мин и оставляли на 24 ч при $22 \pm 2^\circ C$ для анализа.

Концентрацию ионов K^+ и NO_3^- в водных экстрактах определяли потенциометрическим методом с помощью ионометра ИПЛ-103 (Мультитест, Россия), снабженного ионоселективными электродами (ЭЛИС-121К для измерения K^+ , ЭЛИС-121NO3 – для NO_3^-), электродом сравнения ЭВЛ-1 МЗ.1. Электропроводность измеряли с помощью портативного кондуктометра Dist-3 (Hanna Instruments, США). Относительная ошибка измерений не превышала 2%.

Основные результаты. Согласно полученным данным, добавление наночастиц Ni и ионов Ni^{2+} не оказывало статистически значимого влияния на исследуемые показатели во всем концентрационном диапазоне. Например, при добавлении 30 мг/л наночастиц Ni в среду прорастания электропроводность экстрактов составила $595 \text{ мкС} \cdot \text{см}^{-1}$, что на 12 % больше по сравнению с контролем (рис.1а). Видно, что отклонения электропроводности экспериментальных проб в среднем не превышают 12%. В случае измерения содержания K^+ и NO_3^- , отклонения значений для экстрактов тканей, выращенных при добавлении наночастиц, составили в среднем 13 (рис.1б) и 20% (рис.1в).

Воздействие на проростки ионов Ni^{2+} приводило к значимому снижению электропроводности в тканях побегов в среднем на 15% для концентрации 30 мг/л, а при увеличении содержания ионов электропроводность уменьшалась. Например, в ряду концентраций ионов Ni^{2+} 30...100...300 мг/л величина электропроводности уменьшалась на 15...30...45% по сравнению с контролем (рис.1а). В отношении ионов калия и нитратов наблюдается идентичная картина (рис.1б, 1в). При добавлении 1000 мг/л ионов в среду прорастания проростки полностью угнетались и не проросли.

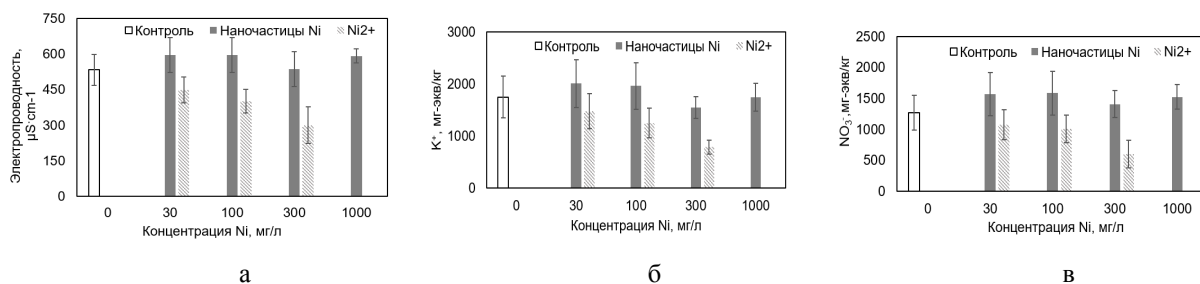


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц Ni и ионов Ni²⁺ на электропроводность (а), содержание NO₃⁻ (б) и K⁺ (в) в экстрактах тканей 9-суточных побегов пшеницы

Дополнительно, мы сравнили электропроводность в трех средах прорастания семян через 4 суток и показали, что добавление наночастиц Ni в среду прорастания не влияет на ее электропроводность (1731 ± 190 мкС·см⁻¹ по сравнению с контролем 1621 ± 190 мкС·см⁻¹), в то время как после добавления ионов Ni²⁺ электропроводность увеличилась в 2 раза (3531 ± 230 мкС·см⁻¹). В целом, это дает возможность предположить, что исследуемые наночастицы Ni являются химически инертными, т.е. не реакционно способными в растении, т.к. практически не переходят в ионную форму. Более того, есть вероятность, что наночастицы и их агрегаты вообще не преодолевают мембранные барьеры корневых клеток растений.

Заключение. Таким образом, на примере электровзрывных наночастиц Ni со средним размером 80 нм показано, что электропроводность и содержание ионов K⁺ и NO₃⁻ в экстрактах побегов, полученных от 9-суточных проростков пшеницы сорта Ирень при воздействии наночастиц Ni в диапазоне концентраций 30...300 мг/л изменялись в рамках ошибки по сравнению с контролем. Пролонгированные эффекты воздействия на проростки пшеницы ионов Ni²⁺ выражались в значимом снижении электропроводности, содержания K⁺ и NO₃⁻ в экстрактах тканей побегов во всем концентрационном ряду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hewitt R. E., Chappell H. F., Powell J. J. Small and dangerous? Potential toxicity mechanisms of common exposure particles and nanoparticles // *Current Opinion in Toxicology*. – 2020. – Vol.19. – P.93-98.
- Shrivastava M., Srivastav A., Gandhi S., Rao S., Roychoudhury A., Kumar A., Singhal R. K., Jha S. K., Singh S. D. Monitoring of engineered nanoparticles in soil-plant system: A review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. – 2019. – Vol.11. – P.100218.
- Tombuloglu H., Slimani Y., Tombuloglu G. Tracking of NiFe₂O₄ nanoparticles in barley (*Hordeum vulgare* L.) and their impact on plant growth, biomass, pigmentation, catalase activity, and mineral uptake // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. – 2019. – Vol.11. – P.100223.
- Битюцкий Н. П. Минеральное питание растений, Санкт-Петербург: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета. – 2014. – 548 с.
- Shahzad B., Tanveer M., Rehman A., Cheema S. A., Fahad S., Rehman S., Sharma A. Nickel: whether toxic or essential for plants and environment - A review // *Plant Physiology and Biochemistry*. – 2018. – Vol.132. – P.641-651.
- Kim W., Park J., Suh C., Chang H., Lee J. Fabrication of alloy nanopowders by the electrical explosion of electrodeposited wires // *Materials Letters* – 2007. – V. 61 – P. 4259–4261.

УДК 543.552, 543.054

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА**

А.Ю. Шибяев, К.Ю. Новолоков

Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Шелковников

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alex941g@gmail.com

MODIFIED ELECTRODE FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM

A.Yu. Shibaev, K.Yu. Novolokov

Scientific Supervisor: Ph.D. V.V. Shelkovnikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: alex941g@gmail.com

Abstract. *In this work, we propose a method for creating an electrode modified with chromotropic acid for determining the chromium (VI) content in various objects by stripping voltammetry. A possible mechanism for the formation of an electroactive coating capable of adsorption concentration of chromium on the electrode surface is proposed. The optimal conditions for the determination of chromium in the concentration range of $10^{-6} \div 10^{-9} \text{ mol/dm}^3$ have been selected. The approbation of the electrode was carried out on model systems of natural and technological waters.*

Введение. Контроль токсикантов в объектах окружающей среды требует использования высокочувствительных и точных методов анализа. Одним из токсических элементов, требующих постоянного контроля является хром, а именно его канцерогенная форма Cr^{+6} . Большинство современных методов позволяет определять лишь валовый состав, а спектрофотометрические методы анализа малочувствительны. Инверсионная вольтамперометрия позволяет контролировать различные формы элементов, обладает высокой чувствительностью, возможностью определять концентрации веществ на уровне $10^{-6} - 10^{-9}$ моль/л, а при модификации электродов вплоть до $10^{-10} - 10^{-12}$ моль/л. Именно поэтому модифицирование электродов для метода инверсионной вольтамперометрии является актуальной задачей современной аналитической химии.

В настоящее время известно несколько методик определения хрома (VI) вольтамперометрическим методом. В работе [1] авторы предлагают модифицировать золотографитовый электрод альгинатом натрия. Авторы [2] модифицируют стеклоуглеродный электрод полианилином, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ и многослойными углеродными нанотрубками. В работе [3] графитовый электрод модифицируют 1,5 дифенилкарбазонатом, на котором проводят адсорбционное концентрирование. Предложенные методы хоть и обладают высокой чувствительностью по отношению к хрому, однако не лишены недостатков среди которых длительная процедура подготовки электрода, нестабильность работы во времени, требуется устранение мешающего влияния компонентов матрицы. Задачей наших исследований

является создание экспрессной, простой методики определения хрома (VI) методом инверсионной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть. В работе использовали графитовые электроды пропитанные смесью полиэтилена и парафина под вакуумом. Поверхность электродов перед началом работы тщательно шлифовали фильтровальной бумагой. Далее методом циклической вольтамперометрии на поверхность электрода наносили пленку полианилина. В качестве модификатора при определении хрома мы предлагаем использовать хромотроповую кислоту способную образовывать специфические комплексы с хромом (VI). Закрепление модификатора также проводили методом циклической вольтамперометрии, при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне $-1.0 \div +1.0$ В.

Вольтамперометрические исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА-Lab, ЯМР спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре BRUKER AVANCE III HD (400 МГц).

Результаты. В качестве модификатора электрода для вольтамперометрического анализа мы предлагаем использовать хромотроповую кислоту, являющуюся высокоселективным реагентом на Cr(VI). Специфичность хромотроповой кислоты и возможности ее использования в электрохимических исследованиях была продемонстрирована нами ранее [4] при создании ионоселективного электрода на хром (VI). В работе были представлены циклические вольтамперные кривые, подтверждающие формирование на поверхности электрода слоя хромотроповой кислоты, однако его состав и структура не были описаны. Для установления механизма процесса формирования электроактивного покрытия были получены ЯМР спектры хромотроповой кислоты (рис. 1а) и продуктов, образующихся после ее поляризации в условиях циклической вольтамперометрии (рис. 1б).

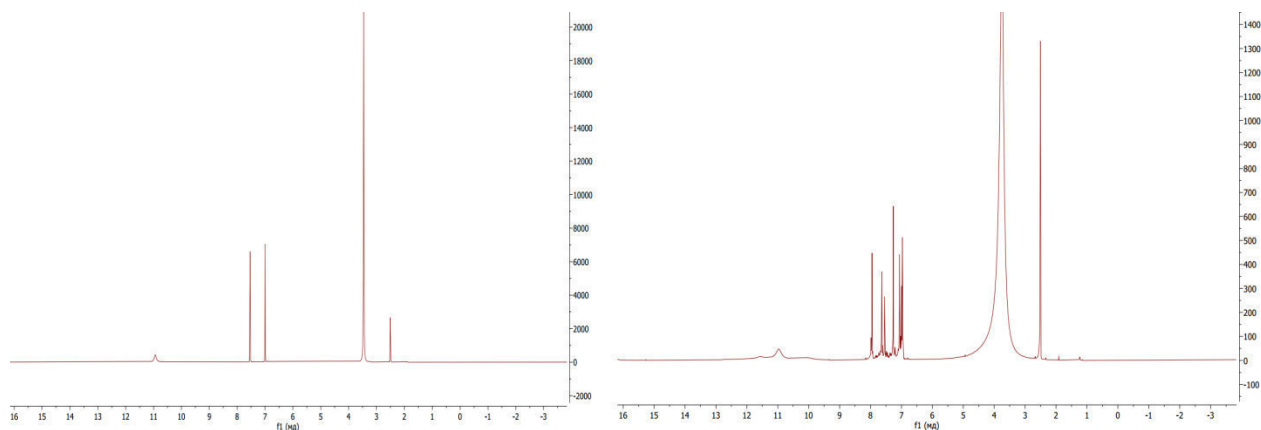


Рис. 1. ЯМР-спектр а) хромотроповая кислота; б) продукты, образующиеся после электрохимической поляризации электрода ($-1.0 \div +1.0$ В, $W = 80$ мВ/с, 9 циклов)

На спектре ^1H мы можем наблюдать химические сдвиги хромотроповой кислоты. Химический сдвиг на 7 м.д и 7,5 м.д. подтверждает наличие сопряженных колец и эквивалентность протонов в сопряженной структуре. Наличие кислотной ОН группы подтверждается химическим сдвигом в отметке 11, а химический сдвиг в районе 3,5 м.д свидетельствует о наличии ОН группы сопряженное с кольцом. После электрохимической поляризации в спектре (рис 1б) мы можем наблюдать появление новых химических сдвигов в области 7-8 м.д., свидетельствующих о возможной полимеризации исходного субстрата.

Изучено влияние диапазона поляризации электродов, скорости сканирования потенциала, количества циклов и pH раствора хромотроповой кислоты на процесс формирования пленки полихромотроповой кислоты и ее аналитический отклик на хром (VI). На основании полученных результатов были выбраны оптимальные режимы для создания модифицированного электрода.

При катодной поляризации электрода происходит восстановление хрома (VI) до хром (III), который взаимодействуя с полихромотроповой кислотой концентрируется на электроде. В качестве аналитического сигнала служит анодный пик, получаемый при растворении комплекса. Изучено влияние состава фонового раствора, pH, а так же условий электроконцентрирования и регистрации аналитического сигнала. В качестве фонового электролита предложено использовать аммиачный буферный раствор pH 9,0, потенциал электролиза -1,2 В. Апробацию электрода проводили на модельных системах технологических и природных вод. Правильность результатов оценивали методом «введено-найдено» (табл. 1).

Таблица 1

Оценка правильности результатов методом «введено-найдено»

№ образца	Содержание в образце, мкг/дм ³	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³	Δ, мкг/дм ³	R, %
1	1,00	1,0	1,98±0,33	0,98	98
2	2,00	1,0	3,15±0,29	1,15	115
3	5,00	2,5	7,30±0,85	2,30	92

Заключение. Выбраны оптимальные условия формирования модифицированного электрода для определения хрома (VI). В основу процесса формирования сенсора положена технология послойной сборки. В качестве ионоактивного слоя предложено использовать соединение хрома с хромотроповой кислотой, специфичное по отношению к хрому (VI). Выбраны оптимальные условия для определения хрома в диапазоне концентраций $10^{-6} \div 10^{-1}$ моль/дм³. Предложен возможный механизм формирования аналитического сигнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Butter B., Santander P., Pizarro G. del C., Oyarzún D. P., Tasca F., & Sánchez J. Electrochemical reduction of Cr(VI) in the presence of sodium alginate and its application in water purification // Journal of environmental sciences. – 2021. – № 101. – P. 304-312
2. Hassan, S.S.M., El-Shahawi, M.S., Othman, A.M., & Mosaad, M.A. A potentiometric rhodamine-B based membrane sensor for the selective determination of chromium ions in wastewater // Analytical Sciences. – 2005. – № 21(6).1 – P. 673-678.
3. Malakhova, N. A., Chernysheva, A. V., & Brainina, K. Z.. Adsorptive stripping voltammetry of chromium 1,5-diphenylcarbazone // Electroanalysis. – 1991. – № 3(8). – P. 803-814.
4. Shibaev A. Yu., Shelkovnikov V. V., Novolokov K. Yu. and Anishchenko M. V. Potentiometric sensor for chromium (VI) determination // IOP Publishing Conference Series Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – № 1611. – P. 1-7.

УДК 544.77

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА НАНОЧАСТИЦЫ ZnOА.А. Юдникова, Д.А. Ошкин

Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aay25@tpu.ru

INFLUENCE OF HUMIC ACIDS ON ZnO NANOPARTICLESA.A. Yudnikova, D.A. Oshkin

Scientific Supervisors: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 30, 634050

E-mail: aay25@tpu.ru

***Abstract.** The effect of natural organic matter, as humic acids, on the colloidal and thereby, biological, properties of nanoparticles is of great importance. Therefore, in this work we examined aggregative properties of ZnO nanoparticles with average size of 40 nm in differently concentrated solution of humic acids. Using the spectrophotometry method, it has been shown that the sedimentation rate of ZnO nanoparticles decreases in three times compared to distilled water. It has been found that with an increase in humic acids content from 10^{-10} to 10^{-4} mgL⁻¹, the sedimentation rate of the particles increases.*

Введение. С развитием нанотехнологий расширяется спектр применений наночастиц ZnO в косметической и лакокрасочной промышленности [1], в производстве сенсоров [2], материалов для дисплеев и солнечных батарей [3], и для доставки лекарственных препаратов [4]. Большой спрос на товары, содержащие наночастицы, привел к возможностям выделения наночастиц в окружающую среду, включая поверхностные воды [5] и, соответственно, к потенциальной угрозе для живых организмов [6].

В поверхностных водах биологическое действие наночастиц сильно зависит от их коллоидных свойств, которые в большой степени определяются концентрацией в воде органических веществ. Например, в водных растворах с увеличением концентрации гуминовых кислот до 9 мг/л агрегация наночастиц ZnO усиливается [7]. Однако в другой работе сообщается, что при концентрации гуминовых кислот 100 мг/л уменьшается размер частиц и повышается их стабильность [8]. С учетом противоречивых данных в литературе, актуальным остается вопрос о влиянии концентрации природной органики на коллоидные свойства наночастиц, что требует дополнительных экспериментальных работ.

Целью данной работы являлось показать влияние концентрации гуминовых кислот на седиментационную стабильность водных суспензий наночастиц ZnO.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны плазмохимические наноразмерные порошки ZnO производства Nanostructured&Amorphous Materials (США). Согласно данным производителей частицы имели удельную поверхность 50 м²/г. В качестве источника гуминовых кислот использовали торфяной гуминовый препарат «Гумостим», полученный перекисно-аммиачным гидролизом низинного осокового торфа месторождения «Темное» Томской

области в Сибирском НИИ сельского хозяйства и торфа [9]. Содержание гуминовых кислот в препарате составляет $40,8 \pm 4,1$ мг/л, $pH=6,3$, в незначительном количестве присутствуют фульвокислоты. Растворы гуминовых кислот готовили последовательным разбавлением, итоговые концентрации гуминовых кислот составили $10^{-10} \dots 10^{-4}$ мг/л.

В эксперименте готовили сток-суспензию с концентрацией 200 мг/л (весы ALC-110d4, Acculab, Россия, точность $\pm 0,0001$). Далее 10 мл сток-суспензии добавляли к 40 мл приготовленных растворов гуминовых кислот в пластиковой емкости. Емкость с приготовленной суспензией закрывали крышкой и помещали в ультразвуковую ванну ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) на 15 мин. Седиментационные свойства суспензий оценивали по изменению коэффициента адсорбции (A) суспензии во времени при пропускании света с длиной волны 440 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Россия). По полученным данным рассчитывали изменение коэффициента ΔA_{60} , которое косвенно определяло скорость осаждения частиц в суспензии.

Результаты. По полученным данным было выявлено, что наночастицы ZnO осаждаются во всех исследуемых концентрациях гуминовых кислот (ГК), что согласуется с литературными источниками. Весь процесс осаждения можно условно разделить на 3 этапа: 0...20 мин ΔA_1 , 20...40 мин ΔA_2 , 40...60 мин ΔA_3 (рис.1). При этом наибольшая скорость осаждения при добавлениях ГК наблюдается на первом этапе взаимодействия, тогда как без добавления ГК на втором (рис.1, кривая 0 мг/л). Например, при концентрации ГК 10^{-6} мг/л значения $\Delta A_1 \dots \Delta A_2 \dots \Delta A_3$, равны соответственно 0,019...0,01...0,012 (рис.1, кривая 10^{-6} мг/л), а при концентрации 0 мг/л 0,019...0,023...0,017 (рис.1, кривая 0 мг/л).

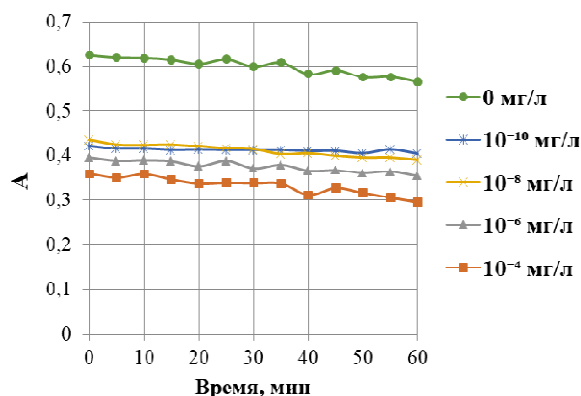


Рис. 1. Изменение коэффициента адсорбции (A) во времени в суспензиях наночастиц ZnO с разной концентрацией гуминовых кислот ($0 \dots 10^{-4}$ мг/л)

Разница в изменении коэффициента адсорбции (ΔA_{60}) можно рассматривать, как скорость осветления суспензий или скорость их осаждения, как это делают разные авторы [7, 8]. В нашей работе показано, что при добавлении ГК седиментационные свойства наночастиц ZnO зависят от содержания ГК. Так, в растворах с концентрацией ГК 10^{-10} мг/л скорость осаждения частиц снижается в 3,4 раза (рис. 2), а при большей концентрации может меняться не значительно. В то же время установлено, что при увеличении содержания ГК в исследуемом концентрационном диапазоне скорость осаждения частиц увеличивается. Например, при концентрации ГК $10^{-10} \dots 10^{-8} \dots 10^{-6} \dots 10^{-4}$ мг/л величина ΔA_{60} составляет 0,017...0,045...0,041...0,061 (рис. 2).

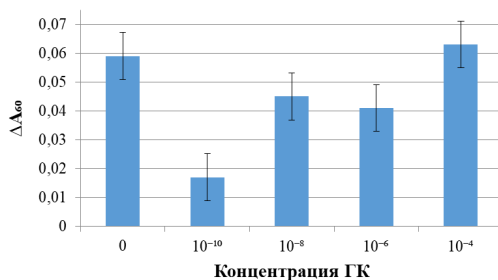


Рис. 2. Влияние концентрации гуминовых кислот на скорость осаждения (ΔA_{60}) наночастиц ZnO

Полученные результаты в низком концентрационном диапазоне ($10^{-10} \dots 10^{-4}$ мг/л) не противоречат литературным данным, а дополняют кривые изменения седиментационных свойств, полученных для более высоких концентраций ГК (1...9 мг/л) при осаждении наночастиц ZnO с размером 30 нм [7].

Заключение. Таким образом, на примере плазмохимических наночастиц ZnO было выявлено, что при добавлении ГК в концентрации $10^{-10} \dots 10^{-6}$ мг/л скорость осаждения частиц снижается в 3,4..1,3 раза. Также показано, что при увеличении содержания гуминовых кислот от 10^{-10} до 10^{-4} мг/л скорость осаждения частиц увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2005. – Vol.5(10). – P.1561-1573.
2. Yuzhen L., Lin G., Huibin X., Lu D., Chunlei Y., Jiannong W., Weikun G., Shihe Y., Ziyu W. Low temperature synthesis and optical properties of small-diameter ZnO nanorods // Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol.99. – P.114302.
3. Gruzintsev A.N. Yakimov E.E. Annealing effect on the luminescent properties and native defects of ZnO // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41(7). – P. 725-729.
4. Singh T. A., Das J., Sil P. C. Zinc oxide nanoparticles: A comprehensive review on its synthesis, anticancer and drug delivery applications as well as health risks //Advances in Colloid and Interface Science. – 2020. – C. 102317.
5. Turan N.B., Erkan H.S., Engin G.O., Bilgili M.S. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity – a review // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Vol.130. – P.238-249.
6. Park J., Kim S., Yoo J., Lee J.-S., Park J.-W., Jung J. Effect of salinity on acute copper and zinc toxicity to Tigriopus japonicus: the difference between ions and nanoparticles // Marine Pollution Bulletin. – 2014. – Vol.85. – P.526-531.
7. Dai H., Sun T., Han T., Guo Z., Wang X. Aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles and their biotoxicity to Daphnia magna: influence of humic acid and sodium alginate // Environmental Research. – 2020. – Vol.191. – P.110086.
8. Akhil K., Klan S.S. Effect of humic acid on the toxicity of bare and capped ZnO nanoparticles on bacteria, algal and crustacean system // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – Vol.167. – P.136-149.
9. Касимова Л.В. Способ получения стимулятора роста растений. Патент РФ 2213452, приоритет от 06.06.2001.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XVIII Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ