

CHEMICAL BULLETIN

2018, Tom 1, № 2

CHEMICAL BULLETIN

Главный редактор журнала:
кандидат химических наук,
доцент

Шачнева Евгения
Юрьевна

Редакционная коллегия по основным направлениям работы журнала:

Айзенштадт Аркадий Михайлович (РФ, г. Архангельск) – доктор химических наук, профессор

Алоев Владимир Закиевич (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор

Eleyan Issa Jamal Issa (Палестина, г. Вифлием) – доктор философии (Ph. D.), доцент

Лесовик Валерий Станиславович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Mahmoud Shakarnah (Палестина, г. Вифлеем) – доктор философии (Ph. D.)

Оробинская Валерия Николаевна (РФ, г. Пятигорск) – кандидат технических наук, доцент

Потапов Алексей Алексеевич (РФ, г. Иркутск) – доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор

Пухаренко Юрий Владимирович (РФ, Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор

Строкова Валерия Валерьевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор

Фишер Ханс-Бертрам (Германия, г. Веймар) – Dr.-Ing.

Хентов Владимир Яковлевич (РФ, г. Новочеркасск) – доктор химических наук, профессор

Адрес редакции, издателя:

308012,

г. Белгород, ул. Костюкова 46

E-mail: alfimovan@mail.ru

Сайт: <http://chemicalbulletin.bstu.ru>

Подписано к публикации

2 мая 2018 года

© *Chemical Bulletin*, 2018

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Шурдумов Г.К., Черкесов З.А.**
ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ
РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ 4
- Великанова Л.Н., Шачнева Е.Ю., Хуссейн Х.Х.**
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ В НЕВОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ 16
- Хентов В.Я., Семченко В.В.,**
О СВЯЗИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ 19
- Шачнева Е.Ю.**
МЕТОДЫ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 24

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Зубкова О.А., Сергеева О.А.**
КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
СОВРЕМЕННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ 31
- Рябков Е.Д., Крапивко А.Л., Мартынов Л.Ю., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА МЕДНОМ КВАЗИМИКРОЭЛЕКТРОДЕ 38

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

*Шурдумов Г.К., доктор химических наук, профессор,
Черкесов З.А., кандидат химических наук, доцент,
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ

Аннотация: в работе приводится материал, посвященный вопросам современного состояния проблемы направленности обменных реакций в тройных и более сложных взаимных системах в отсутствие растворителя. В ней дается аналитический обзор состояния проблемы с момента ее возникновения до конца XX столетия, в котором делается критический анализ всех предлагавшихся за указанный период методов ее решения. В результате многочисленных исследований были предложены всевозможные критерии оценки направленности процессов в указанных системах, которые, к сожалению, характеризуются целым рядом недостатков. В итоге к настоящему времени проблема выбора оптимального критерия направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя остается практически нерешенной. Проведено тестирование последних на 53 тройных взаимных систем различных типов на предмет выпадения на их доли положительных решений задач. Исходя из анализа полученных при этом результатов предпочтение отдано правилам Густавсона и авторов настоящей работы формулировки которых приводятся в тексте статьи.

Ключевые слова: направленность обменных реакций, тройные и более сложные взаимные системы, Густавсон

ВВЕДЕНИЕ

Взаимные системы – класс многокомпонентных систем, в которых между составляющими их соединениями, не имеющих общих ионов, могут идти реакции обмена, например, между двумя солями AX и BY:



или вытеснения, например, между солью и металлом [1-3]:



При этом важно подчеркнуть, что результаты исследований взаимных систем, в особенности в солевых расплавах, представляют исключительный интерес для теории и практики различных процессов в металлургической, силикатной, химической отраслях промышленности, в галлургии, геологии, минералогии, геохимии, направление реакций в синтетической химии (синтез веществ-материалов современной науки и техники в расплавах и твердых фазах), выращивание монокристаллов и др.

Большой научный интерес представляет также исследование химизма взаимодействия компонентов в расплавах солевых систем в его взаимосвязи с физико-химическими факторами процесса плавления, результаты которых выходят на структуру поверхности кристаллизации изучаемой системы [4].

Как удачно подмечено в [4], обобщения материалов указанных исследований, форма и методы этих обобщений – ответственный момент при изу-

чении вопросов, связанных со взаимными солевыми системами в расплавах. При этом, несомненно, рациональными являются обобщения, основанные на идеях и методах физико-химического анализа, поскольку диаграмма состав – свойства – главный объект изучения ФХА – наиболее правильно отражает результаты исследований и позволяет прийти к исчерпывающим практическим выводам [1, 2, 4]. Одна из важнейших проблем учения о взаимных системах, связанной с их химической функцией является направление обменных процессов в них, глубина смещения равновесия в сторону образования искомого продукта, которая как только, что указано выше, довольно успешно решается физико-химическим анализом экспериментально через диаграмму состав – свойство. Однако любая наука, в том числе физико-химический анализ, находится в динамике и в будущем им уготовано надстройки и развития. Следовательно, находится в динамике и развитии методология решения основной проблемы учения о взаимных системах – оптимизация методов оценки направленности обменных реакций в них.

В соответствии с изложенным цель настоящей работы – разработка одного из возможных вариантов методов определения направленности обменных реакций солевых расплавах взаимных систем, основанный на температуре как критерий смещения равновесий в них.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР
ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДОВ

ОЦЕНКИ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ.

Обменные реакции всегда привлекали внимание химиков, однако процессам взаимного обмена в расплавах до 20-х годов XX столетия уделялось мало внимания, хотя еще в 1894-1916гг. Розебутом, Мейергофером, Енеке были разработаны способы их плоскостного и пространственного изображения [1, 4]. В последующем начиная с 20-х годов XX столетия теория обменных процессов в солевых расплавах взаимных систем и разработка вопросов их графического изображения стали объектами советских исследователей – школы акад. Н.С. Курнакова (Бергман, Палкин, Радищев, Домбровская, Посыпайко, Трунин) [1], работы которых вывели нашу страну на одно из ведущих мест в мировой науке в данной области знаний. При этом, как отмечалось выше, одной из важнейших проблем, выдвинутой на передний план наукой и практикой оказался вопрос о направлен-

ности обменных реакций в расплавах тройных и более сложных взаимных систем, первые шаги по которому в химии сделал Густавсон [1,5,6], работы которого были посвящены исследованию реакций взаимного обмена в отсутствие воды в системах $B_2O_3 - PCl_5$, $SO_3 - PCl_3$, $SO_3 - BCl_3$, $P_4O_{10} - BCl_3$, т.е. процессов двойного обмена кислорода на галогены между высшими оксидами бора, серы и фосфора и галогенидами этих же элементов, а также между тетрахлоридом и тетрабромидом углерода и бромидами бора, кремния и фосфора. Ниже в табл. 1 приводятся данные по некоторым из изученных Густавсоном систем и уравнения протекающих в них обменных реакций вместе со значениями их изобарно-изотермических потенциалов и констант равновесий – параметров, удостоверяющих единственность, следовательно, правильность представленных в ней схем процессов, найденных нами по уравнениям Темкина-Шварцмана и изотермы химических реакций Вант-Гоффа [7].

Таблица 1

Направление обменных реакций в некоторых из изученных Густавсоном систем по данным авторов статьи

Системы	Обменные реакции в отсутствие воды между галогенидами и оксидами В, S, Р и CCl_4 с BBr_3	ΔrG°_T , кДж/моль и K_p при 423К
1. $B_2O_3 - PCl_5$	$B_2O_3 + 3PCl_5 = 2BCl_3 + 3POCl_3$	-276,93 $1,56 \cdot 10^{34}$
2. $SO_3 - PCl_5$	$10SO_3 + 4PCl_5 = P_4O_{10} + 10SO_2Cl_2$	-808,27 $6,25 \cdot 10^{99}$
3. $SO_3 - BCl_3$	$3SO_3 + 2BCl_3 = B_2O_3 + 3SO_2Cl_2$	-210,29 $9,21 \cdot 10^{25}$
4. $P_4O_{10} - BCl_3$	$P_4O_{10} + 4BCl_3 = B_2O_3 + 4POCl_3$	-164,02 $1,78 \cdot 10^{20}$
5. $CCl_4 - BBr_3$	$3CCl_4 + 4BBr_3 = 3CBr_4 + 4BCl_3$	-215,59 $4,16 \cdot 10^{26}$

Как следует из данных табл. 1, реакции 2-5 протекают в полном соответствии с правилом Густавсона, по которому во взаимных системах в отсутствие растворителя обменные процессы направлены в сторону соединения элементов с большей атомной массы также с элементами, имеющими большую атомную массу. Правило Густавсона, нашедшее поддержку и развитие у Бекетова [6] – чисто экспериментальное обобщение составившее основу первого этапа эмпирического метода решения проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. В то же время, как свидетельствует история науки эмпирические закономерности и правила со временем получают физическое обоснование и в этом отношении правило Густавсона не исключение. И что примечательно при этом – это то, что автор сам способствовал такому

исходу судьбы своего правила, выбрав в качестве меры направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя – массы частиц реагирующих веществ и продуктов реакции. Речь, в частности, идет об одном современном оригинальном подходе автора работы [8] к решению проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя, основанного на понятии удельный заряд иона U_i , определяемый соотношением

$$U_i = ez/M, \quad (3)$$

где e – заряд протона (электрона) ($4,80 \cdot 10^{-10}$ эл.ст.ед.; или $1,60 \cdot 10^{-10}$ Кулона), M – массовое число иона или сумма массовых чисел для полиатомных ионов, z – зарядность иона (окислительное число) и его связи с правилом Густавсона. Действительно, как следует из уравнения (3), для нахождения удельного заряда иона, в него входят

фундаментальные, независимые величины: заряд и масса как система, в своем единстве остающиеся постоянными для данного иона и при данном окислительном числе во всех ионных взаимодействиях. Удельный заряд иона характеризует мощность напряженности его электрического поля, являющейся силовой характеристикой заряженной частицы. Она у иона, как видно из уравнения (3) тем больше, чем меньше его массовое число. С другой стороны кулоновское взаимодействие между заряженными частицами осуществляется посредством их электрического поля. Отсюда, как показано выше, при обменных процессах во взаимных системах меньшие по массе ионы будут соединяться с меньшими, а большие с большими. Это и составляет физическую основу правила Густавсона. Правило Густавсона завершило первый, начальный этап изучения направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя. Второй этап эмпирического метода решения проблемы направленности химических реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя – термохимический, базирующийся на понятии **энергия**, начинается с работ Бергло и Томсена [5, 9], с трудами которых связана история термохимии второй половины XIX века, и, в частности, постановка и попытка решения проблемы поиска связи между химическим средством, т.е. способностью различных веществ вступать в химическое взаимодействие с образованием новых веществ и тепловым эффектом реакций. В последующем Бергло (1867) в развитие идеи Гесса (1840) и Томсена (1854) выдвинул принцип, по которому химические реакции самопроизвольно идут в направлении выделения теплоты, т.е. в природе самопроизвольно протекают только экзотермические реакции, неправильность которого была показана в работах европейских и российских ученых (Гульдборг и Вааге, Абашев, Менделеев, Потылицин, Лугинин, Лотар Мейер, Вант-Гофф и др.), подчеркивавших, что он не оправдывается как общий закон природы [9]. Иначе и быть не могло, ибо принятие этого принципа означало бы нарушение одного из важнейших законов диалектики о единстве борьбы противоположностей, которому подчинены все объекты природы – источника движения и развития. Из этого следует, что если в природе самопроизвольно происходят экзотермические процессы, то в ней должны происходить, то же самопроизвольно и эндотермические реакции. Яркий пример этих реакций – реакция «химический холодильник»



Бергло за меру сродства, определяющую направление реакций, принял их тепловой эффект. Другого ожидать от него было бы не разумно. Это

было в 1867 году – время, когда только что было введено Р. Клаузиусом понятие «энтропия» (1865), было далеко до вывода уравнения Гиббса-Гельмгольца (1882) и признания физической химии как самостоятельной науки и дисциплины, создание кафедры по ней и основание первого научного журнала по новой науке (Германия, 1887). Еще дальше было до тепловой теоремы Нернста и химической термодинамики. Поэтому прав Лугинин [7], по которому «принцип максимальной работы Бергло» не имеет характера закона природы обоснованного теоретически. К аналогичному заключению пришел также немецкий химик Ратке, по мнению которого учение Томсена-Бергло во многих случаях не подтверждается [9]. В связи с изложенным нельзя пройти мимо высказывания Лотара Мейера, который после анализа сложившейся в химии термохимической обстановки ко второй половине XIX столетия пришел к заключению, «что наука не располагает пока достаточным материалом для создания учения о химических превращениях на термохимической основе» [9]. Лотар Мейер абсолютно прав. В этом объективный источник ошибки великих ученых Гесса, Томсена и Бергло. Наука той эпохи не владела другими функциями, выходящими на тепловую, совокупность которых давала бы правильно решить проблему меры сродства в химии. В то же время было бы неверно свести все учение Бергло, Томсена и Гесса о направленности химических реакций и мере этих процессов только к отрицательным моментам. Оно содержит также целый ряд положительных аспектов, выходящих на предмет настоящей статьи. Речь идет, например, о том что в отличие от Густавсона Бергло, Томсен и Гесс, как указано выше, понятие «направленность реакции» (сродство) связали с понятием «тепловой эффект» (**энергия**) процесса и распространили его на все типы реакции в химии той эпохи, включая обменные в отсутствие растворителя, что по существу означало постановку и попытку решения проблемы поиска всеобщей меры смещения химического равновесия. Но, она ими не решена. Бергло, Томсен и Гесс чувствовали, что истина рядом с ними, но они не смогли одолеть отделявший их от нее Рубикон. Таким образом, как можно заметить из изложенного термохимический этап развития учения о направленности химических реакций не привел к каким-либо методам решения проблемы. В итоге результаты целого ряда исследований, например, работы Каблукова, Бергмана [1], Пармана, Нигли [10], в которых авторы в вопросе о направлении обменных реакций в отсутствие растворителя приняли точку зрения Бергло, в последующем оказались не совсем корректными. Важно при этом подчеркнуть, что данное обобщение ни в

кчем случае не распространяется на всю термохимию XIX столетия, которая дала естествознанию законы Гесса и Кирхгоффа, сыгравших громадную роль в создании и развитии химической термодинамики – науки, без неуклонного применения методов которой невозможно полное использование достижений химии. При этом термохимия превратилась в одну из глав термодинамики, которой в конце XIX столетия удалось вывести уравнение Гиббса-Гельмгольца – открывшее исследователям доступ к методам расчета истинной меры сродства реагентов при химических реакциях – изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ_T$ и тем заложили основы третьего теоретико – экспериментального этапа расчета направленности химических реакций вообще и обменных взаимных системах, в частности, основанный на законах химической термодинамики. В результате химия перешла Рубикон, отделявший ее тысячелетиями от ответа на вопрос: «почему идут химические реакции» и вступила в новый этап своего развития – этап количественного расчета меры сродства взаимодействующих веществ. Некоторые из достигнутые при этом результаты, полученные советскими (российскими) исследователями приводятся в работах [11-14], недостаток которых не совсем удовлетворительная их точность, связанная с тем, что обсуждение теоретических вопросов и расчеты, в ряде случаев, велись только на основе первого приближения метода Темкина-Шварцмана [7], т.е. без учета теплоемкостей участвующих в реакциях веществ.

Один из вариантов термодинамического определения направленности обменных реакций в отсутствие растворителя является изложенный в работах [1, 11, 12] метод, основанный на уравнении Капустинского, который, на взгляд авторов настоящей работы страдает недостатком, связанный с понятием «ионный радиус». Дело в том, что как совершенно правильно отмечает автор [8], ионные радиусы – сложная функция многих физико-химических факторов: типа химической связи, координационного числа, зарядности иона, температуры, стандартного радиуса, поляризуемости, агрегатного состояния, типа соединений и др. Внесение поправок на влияние перечисленных факторов не всегда возможно. К тому же ионные радиусы у многих элементов одинаковые (Li – Mg; Cr – Fe – Co) и, следовательно, они не всегда характеризуют индивидуальную природу иона. Кроме того для многих полиатомных ионов величины ионных радиусов отсутствуют в известных таблицах. Существенно также и то, что в ионных расплавах и водных растворах электролитов как следствие сильных ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия ионы теряют сферическую форму и не могут

быть описаны радиусом. Изложенным определяется ценность рассматриваемого метода расчета направления обменных реакций в расплавах взаимных систем. Развитие химии и физики в XX веке вызвало к жизни и иные подходы к проблеме направления обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. С одним из них мы познакомились выше в работе [8] в связи с вопросом о физическом смысле правила Густавсона. В этой связи отметим, что к проблеме сдвига равновесия в тройных взаимных системах с совершенно иных позиций подошел Беляев [15], увязав обменное разложение в расплавах с характером химической связи взаимодействующих веществ и продуктов реакций. По его мнению именно тип – характер химической связи наиболее полно отражает всю совокупность свойств элементов, входящих в состав соединений. На основании анализа и обобщения имеющегося экспериментального материала с изложенных позиций он пришел к выводу, что во всех случаях, когда в реакциях обмена участвуют только катионы инертно-газовой внешней электронной оболочкой, обменные процессы направлены в сторону пары солей, в которых более электроотрицательный металл соединяется с более электроотрицательным галогеном и менее электроотрицательный металл – с менее электроотрицательным галогеном, т.е. пара солей, в сторону которой направлена реакция, имеет меньшую разность в полярностях связей, чем другая противоположная пара. Мера необратимости реакций обмена определяется через отношение разностей полярностей солей левой части равенства ($P_1 - P_2$) к разности полярностей солей правой части реакций ($P_3 - P_4$), значение которого закономерно изменяется с изменением электроотрицательности между металлами и дается формулой:

$$P_1 - P_2 / P_3 - P_4 = D. \quad (5)$$

Другими словами, чем больше разность в электроотрицательности металлов, тем больше D и тем более необратима реакция в тройных взаимных системах. Для катионов же с инертногазовой и неинертногазовой электронной оболочкой обменные процессы направлены в сторону сочетания катиона с инертногазовой электронной оболочкой с анионом более электроотрицательного галогена. Наряду с изложенным автором сделан важный вывод о том, что комплексообразование оказывает существенное влияние на обменный процесс только в случае малых значений параметра D . Отметим, что изложенная концепция хорошо согласуется с экспериментом для систем с участием галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Проблеме значения тепловых эффектов в сдвиге равновесия во взаимных системах посвящены работы Диогенова [16, 17], в которых автор выдвигает

гает в качестве одного из признаков, с помощью которого можно судить о направленности обменного разложения в отсутствие растворителя, растворимость расплавленных электролитов друг в друге. Автор заключает: «...предложенные ранее признаки сдвига равновесия во взаимных системах (температура плавления, размеры ионов, энергия кристаллической решетки, тепловой эффект химической реакции) имеют многочисленные исключения вследствие того, что характеризовали вещество лишь с какой-то одной стороны, в то время как растворимость соединений зависит от совокупности этих отдельных параметров и является наиболее универсальным признаком, определяющим сдвиг равновесия в обратимых системах». В такой постановке вопроса относительно роли и места растворимости, точнее взаимной растворимости продуктов обменных реакций в сдвиге равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя автор работ [16, 17] не первый. Еще в пятидесятые годы XX века Палкин в работе [4] отметил, что «...часто равновесие сдвигается в сторону продуктов, обладающих наименьшей взаимной растворимостью... Именно в растворимости, а следовательно, и в плавкости, природа вещества сказывается особенно ярко...Наименее растворимое вещество обладает на диаграмме наибольшей областью кристаллизации.... Возможно, что это явление даже наиболее полно отображают факты смещения равновесия в обменных процессах». Возможно, но где, как и с какой точностью найти растворимость высокоплавкого продукта обменных процессов в низкоплавком? Здесь, по мнению автора [4] надо исходить из связи термического анализа (плавкости) с общим представлением о растворах и, следовательно, с диаграммами растворимости и вытекающего отсюда обобщения о том, что наиболее тугоплавкая соль обычно имеет наибольшее поле в тройных системах или наибольшую ветвь в бинарных системах выделения. Но если экспериментально построена поверхность кристаллизации системы, то зачем знание по данным растворимости: морфология химической диаграммы надежный источник информации о сдвиге равновесия в рассматриваемой системе. Получается некоторый замкнутый круг. Кроме того здесь возникает другой вопрос: в математическом выражении $x=\varphi(y)$ физических задач, что является главным: функция или аргумент? Очевидно, правильно будет сказать, что все параметры вещества (системы) взаимосвязаны и многофункциональны. Поэтому фетишизация растворимости как самый универсальный параметр определения направления обменных процессов в расплавах взаимных систем – не совсем корректный шаг. Каждый параметр универсален при на-

личии различия между ними. В этой связи возникает вопрос: какими свойствами и в какой степени должен обладать выбранный (кроме термодинамического) критерий для определения направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя параметр? С точки зрения авторов настоящей работы он должен обладать следующими четко выраженными свойствами:

1. фундаментальностью и универсальностью;
 2. экспериментально определяться легко и с большой точностью;
 3. легко и с большой точностью можно поддерживать заданное его значение;
 4. его значение может изменяться в широких пределах;
 5. он выходит на энергетическую характеристику веществ и процессов;
 6. через него можно выйти в мир химической термодинамики;
 7. его значения известны практически для всех веществ и приводятся в справочной литературе.
- Как показывает внимательный анализ свойств параметров реагентов и продуктов реакций во взаимных системах, используемых или рекомендуемых к использованию для определения направленности процессов в них (размеры ионов, удельные заряды ионов, электроотрицательность элементов, энергия кристаллической решетки, массы ионов, условный тепловой эффект реакций, растворимость соединений, температуры плавления участвующих в реакции веществ), наиболее адекватным, приведенным выше требованиям к ним, является температура, физическая сущность которой подробно изложена в работе [18]. Отметим, что на данную особенность температуры в качественной форме указал автор работы [4].

ТЕМПЕРАТУРА КАК КРИТЕРИЙ НАПРАВЛЕННОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ.

Как следует из анализа понятия температура, ее физическая сущность сложна. Она может выступать как параметр состояния, определяющим качественную (тепловую) сторону процесса, как потенциал переноса энергии в форме теплоты, определяющего количественную сторону процесса.

Температура – один из фундаментальных и универсальных параметров состояния систем, важнейшая физическая величина в современном естествознании. Это и понятно, ибо неотъемлемым свойством материи является движение, мера которого – энергия, количественно выраженная определенным образом через параметры, характерные для каждой конкретной формы движения, и следовательно, справедлива схема: материя –

движения – энергия – температура. Температура, будучи полнофункциональным параметром состояния веществ: в абсолютном большинстве случаев выступает в качестве величины, определяющей уровень проявления системами свойств как в статике, так и в динамике (объем, давление, теплоемкость, энергия, тепловой эффект процессов, физические свойства веществ и их смесей, растворимости и др.). К сказанному добавим, что температура может быть измерена относительно легко с большой точностью. Поэтому при решении проблем, связанных с нахождением физических величин, выходящих на температуру легче и лучше их выразить через этот параметр. Это тем более справедливо, если речь идет о решении задачи по оценке направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя. Впервые вопрос этот в качественной форме без каких-либо количественных обоснований представил автор работы [4], согласно которому «процесс обмена направлен в сторону наиболее тугоплавкого вещества. Однако, наряду с этим, направление реакции обмена связано также с их взаимной растворимостью: часто равновесие сдвигается в сторону продуктов, обладающих наименьшей взаимной растворимостью». Исходя из изложенного, а также из анализа и обобщения наших и других авторов экспериментальных данных по проблеме, нами в развитие и углубление представлений [4] сформулированы следующие правила определения направленности обменных реакций в расплавах взаимных систем через температуры плавления участвующих в процессе веществ:

1. Суммарная температура плавления продуктов термодинамически разрешенной реакции должна быть больше суммарной

температуры плавления исходных веществ, и чем больше разность между ними, тем глубже направленность процесса;

2. При выборе систем для синтетических целей в ионных расплавах, важно, чтобы температура плавления искомого соединения была максимальной, а второго продукта реакции – минимальной среди температур плавления всех участвующих в обменном процессе веществ, и чем выше эта разность, тем глубже сдвиг равновесия.

В связи с этим сделана попытка дать расчетно-статистическую оценку потенциала температуры как меры направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя, основанной на анализе данных по 53 объектам, полученные результаты по которым приводятся ниже в табл. 2, столбец 3, $\Delta t^{\circ}C = \Sigma(t)_{\text{к}} - \Sigma(t)_{\text{н}}$ – разность сумм $t_{\text{пл}}$ конечных и начальных участников обменных реакций во взаимных системах; при $\Delta t_c > 0$, сформулированное правило соблюдается, а при $\Delta t_c < 0$ – нет [19,20]. Как можно заметить, наряду с этим в табл.2 представлены также данные по расчету энергий Гиббса реакций методом Темкина-Шварцмана во втором его приближении (столбец 4, ΔrG_T° кДж/моль) и констант их равновесий по уравнению изотерм химических реакций Вант-Гоффа (столбец 5, $K_p(T)$) [7]. И, наконец, в ней приводится материал по качественной оценке направленности процессов в исследованных системах по правилу авторов, Густавсона и по морфологии поверхности кристаллизации фазовых диаграмм, причем верхний над чертами ряд символов «+» или «-» относится к правилу авторов, а нижний ряд – к правилу Густавсона (столбцы 6 и 7).

Таблица 2

Сравнительные данные по оценке вероятности обменных реакций в солевых расплавах взаимных систем по авторам и Густавсону

№	Системы и реакций	$\Delta t, ^{\circ}C$ = $\Sigma(t)_{\text{к}} - \Sigma(t)_{\text{н}}$	ΔrG_T° кДж/моль при T K	Константа равновесия $K_p(T)$	Данные по	
					авторам	Фазовым диаграммам
					Густавсону	
1	2	3	4	5	6	7
1.	Na,K//Cl,I KCl+NaJ=KI+NaCl	+45	-12,86 (700)	9,11	+	+
					+	+
2.	Na,Ag//Cl,SO ₄ Ag ₂ SO ₄ +2NaCl= Na ₂ SO ₄ +2AgCl	+333	-97,76 (863)	2,41·10 ⁶	+	+
					-	-
3.	K,Tl//Cl,NO ₃ KCl+TlNO ₃ = TlCl+KNO ₃	-214	-18,90 (800)	17,13	-	-
					-	-

Продолжение таблицы 2

4.	K,Ag//Cl,I KI+AgCl=KCl+AgI	+194	-47,00 (800)	$1,17 \cdot 10^3$	+	+
					+	-
5.	K,Tl//Br,NO ₃ KBr+TlNO ₃ = TlBr+KNO ₃	-143,5	-32,51 (800)	$1,32 \cdot 10^2$	-	-
					+	+
6.	Na,Tl//NO ₃ ,SO ₄ Tl ₂ SO ₄ +2NaNO ₃ = 2TlNO ₃ + Na ₂ SO ₄	+148,5	-9,45 (800)	4,14	+	-
					-	+
7.	Li,Na//Cl,SO ₄ Na ₂ SO ₄ +2LiCl= Li ₂ SO ₄ +2NaCl	+167	-45,16 (900)	$4,18 \cdot 10^2$	+	+
					-	-
8.	Ag,Cd//Cl,SO ₄ Ag ₂ SO ₄ +CdCl ₂ = CdSO ₄ +2AgCl	+362	-49,27 (800)	$1,50 \cdot 10^5$	+	+
					+	+
9.	K,Tl//Cl,I KI+TlCl=TlI+KCl	+105	-22,26 (800)	28,39	+	+
10.	Na,K//F,Br NaBr+KF=NaF+KBr	+126	-38,26 (800)	$3,15 \cdot 10^2$	+	+
					+	+
11.	Na,K//F,Cl NaCl+KF=NaF+KCl	+114	-28,11 (800)	68,41	+	+
					+	+
12.	Na,K//F,I NaI+KF=NaF+KI	+159	-32,43 (800)	$1,31 \cdot 10^2$	+	+
					+	+
13.	K,Tl//Cl,SO ₄ 2KCl+Tl ₂ SO ₄ = K ₂ SO ₄ +2TlCl	+920	-60,36 (800)	$8,72 \cdot 10^3$	+	+
					+	+
14.	Ba,K//Cl,SO ₄ 2BaCl ₂ +K ₂ SO ₄ =BaSO ₄ +2KCl	+178	-37,84 (800)	$2,65 \cdot 10^2$	+	+
					+	+
15.	Ba,Na//Br,NO ₃ BaBr ₂ +2NaNO ₃ = Ba(NO ₃) ₂ + 2NaBr	+178	-42,14 (800)	$5,64 \cdot 10^2$	+	+
					+	+
16.	Ca,Li//Cl,NO ₃ CaCl ₂ +2LiNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂ + 2LiCl	+118	-42,14 (800)	$2,75 \cdot 10^2$	+	+
					+	+
17.	Ca,Na//Cl,NO ₃ CaCl ₂ +2NaNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂ + 2NaCl	+262	-24,61 (800)	40,42	+	+
					+	+
18.	Ca,Na//F,Cl CaCl ₂ +2NaF= CaF ₂ +2NaCl	+450	-102,57 (800)	$4,97 \cdot 10^6$	+	+
					-	-

Продолжение таблицы 2

19.	Ca,Na//Cl,SO ₄ CaCl ₂ +Na ₂ SO ₄ = 2NaCl +CaSO ₄	+604	-70,30 (800)	3,89·10 ⁴	+	+
					+	+
20.	Cd,Li//F,Cl CdF ₂ +2LiCl= CdCl ₂ +2LiF	-288	-103,20 (800)	5,46·10 ⁶	-	-
					+	+
21.	Cd,Na//Br,F CdF ₂ +2NaBr= 2NaF+CdBr ₂	-255	-27,75 (800)	64,81	-	-
					+	+
22.	K,Sr//Cl,SO ₄ SrCl ₂ +K ₂ SO ₄ = 2KCl +SrSO ₄	+438	-47,31 (800)	1,23·10 ³	+	+
					+	+
23.	Na,Sr//Br,NO ₃ SrBr ₂ +2NaNO ₃ = Sr(NO ₃) ₂ + 2NaBr	+418	-52,12 (800)	2,53·10 ³	+	+
					-	-
24.	Li,Sr//Cl,NO ₃ SrCl ₂ +2LiNO ₃ = Sr(NO ₃) ₂ + 2LiCl	+123	-45,23 (800)	8,97·10 ²	+	+
					+	+
25.	Ca,Na//NO ₃ ,WO ₄ Ca(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO ₄ = CaWO ₄ +2NaNO ₃	+627	-89,97 (800)	7,47·10 ⁵	+	+
					+	+
26.	Ca,Na//NO ₃ ,MoO ₄ Ca(NO ₃) ₂ +Na ₂ MoO ₄ = CaMoO ₄ +2NaNO ₃	+508	-70,95 (800)	4,28·10 ⁴	+	+
					+	+
27.	Sr,Na//NO ₃ ,WO ₄ Sr(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO ₄ = SrWO ₄ +2NaNO ₃	+507	-43,75 (800)	7,18·10 ²	+	+
					+	+
28.	Sr,Na//NO ₃ ,MoO ₄ Sr(NO ₃) ₂ +Na ₂ MoO ₄ = SrMoO ₄ +2NaNO ₃	+441	-32,75 (800)	1,27·10 ²	+	+
					+	+
29.	Ba,Na//NO ₃ ,WO ₄ Ba(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO ₄ = BaWO ₄ +2NaNO ₃	+487	-86,17 (800)	4,22·10 ⁵	+	+
					+	+
30.	Ba,Na//NO ₃ ,MoO ₄ Ba(NO ₃) ₂ + Na ₂ MoO ₄ = BaMoO ₄ +2NaNO ₃	+482	-47,39 (800)	1,24·10 ³	+	+
					+	+
31.	Cu,Li//SO ₄ ,WO ₄ CuSO ₄ +Li ₂ WO ₄ = CuWO ₄ +Li ₂ SO ₄	+388	-98,55 (600)	3,79·10 ⁵	+	+
					+	+

Продолжение таблицы 2

32.	Cu,Na//SO ₄ ,WO ₄ CuSO ₄ +Na ₂ WO ₄ = CuWO ₄ +Na ₂ SO ₄	+468	-97,84 (600)	3,28·10 ⁶	+	+
					+	+
33.	K,Ni//SO ₄ ,WO ₄ NiSO ₄ +K ₂ WO ₄ = NiWO ₄ +K ₂ SO ₄	+723	-122,97 (800)	1,07·10 ⁵	+	+
					+	+
34.	Co,K//SO ₄ ,MoO ₄ CoSO ₄ +K ₂ MoO ₄ = CoMoO ₄ +K ₂ SO ₄	+729	-119,76 (800)	6,58·10 ⁷	+	+
					+	+
35.	Pb,Na//NO ₃ ,WO ₄ Pb(NO ₃) ₂ +Na ₂ WO ₄ = PbWO ₄ +2NaNO ₃	+532	-62,54 (473)	8,04·10 ⁶	+	+
					+	+
36.	Zn,K//SO ₄ ,MoO ₄ ZnSO ₄ +K ₂ MoO ₄ = ZnMoO ₄ +K ₂ SO ₄	+564	-89,87 (800)	7,36·10 ⁵	+	+
					+	+
37.	Zn,K//SO ₄ ,WO ₄ ZnSO ₄ +K ₂ WO ₄ = ZnWO ₄ +K ₂ SO ₄	+779	-119,00 (800)	5,87·10 ⁷	+	+
					+	+
38.	Ba,Na//Cl,MoO ₄ BaCl ₂ +Na ₂ MoO ₄ = BaMoO ₄ +2NaCl	+611	-44,29 (800)	7,79·10 ²	+	+
					+	+
39.	Ba,Na//Cl,WO ₄ BaCl ₂ +Na ₂ WO ₄ = BaWO ₄ +2NaCl	+616	-111,62 (800)	1,94·10 ⁷	+	+
					+	+
40.	Sr,Na//Cl,MoO ₄ SrCl ₂ +Na ₂ MoO ₄ = SrMoO ₄ +2NaCl	+697	-80,91 (800)	1,92·10 ⁵	+	+
					+	+
41.	Sr,Na//Cl,WO ₄ SrCl ₂ +Na ₂ WO ₄ = SrWO ₄ +2NaCl	+766	-78,20 (800)	1,27·10 ⁵	+	+
					+	+
42.	Ca,Na//Cl,MoO ₄ CaCl ₂ +Na ₂ MoO ₄ = CaMoO ₄ +2NaCl	+786	-99,20 (800)	2,99·10 ⁶	+	+
					+	+
43.	Ca,Na//Cl,WO ₄ CaCl ₂ +Na ₂ WO ₄ = CaWO ₄ +2NaCl	+868	-108,82 (800)	1,27·10 ⁷	+	+
					+	+
44.	Na,Tl//Cl,SO ₄ NaCl+Tl ₂ SO ₄ = Na ₂ SO ₄ +2TlCl	-117	-18,50 (800)	16,13	-	-
					-	-
45.	Sr,Na//Cl,Br 2NaCl+SrBr ₂ = SrCl ₂ + 2NaBr	+164	-17,72 (800)	1,44·10 ⁶	+	+
					-	+

Продолжение таблицы 2

46.	Ba,Na//Cl,Br 2NaCl+BaBr ₂ = BaCl ₂ + 2NaBr	+50	-1,58 (800)	1,27	+	+
					-	-
47.	K,Li//CO ₃ ,SO ₄ Li ₂ SO ₄ +K ₂ CO ₃ = K ₂ SO ₄ +Li ₂ CO ₃	+34	-62,34 (800)	1,17·10 ⁴	+	+
					+	+
48.	K,Li//Cl,SO ₄ 2KCl+Li ₂ SO ₄ = K ₂ SO ₄ +2LiCl	+50	-73,42	6,21·10 ⁴	+	+
					+	+
49.	K,Li//Mo,WO ₄ K ₂ WO ₄ +Li ₂ MoO ₄ = K ₂ MoO ₄ +Li ₂ WO ₄	+35	-0,37	1,06	+	+
					-	-
50.	K,Li//NO ₃ ,WO ₄ 2LiNO ₃ +K ₂ WO ₄ = Li ₂ WO ₄ +2KNO ₃	+98	-97,19 (800)	2,21·10 ⁶	+	+
					-	-
51.	K,Na//CO ₃ ,SO ₄ Na ₂ SO ₄ +K ₂ CO ₃ = K ₂ SO ₄ +Na ₂ CO ₃	+143	-37,57 (800)	2,84·10 ²	+	+
					+	+
52.	K,Na//CO ₃ ,WO ₄ Na ₂ WO ₄ +K ₂ CO ₃ = K ₂ WO ₄ +Na ₂ CO ₃	+196	-7,91 (800)	3,29	+	+
					+	+
53.	Ag,Pb//Cl,Br PbBr ₂ +AgCl= PbCl ₂ +AgBr	+94	-28,29 (673)	1,57·10 ²	+	+
					+	-

Таким образом табл. 2 содержит обширный материал, имеющий значение для оценки качества того или иного параметра как меры наилучшим образом определяющей направленность обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя. Как следует из приведенных ниже данных элементарных расчетов, из эмпирических параметров, наилучшие результаты показывает температура: вероятность ее реализации 90,57% из 100% (48 случаев из 53), тогда как правило Густавсона реализуется в 42 случаях из 53, т.е. 79,25% из 100%. Температура как мера прогнозирования направления обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя превосходит все другие параметры аналогичного назначения, сравнима с термическим анализом и только термодинамике уступает. Здесь имеет смысл отметить, что обсуждение основного вопроса настоящей работы о температуре как меры направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя в паре и сопоставлении с правилом Густавсона – явление не случайное. Оба принципа базируются на важнейших физических величинах – температуре и массе – интенсивного и экстенсивного параметров состояния систем, вы-

ходящих практически на все свойства веществ, участвующих в обменных процессах в отсутствие растворителя. В силу сказанного и в связи с доступностью численных значений параметров, используемых в них физических величин ($T_{пл}$ и молярные массы участвующих в обменных процессах веществ), обсуждаемые принципы являются не только самыми фундаментальными, но и универсальными среди эмпирических закономерностей используемых в настоящее время для прогнозирования направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя; они надежные «помощники» современного основного метода расчета сдвига равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя – термодинамического.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа вызвана к жизни потребностью практики – необходимостью оптимизации методов расчета направленности обменных реакций в тройных и более сложных системах в отсутствие растворителя, данные по которой представляют заметный научный и практический интерес. В работе, в меру возможностей авторов, сделана попытка критического анализа состояния пробле-

мы с момента ее возникновения практически до конца XX столетия. В результате авторы пришли к выводу, что из предложенных в дотермодинамический период эмпирических закономерностей расчета обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя наибольшее внимание заслуживает во всех отношениях правило Густавсона. Из закономерностей более позднего времени (эпоха интенсивного развития и становления термодинамики) особый статус в решении проблемы направленности обменных процессов во взаимных системах в отсутствие растворителя заняла температура – представление проф. Палкин [4], правил авторов [18] и настоящей статьи. Важно подчеркнуть, что оба правила проверялись на 53 системах различных типов (табл.2) результаты которой показали их высокий «коэффициент полезного действия», особенно правила авторов. Принципиаль-

ное значение имеет здесь экспериментальный метод решения проблемы направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя имеет физико-химический анализ (акад. Курнаков Диаграммы состав-свойства) и, наконец, отметим, что, несомненно, над перечисленными правилами и методами превалирует химическая термодинамика, позволяющая в точной количественной форме выразить направление сдвига равновесия во взаимных системах в отсутствие растворителя. К сожалению, дать единый и безупречный алгоритм определения направления сдвига во взаимных системах в отсутствие растворителя – проблема достаточно трудная и, мы по этой причине в заключении ограничились указанием наиболее надежных из известных в настоящее время в науке подходов для ее решения.

Литература

1. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
2. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 504 с.
3. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.
4. Палкин А.П. Взаимосвязь и развитие тройных взаимных систем в расплавленном состоянии. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. 338 с.
5. Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецова Г.И. Выдающиеся химики мира. М.: Высш. шк., 1991. 656 с.
6. Кислова А.И., Бергман А.Г. Взаимная система из хлоридов и вольфраматов лития и калия // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5. №11. С. 2049 – 2052.
7. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т. 1. М.: Химия, 1970. 592 с.
8. Проценко П.И. Удельные заряды ионов и их применение в физико-химическом анализе. В кн.: Физико-химический анализ солевых систем: Тез. докл. второй республиканской конференции. Ноябрь, 1968. Ростов-на-Дону. С. 162 – 164.
9. Соловьев Ю.И. Очерки по истории физической химии. М.: Наука, 1964. 339 с.
10. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.: Наука, 1940. 562 с.
11. Воскресенская Н.К. О тепловых эффектах реакций обмена между солями с одинаковой валентности одноименных ионов. ДАН СССР. Т. XXI. №4. С. 585 – 588.
12. Воскресенская Н.К. Современное состояние исследований термодинамических свойств солевых расплавов. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Metallurgia, 1963. С.42 – 53.
13. Воскресенская Н.К., Кривовязов Е.Л. Тепловые эффекты реакций обмена солей, содержащих одноименные ионы с разными зарядами // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. №6. С. 2426 – 2433.
14. Воскресенская Н.К. Аналитическое исследование правила Каблукова // Журн. неорганической химии. 1966. Т.11. С. 2387 – 2390.
15. Беляев И.Н. Обменное разложение солей в расплавах и характер химической связи // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. №7. С. 1501 – 1511.
16. Диогенов Г.Г. О сдвиге равновесия в тройных взаимных системах // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. №7. С. 1778 – 1782.
17. Диогенов Г.Г. О значении тепловых реакций в тройных взаимных системах // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. №3. С. 522 – 527.
18. Шурдумов Г.К. Температура как критерий направленности обменных реакций во взаимных системах в отсутствие растворителя: Учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. 27 с.
19. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости солевых систем. Т. 2. М.: Наука, 1961. 585 с.
20. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 391 с.

References

1. Miheeva V.I. Metod fiziko-himicheskogo analiza v neorganicheskom sinteze. M.: Nauka, 1975. 272 s.
2. Anosov V.YA., Ozerova M.I., Fialkov YU.YA. Osnovy fiziko-himicheskogo analiza. M.: Nauka, 1976. 504 s.
3. Himicheskij ehnciklopedicheskij slovar'. M.: Sov. ehnciklopediya, 1983. 792 s.
4. Palkin A.P. Vzaimosvyaz' i razvitie trojnyh vzaimnyh sistem v rasplavlennom sostoyanii. Har'kov: Izd-vo Har'kovskogo un-ta, 1960. 338 s.
5. Volkov V.A., Vonskij E.V., Kuznecova G.I. Vydayushchiesya himiki mira. M.: Vyssh. shk., 1991. 656 s.
6. Kislova A.I., Bergman A.G. Vzaimnaya sistema iz hloridov i vol'framatov litiya i kaliya // ZHurn. neorgan. himii. 1960. T. 5. №11. S. 2049 – 2052.
7. Gerasimov YA.I. i dr. Kurs fizicheskoy himii. T. 1. M.: Himiya, 1970. 592 s.
8. Prochenko P.I. Udel'nye zaryady ionov i ih primeneniye v fiziko-himicheskoy analize. V kn.: Fiziko-himicheskij analiz solevykh sistem: Tez. dokl. vtoroj respublikanskoj konferencii. Noyabr', 1968. Rostov-na-Donu. S. 162 – 164.
9. Solov'ev YU.I. Ocherki po istorii fizicheskoy himii. M.: Nauka, 1964. 339 s.
10. Kurnakov N.S. Vvedeniye v fiziko-himicheskij analiz. M.: Nauka, 1940. 562 s.
11. Voskresenskaya N.K. O teplovykh ehffektah reakcij obmena mezhdru solyami s odinakovoj valentnosti odnoimennykh ionov. DAN SSSR. T.XXI. №4. S. 585 – 588.
12. Voskresenskaya N.K. Sovremennoye sostoyaniye issledovaniy termodinamicheskikh svoystv solevykh rasplavov. Fizicheskaya himiya rasplavlennykh solej i shlakov. M.: Metallurgiya, 1963. S.42 – 53.
13. Voskresenskaya N.K., Krivovyazov E.L. Teplovyye ehffekty reakcij obmena solej, sodержashchih odnoimennyye iony s raznymi zaryadami // ZHurn. neorgan. himii. 1962. T. 7. №6. S. 2426 – 2433.
14. Voskresenskaya N.K. Analiticheskoye issledovaniye pravila Kablukova // ZHurn. neorgan. himii. 1966. T.11. S. 2387 – 2390.
15. Belyaev I.N. Obmennoye razlozheniye solej v rasplavah i harakter himicheskoy svyazi // ZHurn. neorgan. himii. 1956. T. 1. №7. S. 1501 – 1511.
16. Diogenov G.G. O sdvige ravnovesiya v trojnyh vzaimnyh sistemah // ZHurn. neorgan. himii. 1982. T. 27. №7. S. 1778 – 1782.
17. Diogenov G.G. O znachenii teplovykh reakcij v trojnyh vzaimnyh sistemah // ZHurn. neorgan. himii. 1995. T. 40. №3. S. 522 – 527.
18. SHurdumov G.K. Temperatura kak kriterij napravlenosti obmennykh reakcij vo vzaimnyh sistemah v otstutstviye rastvoritelya: Uchebnoye posobie. Nal'chik: Kab.-Balk. un-t, 2013. 27 s.
19. Voskresenskaya N.K. Spravochnik po plavkosti solevykh sistem. T. 2. M.: Nauka, 1961. 585 s.
20. Posypajko V.I. i dr. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Trojnyye vzaimnyye sistemy. M.: Himiya, 1977. 391 s.

*Shurdumov G.K., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Cherkesov Z.A., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov*

TEMPERATURE AS A CRITERION FOR THE DIRECTION OF EXCHANGE REACTIONS IN SALT MELTS OF MUTUAL SYSTEMS

Abstract: the paper contains material on the current state of the problem of the orientation of exchange reactions in triple and more complex reciprocal systems in the absence of a solvent. It provides an analytical overview of the state of the problem from its inception to the end of the twentieth century, in which a critical analysis of all methods of solving it has been made for this period. As a result of numerous studies, various criteria were proposed for assessing the direction of processes in these systems, which, unfortunately, are characterized by a number of shortcomings. As a result, by the present time the problem of choosing the optimal criterion for directionality of exchange reactions in mutual systems in the absence of a solvent remains practically unresolved. The testing of the last was carried out on 53 triple mutual systems of various types for the purpose of falling out on their share of positive solutions to problems. Based on the analysis of the results obtained in this case, preference is given to the rules of Gustavson and the authors of the present work, the formulations of which are given in the text of the article.

Keywords: directivity of exchange reactions, triple and more complex reciprocal systems, Gustavson

*Великанова Л.Н., кандидат химических наук, доцент,
Южно-Российский государственный политехнический университет,
Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук, доцент,
Астраханский государственный университет,
Хуссейн Х.Х., кандидат химических наук, преподаватель,
Университет Мутансирия, Ирак*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ В НЕВОДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Аннотация: оксидные пленки на поверхности металлов в присутствии растворенного в органическом растворителе кислорода взаимодействуют с растворенным лигандом с образованием комплексного соединения. Рассмотрено влияние предварительной обработки поверхности меди на взаимодействие с лигандом салицилальанилином и α -бензоиноксимом в неводном растворителе диметилформаида и метилпирролидона. Концентрация лиганда 0,01 моль/л. Обработка поверхности меди проводилась в 12% растворе соляной кислоты; путем электрохимического осаждения меди на медную подложку; обработкой 10% раствором азотной кислоты; электрохимическом полировании; использовалась необработанная поверхность меди (спонтанные оксидные и гидрокарбонатные пленки); химическое полирование; механическая обработка; обработка 30% и 68% раствором азотной кислоты. Наивысшая скорость растворения характерна для образцов, предварительно обработанных 12%-ной (3,6 М) соляной кислотой, а также для образцов, поверхность которых была сформирована электролитическим осаждением меди из кислого раствора сульфата меди.

Ключевые слова: лиганд, оксидная пленка, предварительная обработка поверхности металла, скорость растворения

В настоящее время взаимодействие металлов и их оксидов с лигандами в неводных растворителях является объектом пристального внимания исследователей, что связано с необходимостью разработки прямого метода синтеза комплексных соединений для различных технологических процессов. Так для извлечения редких металлов из отходов производства и удаления оксидных пленок металлов с поверхности оптических изделий. Данная идея позволила провести исследования синтеза, строения и состава получаемых соединений.

Применение неводных систем при взаимодействии металла с лигандом, а также каталитические свойства металлов позволяют осуществлять процесс с достаточно высокой селективностью. Это представляет интерес для теории и практики катализа, коррозии металлов в неводных и смешанных растворителях, направленной химической обработки поверхности твердого тела, разработки новых методов извлечения металлов из тонковкрапленных руд и минералов, техногенных отходов.

Среди гетерогенных химических взаимодействий в системе твердое тело – жидкость немаловажное значение имеют реакции окисления металлов в неводных системах.

В научном плане исследование взаимодействия металла и лиганда в неводных системах вносит вклад в развитие теории гетерогенных взаимодействий твердое тело – неводный раствор и подчеркивает роль донорно-акцепторного процесса в этих реакциях. Выявление общих закономерностей

процесса и влияния различных факторов на его динамику позволило разработать ряд технологических приемов с участием донорно-акцепторных систем.

Прикладной аспект изучения гетерогенного донорно-акцепторного взаимодействия металла и лиганда в неводных системах состоит в том, что эти процессы лежат в основе базовых технологий малотоннажной химии, оптико-механической промышленности, микрорадиоэлектроники, каталитического органического синтеза и других.

Оксидные пленки практически всегда присутствуют на поверхности металла. Протекание химических реакций с участием металлов неизбежно сопровождается изменением физико-химического состояния этих пленок. Изучение реакционной способности твердых тел в экстремальных состояниях, а пленочное состояние является именно таким, позволяет получить информацию, расширяющую представления о свойствах твердых тел и закономерностях физико-химических процессов с их участием.

В ряде работ было показано, что взаимодействие пленок поверхностных химических соединений с органическим лигандом в неводных растворителях приводит к образованию хелатных комплексных соединений d-элементов [1-3]. Такие комплексные соединения с помощью ИК-спектроскопии идентифицируются с комплексными соединениями, полученными по классическим методикам. Процесс растворения пленок поверх-

ностных химических соединений носит циклический характер [4].

Растворяющаяся пленка периодически восстанавливается за счет контакта с растворенным в неводном растворителе кислородом. В отсутствие кислорода реакция прекращается. В реакцию вступают пленки оксидов и сульфидов d-элементов. Этот процесс был использован для травления поверхностей переходных металлов [5].

Оксидная пленка легко растворяется в растворе салицилальанилина в диметилформамиде. Энергия активации этого процесса E_a зависит от величины энергии связи кислорода с поверхностью оксида Q и описывается линейным уравнением с высоким коэффициентом корреляции 0,99 [6]:

$$E_a = -67,70 + 0,98Q. \quad (1)$$

В настоящей работе рассматривается влияние предварительной обработки поверхности меди на взаимодействие с лигандами салицилальанилином и α -бензоиноксимом в неводном растворителе диметилформамиде и метилпирролидоне. Концентрация лиганда 0,01 моль/л.

Для изучения процесса растворения использовали медные пластины размером $10 \times 10 \times 1$ мм. Процесс проводили при перемешивании раствора лиганда с помощью пропеллерной мешалки (600 оборотов в минуту).

Кинетику растворения меди через растворение ее оксидных пленок фиксировали с помощью фотоэлектрокалориметра, поскольку растворы комплексных соединений меди окрашены.

Для изучения кинетики растворения меди строились градуировочные кривые. Для этого предварительно синтезировали комплексные соединения меди классическим методом. Концентрации готовили путем разбавления первоначально приготовленного раствора. Скорость растворения имела размерность $\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

В таблице 1 представлены зависимости концентрации C образующихся комплексных соединений в функции времени взаимодействия меди с лигандом τ при обработке 0,01 М раствором α -бензоиноксима в диметилформамиде для различных способов предварительной обработки поверхности меди.

Таблица 1

Зависимость концентрации C комплексного соединения от времени обработки меди τ в растворе лиганда. 0,01 М раствор α -бензоиноксима в диметилформамиде

τ , мин	Образцы меди								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0,16	0,13	0,11	0,07	0,03	0,040	0,015	0,020	0,030
60	0,35	0,26	0,23	0,19	0,09	0,045	0,020	0,080	0,040
90	0,52	0,40	0,34	0,28	–	0,080	0,025	0,085	0,050
120	0,68	0,53	0,45	0,40	0,10	0,090	0,030	0,090	0,060
150	0,86	0,66	0,57	0,48	0,13	0,100	0,035	0,095	0,065
180	0,95	0,78	0,68	0,52	0,40	0,120	0,040	0,100	0,080

Примечание: 1 – обработка 12% раствором соляной кислоты; 2 – электрохимическое осаждение меди на медную подложку; 3 – обработка 10% раствором азотной кислоты; 4 – электрохимическое полирование; 5 – необработанная поверхность меди (спонтанные оксидные и гидрокарбонатные пленки); 6 – химическое полирование; 7 – механическая обработка; 8 – обработка 30% раствором азотной кислоты; 9 – обработка 68% HNO_3

Скорость реакции V находили по углу наклона зависимости $C = f(\tau)$. Наивысшая скорость растворения ($V = 2,38 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-2} \cdot$ ч $^{-1}$) характерна для образцов, предварительно обработанных 12%-ной (3,6 М) соляной кислотой, а также для образцов, поверхность которых была сформирована электролитическим осаждением меди из кислого раствора сульфата меди ($V = 1,95 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-2} \cdot$ ч $^{-1}$). Образцы меди были подвергнуты обработке в 0,01 М растворе α -бензоиноксима в диметилформамиде.

Предварительная обработка образцов 10%-ной (1,7 М), 30%-ной (5,6 М), 68%-ной (15,1 М) азотной кислотой, химическая или электрохимическая полировка, уменьшают скорость взаимодействия с лигандом по сравнению с образцами, обработанными 12%-ной (3,6 М) соляной кислотой.

Абразивная обработка поверхности металла увеличивает до 4-х часов индукционный период. При этом отмечены невысокие скорости растворения.

Литература

1. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., И.П. Лаврентьев. Журн. физ. химии. 1991. №7. С. 1986 – 1987.
2. Хентов В.Я., Семченко В.В., Великанова Л.Н. Изв. вузов. Сев-Кав. регион. Технич. науки. 1998. №3. С. 78 – 80.
3. Липкина Т.В., Липкин М.С., Хентов В.Я., Антонцева А.Б., Новиков Е.И. Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2001. №4. С. 97 – 100.
4. Хентов В.Я., Сеченко В.В., Великанова Л.Н., Власов Ю.В. Циклы природы и общества: материалы V междунар. конф., г. Ставрополь, 12-19 окт. 1997г. Ставрополь, 1997. С. 120 – 127.
5. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., Семченко В.В., Семченко В.Д., Таланов В.М. Травильный раствор. Патент 2119462 РФ Кл. С03С15/00 Заявл. 12.03.97; Оpubл. 27.09.98, Бюл. №27.
6. Хентов В.Я., Великанова Л.Н., Семченко В.В. Основы новых методов выделения металлов из техногенных отходов и рудного сырья. Новочеркасск: «Оникс+», 2007. 131 с.

References

1. Hentov V.YA., Velikanova L.N., I.P. Lavrent'ev. Zhurn. fiz. himii. 1991. №7. S. 1986 – 1987.
2. Hentov V.YA., Semchenko V.V., Velikanova L.N. Izv. vuzov. Sev-Kav. region. Tekhnich. nauki. 1998. №3. S. 78 – 80.
3. Lipkina T.V., Lipkin M.S., Hentov V.YA., Antonceva A.B., Novikov E.I. Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Tekhn. nauki. 2001. №4. S. 97 – 100.
4. Hentov V.YA., Sechenko V.V., Velikanova L.N., Vlasov YU.V. Cikly prirody i obshchestva: materialy V mezhdunar. konf., g. Stavropol', 12-19 okt. 1997g. Stavropol', 1997. S. 120 – 127.
5. Hentov V.YA., Velikanova L.N., Semchenko V.V., Semchenko V.D., Talanov V.M. Travil'nyj rastvor. Patent 2119462 RF Kl. S03S15/00 Zayavl. 12.03.97; Opubl. 27.09.98, Byul. №27.
6. Hentov V.YA., Velikanova L.N., Semchenko V.V. Osnovy novykh metodov vydeleniya metallov iz tekhnogennykh othodov i rudnogo syr'ya. Novoчерkassk: «Oniks+», 2007. 131 s.

*Velyikanova L.N., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Southern Russian State Polytechnical University,
Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Astrakhan State University,
Khusseyn Kh.kh., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Lecturer,
University of Mutansiriya, Irak*

THE INFLUENCE OF THE METHOD OF COPPER SURFACE TREATMENT ON THE INTERACTION WITH ORGANIC LIGAND IN NON-AQUEOUS SOLVENT

Abstract: oxide films on the metal surface in the presence of dissolved oxygen in the organic solvent interact with the dissolved ligand to form a complex compound. The effect of preliminary treatment of the copper surface on the interaction with a ligand of salicyl alanine and α -benzoinoxime in a non-aqueous solvent of dimethylformamide and methylpyrrolidone is considered. The ligand concentration is 0.01 mol / l. The surface treatment of copper was carried out in a 12% solution of hydrochloric acid; by electrochemical deposition of copper on a copper substrate; treatment with 10% nitric acid solution; electrochemical polishing; The untreated surface of copper (spontaneous oxide and hydrocarbonate films) was used; chemical polishing; mechanical restoration; treatment with 30% and 68% nitric acid solution. The highest rate of dissolution is characteristic for samples pretreated with 12% (3,6 M) hydrochloric acid, as well as for samples whose surface was formed by electrolytic precipitation of copper from an acid solution of copper sulfate.

Keywords: ligand, oxide film, metal surface pretreatment, dissolution rate

*Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Семченко В.В., кандидат химических наук, доцент,
Южно-Российский государственный политехнический университет*

О СВЯЗИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ

Аннотация: в статье описано о взаимосвязи физических свойств металлических элементов с температурой Дебая. Данная взаимосвязь описана для щелочных и щелочноземельных металлов. Ранее это явление наблюдалось для таких параметров как плотность, температура плавления, энтальпия плавления, температура кипения, энтальпия испарения, теплоемкость, энергия связи элементов, коэффициент линейного теплового расширения, коэффициент сжимаемости, объёмный модуль упругости, модуль упругости Юнга, твердость по минералогической шкале, поверхностное натяжение, параметр решётки, межъядерное расстояние, энергия кристаллической решетки, работа выхода электрона, энергия Ферми, атомная концентрация и энергия ионизации. В рамках исследования приведена графическая зависимость атомно-ионного радиуса s -элементов II группы от температуры Дебая металла. Для данной корреляции наблюдалось следующее значение коэффициента корреляции, равное 0,989. Необходимо отметить, что данная зависимость наблюдается и для значений атомного объема. Величина коэффициента корреляции принимает значение равное 0,993. Рассмотрена взаимосвязь среднего температурного коэффициента линейного расширения металлов от величины температуры Дебая щелочного металла. Данные значения действительны для диапазона температур от 0 до 100°C. Наблюдаемый для приведенной зависимости коэффициент корреляции имеет значение 0,992. Экспериментально определена зависимость энергии атомизации кристаллов s -элементов I и II группы от температуры Дебая металла. Рассчитанное значение коэффициента корреляции при этом равно 0,992. Описана зависимость энергии сублимации металлов от температуры Дебая для металлов. Значение коэффициента корреляции при этом равно величине 0,987. Полученные корреляционные кривые позволяют наиболее полно охарактеризовать взаимосвязь рассматриваемого параметра и вышеперечисленных величин.

Ключевые слова: температура Дебая элемента, атомно-ионный радиус, атомный объем, средний температурный коэффициент линейного расширения металлов, энергия атомизации кристаллов, энергия сублимации

Представление о химической связи является основополагающим в учении о строении вещества. С материаловедческой точки зрения представляется интересным рассмотрение роли химической связи в связи проблемой прочности твердого тела.

Прочность твердого тела является важнейшим свойством материала, используемого человеком для изготовления деталей машин, создания различных механизмов и конструкций. Важнейшие области использования материалов – машиностроение и строительная практика. С прочностью связана эволюция рельефа земной поверхности. Методы механической обработки твердого тела тесным образом связаны с его прочностными характеристиками. С понятием прочность связано создание новых конструкционных и функциональных материалов. Особое значение приобретает проблема сохранения прочностных характеристик поверхности твердого тела при различных физико-химических воздействиях на поверхность (механические, химические, термическое, радиационные и другие воздействия).

Принято все твердые тела подразделять на три класса – кристаллические, аморфные и нанодисперсные. Для твердых тел характерен порядок в расположении соседних атомов, который может быть ограничен ближним порядком. Это касается окружения данного атома. Для аморфных тел ближний порядок ограничен. Но для подавляющего количества кристаллических решеток существует дальний порядок. То есть, кристаллическая решетка является протяженной.

Для кристаллического состояния характерен структурный порядок в расположении в пространстве узлов кристаллической решетки. Переход от кристаллического состояния в жидкое происходит скачком. Температура изменяется скачкообразно и носит название температуры плавления твердого тела. Для кристаллического состояния характерно пребывание вещества в монокристаллическом или поликристаллическом состоянии. Поликристаллические вещества построены из отдельных мелких кристаллов, соединенных межмолекулярными силами. Монокристаллы характеризуются анизотропией свойств в разных направлениях. Это касается

проявления таких свойств как, например, электропроводность, теплопроводность, прочность.

Для аморфного состояния наблюдается неупорядоченное расположение атомов или молекул. Переход аморфного тела в жидкое состояние происходит постепенно. Температура при подводе тепловой энергии к твердому телу изменяется в интервале температур. Для аморфных твердых тел существует интервал плавления. Это важное понятие, имеющее значение для процесса термической переработки кристаллических и аморфных тел. И, наконец, аморфные тела изотропны.

В качестве примеров аморфного тела можно привести стекла, смолы, полимеры и т.д. Такие свойства как внутренняя энергия, теплоемкость и плотность не зависят от направления. Для поликристаллических веществ характерно статистическое усреднение свойств в разных направлениях – проявляется явление изотропии.

Вещество может находиться в аморфном и кристаллическом состоянии [1]. Аморфные соединения менее устойчивы, чем кристаллические. Некоторые аморфные вещества, например полимеры органических веществ, закристаллизовать не возможно. Кристаллизации препятствует высокая вязкость расплава. Обычно аморфные тела рассматривают в качестве переохлажденной жидкости. В качестве примера аморфного тела можно привести силикатные стекла, которые спустя длительное время могут неожиданно закристаллизоваться. Поэтому аморфные тела часто называют стеклообразными. К аморфным телам можно отнести, например, серу, селен, оксиды ряда веществ – V_2O_5 , SiO_2 , GeO_2 .

Если размеры частиц твердого тела не превышают 100 нм (наносостояние вещества), то для таких частиц вещества работает так называемый размерный эффект. Наноразмерные кристаллы обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые представляют особый интерес для технологии.

Твердое тело можно характеризовать по форме движения узлов кристаллической решетки. Для твердого агрегатного состояния вещества характерна колебательная форма движения частиц (узлов) решетки твердого тела. С образованием кристаллической решетки на графике зависимости энергии в функции расстояния между узлами появляется кривая с потенциальной ямой. С повышением температуры частица вылезает из потенциальной ямы, амплитуда колебаний увеличивается. Таким образом, твердое агрегатное состояние характеризуется колебательной формой движения частиц. Такая форма движения получила название

трансляционного движения или самодиффузии и характерна для жидкого агрегатного состояния вещества. Твердое и жидкое состояние вещества получило название конденсированного состояния. Дальнейший рост температуры приводит к хаотическому движению частиц, увеличению расстояния между ними. Такая форма движения характерна для газообразного состояния вещества.

Наиболее распространенными твердыми телами являются металлы. На их долю приходится около $\frac{3}{4}$ всех элементов Периодической системы. Конечно, четких различий между металлами и неметаллами не существует. Тем более что многие неметаллические элементы, при высоком давлении способны переходить в металлическое состояние.

Существует классификация твердых тел, базирующаяся на образовании химических связей. Строение кристалла, а также его физико-химические свойства определяются природой химических связей. Эта область представляет интерес для физиков и химиков и, безусловно, представляет интерес для технологии переработки вещества.

Твердые тела часто классифицируют по типу химической связи. Принято различать пять типов твердых тел: ионные, ковалентные, металлические, молекулярные и соединения с водородными связями. При этом имеют место случаи, когда в твердых веществах сочетается несколько типов химической связи.

Тип химической связи определяет способность кристалла к пластической деформации или хрупкому разрушению.

В кристаллах с ковалентной связью (атомной решеткой) незначительное смещение атомов друг относительно друга приводит к тому, что связи разрушаются быстрее, чем образуются новые. К таким кристаллам относятся алмаз, германий, мышьяк и др. Они после достижения предела упругости подвержены хрупкому разрушению. Такие кристаллы не проявляют пластической деформации.

В кристаллах с металлической связью, не имеющей строгой направленности, проявляется высокая пластичность. Перемещение атомов друг относительно друга в пределах плоскости скольжения не приводит к разрушению металлической связи, а смещение плоскостей может происходить на расстояние до нескольких тысяч атомных расстояний.

Кристаллы с ионной связью занимают промежуточное положение. Они могут быть подвержены как хрупкому разрушению, так и пластической деформации.

При исследовании проявления физических свойств металлических элементов важно найти один параметр, оказывающий влияние на физические свойства. Таким параметром оказалась температура Дебая химического элемента.

Ранее, для щелочных и щелочноземельных металлов [2] была отмечена связь плотности, температуры плавления, энтальпии плавления, температуры кипения, энтальпии испарения, теплоемкости, энергии связи элементов, коэффициента линейного теплового расширения, коэффициента сжимаемости, объёмного модуля упругости, моду-

ля упругости Юнга, твердости по минералогической шкале, поверхностного натяжения, параметра решётки, междядерного расстояния, энергии кристаллической решетки, работы выхода электрона, энергии Ферми, атомной концентрации и энергии ионизации с температурой Дебая химического элемента [3].

К таким связям можно также отнести атомно-ионные радиусы щелочных [3] и щелочноземельных металлов. На рис. 1 приведена зависимость атомно-ионного радиуса s -элементов II группы [3].

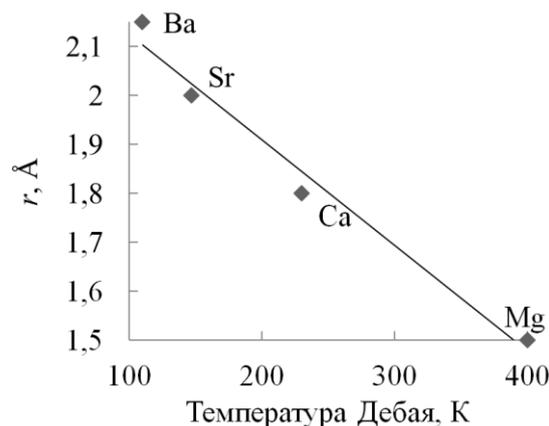


Рис. 1. Зависимость атомно-ионного радиуса r s -элементов II группы от температуры Дебая металла. Коэффициент корреляции 0,989.

От температуры Дебая щелочноземельного металла зависит атомный объем [4] (рис. 2).

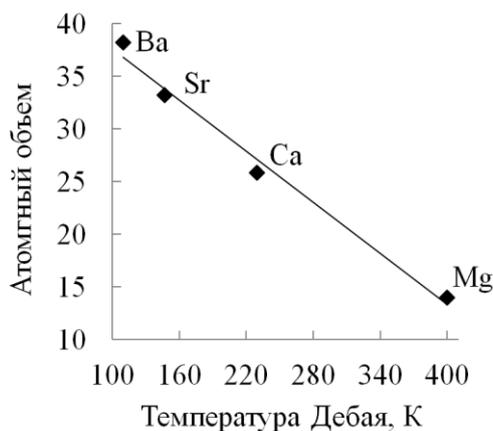


Рис. 2. Зависимость атомного объема от температуры Дебая металла. Коэффициент корреляции 0,993

Средний температурный коэффициент линейного расширения металлов $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ (при темпера-

турах от 0 до 100°C) [4] надежно связан с температурой Дебая щелочного металла (рис. 3).

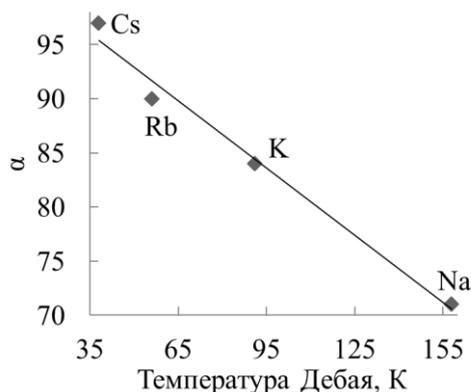


Рис. 3. Зависимость среднего температурного коэффициента линейного расширения металлов α от температуры Дебая металла. Коэффициент корреляции 0,992

Экспериментально найденная энергия атомизации кристаллов U s -элементов I и II группы [5]

(рис. 4) также зависит от температуры Дебая металла (рис. 4).

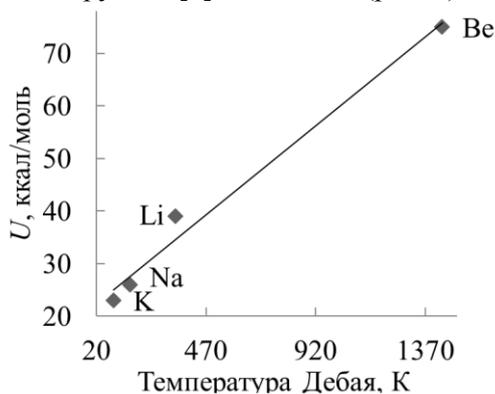


Рис. 4. Зависимость энергии атомизации кристаллов U s -элементов I и II группы от температуры Дебая металла. Коэффициент корреляции 0,992

С температурой Дебая связана также энергия сублимации металлов $Q_{\text{субл}}$ [6] (рис. 5).

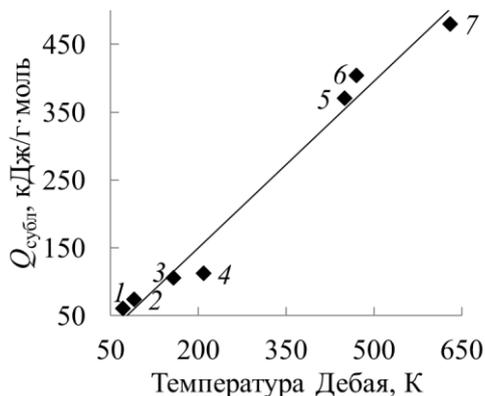


Рис. 5. Зависимость энергии сублимации металлов $Q_{\text{субл}}$ от температуры Дебая металла. 1 – Hg, 2 – K, 3 – Na, 4 – Cd, 5 – Ni, 6 – Fe, 7 – Cr. Коэффициент корреляции 0,987

Таким образом, показано, что ряд важных физико-химических параметров кристаллов металли-

ческих элементов надежно определяется температурой Дебая.

Литература

1. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. 4-е изд., стер. М.: Химия, 2000. 592 с.
2. Хентов В.Я., Гасанов В.М. О связи физических свойств простых веществ (*s*-элементов I и II групп) периодической системы с характеристической температурой твердого тела // Инженерно-физический журнал. 2015. Т. 88. №3. С. 729 – 732.
3. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Metallurgiya. 1978. 791 с.
4. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Metallurgiya. 1980. 320 с.
5. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. Том 2. Структура кристаллов. М.: Наука. 1979. 367 с.
6. Котречко С.А., Мешков Ю.Я. Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции. Киев: Наукова книга. 2007. 295 с.

References

1. Karapetyanc M.H., Drakin S.I. Obshchaya i neorganicheskaya himiya: Uchebnik dlya vuzov. 4-e izd., ster. M.: Himiya, 2000. 592 s.
2. Hentov V.YA., Gasanov V.M. O svyazi fizicheskikh svojstv prostykh veshchestv (*s*-ehlementov I i II grupp) periodicheskoy sistemy s harakteristicheskoy temperaturoj tverdogo tela // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal. 2015. T. 88. №3. S. 729 – 732.
3. Mejer K. Fiziko-himicheskaya kristallografiya. M.: Metallurgiya. 1978. 791 s.
4. Livshic B.G., Kraposhin V.S., Lipeckij YA.L. Fizicheskie svojstva metallov i splavov. M.: Metallurgiya. 1980. 320 s.
5. Vajnshtejn B.K., Fridkin V.M., Indenbom V.L. Sovremennaya kristallografiya. Tom 2. Struktura kristallov. M.: Nauka. 1979. 367 s.
6. Kotrechko S.A., Meshkov YU.YA. Predel'naya prochnost'. Kristally, metally, konstrukcii. Kiev: Naukova kniga. 2007. 295 s.

*Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Semchenko V.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Southern Russian State Polytechnical University*

ON THE CONNECTION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF METAL ELEMENTS WITH THE TEMPERATURE OF DEBAY

Abstract: the article describes the relationship between the physical properties of metallic elements and the Debay temperature. This relationship is described for alkaline and alkaline earth metals. Previously, this phenomenon was observed for such parameters as density, melting point, melting enthalpy, boiling point, enthalpy of evaporation, heat capacity, binding energy of elements, coefficient of linear thermal expansion, compressibility coefficient, bulk modulus of elasticity, Young's modulus of elasticity, mineralogical hardness, surface tension, lattice parameter, internuclear distance, crystal lattice energy, electron work function, Fermi energy, atomic concentration and ionization energy. Within the framework of the study, a graphical dependence of the atomic-ion radius of the *s*-elements of group II on the Debay temperature of the metal is shown. For the given correlation, the following value of the correlation coefficient was observed, equal to 0,989. It should be noted that this dependence is also observed for the values of the atomic volume. The value of the correlation coefficient takes the value equal to 0,993. The interrelation between the average temperature coefficient of linear expansion of metals and the Debay temperature of an alkali metal is considered. These values are valid for the temperature range from 0 to 100°C. The correlation coefficient observed for the reduced dependence is 0,992. The dependence of the atomization energy of the crystals of the *s*-elements of the I and II groups on the Debay temperature of the metal is determined experimentally. The calculated value of the correlation coefficient is 0,992. The dependence of the sublimation energy of metals on the Debay temperature for metals is described. The value of the correlation coefficient is equal to the value 0,987. The correlation curves obtained will make it possible to characterize most fully the interrelation of the parameter under consideration and the above-mentioned quantities.

Keywords: Debay temperature of the element, atomic-ion radius, atomic volume, mean temperature coefficient of linear expansion of metals, atomization energy of crystals, sublimation energy

*Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук, доцент,
Астраханский государственный университет*

МЕТОДЫ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация: дефицит водных ресурсов и их загрязнение говорит о необходимости обеспечения населения экологически безопасной питьевой водой. Данная проблема весьма актуальна в настоящее время. Накапливаясь в водоемах, поверхностно-активные вещества оказывают сильное токсическое действие на флору и фауну, ухудшают органолептические показатели воды, препятствуют процессам самоочищения водных объектов. Процессы деструкции большинства ПАВ в природных водах происходят достаточно медленно. Одним из эффективных способов борьбы с загрязнением воды поверхностно-активными веществами является предупреждение попадания их в водоемы. Многие из методик достаточно трудоемки, требуют дорогостоящего оборудования, недостаточно точны и экспрессны. Поэтому разработка простых, экспрессных, доступных методик, пригодных для определения содержания поверхностно-активных веществ различных классов в почвах, сточных водах и других объектах до сих пор остается важной и актуальной задачей. Статья описывает методы сорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ с применением неорганических остатков, так и с применением природных и синтетических сорбентов. В методах сорбционного концентрирования поверхностно-активных веществ с применением неорганических остатков в качестве осаждающих агентов и сорбентов одновременно могут быть использованы оксиды кальция, магния, алюминия, мраморная крошка, бишофит, сульфат магния. Применяется также метод с использованием электрохимического деструктивного окисления. К природным сорбентам относятся различные природные пористые гидрофобные материалы, которые вследствие своей структуры обладают значительной сорбционной способностью. Природные сорбенты весьма многообразны из-за различия строения и условий их образования. К ним можно отнести неорганические продукты природных реакций осаждения (бокситы, латериты, ферролиты и др.), глины (гидроалюмосиликаты), активные земли (силикаты), а также органические осадки и продукты превращения органических веществ растительного и животного происхождения (илы озер и морей, гумус, торф, лигнит и др.). Процесс применения достаточно дорогостоящий процесс, что существенно снижает экономическую эффективность применения природных сорбентов.

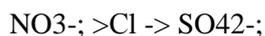
Ключевые слова: сорбция, неорганические остатки, природные и сорбенты, синтетические сорбенты

Дефицит водных ресурсов и их загрязнение говорит о необходимости обеспечения населения экологически безопасной питьевой водой. Данная проблема весьма актуальна в настоящее время. Обращение внимания общественности к этому вопросу связано с увеличением частоты заболеваний, возникающих при употреблении некачественной питьевой воды. Накапливаясь в водоемах, ПАВ оказывают сильное токсическое действие на флору и фауну, ухудшают органолептические показатели воды, препятствуют процессам самоочищения водных объектов. Добиться полной очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ практически невозможно. Так как процессы деструкции большинства ПАВ в природных водах происходят очень медленно, то у микробного населения водоемов отсутствует адаптация к данным веществам, а массообмен в указанных условиях очень слабый. Одним из эффективных способов борьбы с загрязнением воды поверхностно-активными веществами является предупреждение попадания их в водоемы. Для этого необходимо контролировать содержание ПАВ в сточных водах, промышленных и бытовых отходах, а также в самих водоемах. Многие из имеющихся в распоряжении химиков-аналитиков методик либо достаточно трудоемки и требуют дорогостоящего

оборудования, либо недостаточно точны и экспрессны. Поэтому разработка простых, экспрессных, доступных методик, пригодных для определения содержания поверхностно-активных веществ различных классов в почвах, сточных водах и других объектах до сих пор остается важной и актуальной задачей. Применяются процессы адсорбции с применением неорганических остатков, так и с применением природных и синтетических сорбентов.

Молекулы поверхностно-активных веществ имеют длинные углеводородные радикалы, характеризующиеся большой энергией сорбционного взаимодействия (26-35 кДж/моль), поэтому они могут сорбироваться на различных поверхностях, даже гидрофильных [1, 2].

Анионные ПАВ при определенных условиях образуют с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} нерастворимые комплексные соединения. При этом вместе с химическим взаимодействием происходит и физическая сорбция ПАВ на образующихся осадках. На степень извлечения ПАВ из сточных вод влияет pH, химическая структура ПАВ, природа анионов и катионов, которые образуют комплекс, и их концентрация. По способности извлекать ПАВ из водных растворов анионы и катионы можно расположить в следующей последовательности [3, 4]:



В качестве осаждающих агентов и сорбентов ПАВ одновременно могут быть также использованы оксиды кальция, магния, алюминия, мраморная крошка, бишофит, сульфат магния [5].

Японские исследователи [6] предлагают удалять АПАВ добавлением в сточные воды морской воды в соотношении 1:1, что приводит к образованию нерастворимых соединений ПАВ. Для укрупнения хлопьев добавляют полиакриламид, и среда подщелачивается.

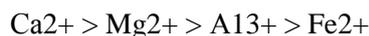
Однако, такой способ улавливания ПАВ приводит к увеличению объема стоков и их интенсивному разбавлению, что значительно снижает эффект очистки.

Наиболее эффективным вариантом очистки воды от органических красителей и ПАВ можно считать поэтапную очистку сорбцией с последующим электрохимическим деструктивным окислением [7, 8]. Но метод требует значительных расходов указанных материалов и решения вопроса утилизации отработанных сорбентов [3, 9].

К природным сорбентам относятся различные природные пористые гидрофобные материалы, которые вследствие своей структуры обладают значительной сорбционной способностью. Эта сорбционная способность может быть обусловлена физической адсорбцией на развитой пористой или слоистой поверхности сорбента, либо вызываться ионным обменом. Чаще всего действуют несколько механизмов одновременно [3, 10]. Иногда поверхность сорбента дополнительно активизируется и модифицируется с целью образования макро-, микро- и мезопор. Однако, этот дорогостоящий процесс существенно снижает экономическую эффективность применения природных сорбентов.

Природные сорбенты весьма многообразны вследствие различия строения и условий их образования и во многих случаях не уступают синтетическим. К ним относят неорганические продукты природных реакций осаждения (бокситы, латериты, ферролиты и др.), глины (гидроалюмосиликаты), активные земли (силикаты), а также органические осадки и продукты превращения органических веществ растительного и животного происхождения (илы озер и морей, гумус, торф, лигнит и др.) [11].

Высокая гидрофильность природных неорганических сорбентов не позволяет использовать их для молекулярной (физической) адсорбции. Однако, в тех случаях, когда адсорбционное взаимодействие дополняется электростатическим или ионообменным, а также при адсорбции высокомолекулярных веществ из субколлоидных растворов,



неорганические природные сорбенты являются достаточно эффективными [3, 10]. Дифильность молекул ПАВ, а также высокая энергия адсорбции ассоциатов ПАВ делают возможным их поглощение такими гидрофильными неорганическими природными сорбентами как глины, шлаки и различные минеральные оксиды. Сорбция дает высокий эффект очистки, но процесс протекает с убывающей скоростью до достижения равновесного состояния, после чего сорбент нужно либо регенерировать, либо заменять на новый, что усложняет процесс и увеличивает стоимость очистки [3, 12].

Наиболее эффективно сорбционным методом улавливаются ПАВ, находящиеся в сточной воде в молекулярном состоянии (то есть неионогенные ПАВ). Эффект улавливания АПАВ (анионоактивных ПАВ) снижается за счет образования вокруг ионов гидратной оболочки воды и придания твердой поверхности сорбента одноименного с АПАВ заряда [7].

Для сорбционной очистки от анионных ПАВ целесообразно использование таких сорбентов, на которых физическая сорбция усиливается кислотно-основным взаимодействием функциональных групп поверхности и анионов ПАВ [13]. В этом отношении представляет несомненный интерес применение доломита (MgO) природного и, особенно, обожженного. Этот сорбент наиболее эффективен при очистке сточных вод с большим содержанием АПАВ. Так при концентрации сульфанола в воде 2 г/дм³ и эффекте очистки 90% поглощательная емкость окиси магния достигает 1000 мг/дм³. В качестве эффективного сорбента для извлечения АПАВ в этой же работе рекомендован суспендированный минеральный порошок – тальк.

В ряде случаев для очистки промышленных сточных вод от ПАВ и нефтепродуктов достаточно эффективно использование различных отходов производства, особенно шлаков и золы котельных и ТЭЦ. Их сорбционная емкость определяется величиной pH среды. В случае поглощения анионных ПАВ она максимальна в кислой среде [14].

В нейтральной среде анионные ПАВ хорошо сорбируются на шлаках котельных. Минеральные шлаки чаще всего применяют для очистки сточных вод с высокой начальной концентрацией ПАВ (до 1000 мг/дм³). При этом, остаточное содержание ПАВ в осветленной воде не опускается ниже 90 мг/дм³. Однако, присутствие в воде сопутствующих загрязнителей и влияние их на эффект очистки в работе не рассмотрено. Сорбенты на основе отходов производства отличаются низкой прочностью и повышенной зольностью.

Вышеописанные дешевые сорбенты, по мнению авторов [4], могут быть эффективно использованы для очистки сточных вод с высокой концентрацией ПАВ, в которых ПАВ находятся в мицеллярном состоянии, так как энергия сорбции их равна или превышает 42 Дж/г–мицелл. Однако в работе [12] отмечается отрицательное влияние мицеллообразования ПАВ на сорбционную очистку, так как в единице объема воды при этом снижается число подвижных активных частиц. Авторы работы [15] отмечают, что ассоциация молекул и ионов ПАВ в водной среде, а также их мицеллообразование, чрезвычайно сильно отражается на процессе сорбционной очистки через степень использования объема пор сорбента, что приводит к смещению сорбционного равновесия в сторону десорбции.

Эффективными сорбентами органических веществ из водных растворов являются активированные угли. Они гидрофобны, обладают достаточно жесткой пористой структурой, определяющей их значительную механическую прочность, высокой химической и термической стойкостью, избирательной сорбционной способностью по отношению к различным органическим соединениям. Их изготавливают из древесины, торфа, каменного угля, лигнина путем обугливания в нейтральной среде при температуре 600-900°C, что приводит к образованию микропористой структуры. Они могут с успехом применяться на различных стадиях процесса обработки производственных, бытовых сточных вод и их смесей [1, 16].

При очистке производственных сточных вод на локальных цеховых установках активные угли могут выполнять две задачи – очистка сточных вод и концентрирование на своей поверхности веществ, имеющих техническую ценность. В первом случае очистку сточных вод удобнее всего осуществлять в аппаратах с непрерывной или периодической подачей сорбента. В тех случаях, когда задачей сорбции является концентрирование веществ, рекомендуется применение аппаратов с неподвижным слоем активного угля. При этом в одном аппарате весьма удачно сочетаются сорбция и десорбция, так как последняя производится паром или химическими растворителями и не требует выгрузки сорбента. Извлекаемое при регенерации активного угля вещество возвращается в производственный цикл и частично окупает затраты на очистку сточных вод.

Использование активных углей в качестве сорбентов часто является невыгодным из-за их повышенной микропористости, малого удельного веса, высокой стоимости, низкой механической прочности гранул и необходимости восстановления сорбционной емкости. Поэтому в последние годы по-

лучили распространение активные угли из полимеров и из отходов производств [17, 18]. Они различаются видом сырья, а, следовательно, и свойствами.

Отличительной особенностью полимерных материалов является более регулярная структура, а также возможность повышения сорбционной активности в области малых концентраций загрязнений сточных вод. Преимуществом этих сорбентов является недефицитность сырья, недостатками – дорогой способ приготовления и необходимость гигиенической оценки полученных углей [11].

Однако ввиду их высокой стоимости, поглоители данного класса целесообразно применять для низкоконцентрированных сточных вод или на стадиях доочистки, когда концентрация ПАВ не превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [19, 20].

Уголь-сырец вследствие малой удельной поверхности, а также заполненности пор смолами и продуктами неполного сгорания имеет сравнительно небольшую сорбционную емкость. Поэтому для очистки сточных вод рекомендуется использовать полученный из сырья активный (активированный) уголь. Активирование угля заключается в его термической обработке, в результате которой продукты неполного сгорания угля частично выгорают и улетучиваются, обеспечивая увеличение удельной поверхности угля [21].

Окисление радикалов и части функциональных групп карбонизированного органического материала приводит к образованию относительно крупных пор. В процессе парафазовой активации угля пары воды и диоксид углерода диффундируют в поры карбонизированного материала и вступают в реакции окисления. При этом, прежде всего, окисляется до газообразных продуктов наименее плотная часть материала зоны аморфного углерода, и образуются поры молекулярных размеров нерегулярного строения. Вследствие низкой плотности аморфного углерода выгорание относительно небольшой его массы приводит к возникновению довольно значительного объема таких пор.

Поры сорбента, имеющие радиус менее 1,1-1,2 нм, полностью недоступны для проникновения в них неассоциированных молекул или ионов большинства ПАВ. Адсорбция таких молекул (особенно мицелл) протекает в основном на поверхности мезопор с полушириной пор 2,5-4 нм [22]. Если же концентрация ПАВ в растворе ниже ККМ, то используется практически вся поверхность мезопор и часть поверхности наиболее крупных супермикропор.

Пористая структура сорбента в значительной мере определяет его удельный расход при адсорб-

ции растворенных веществ и, следовательно, влияет на экономичность технологии [23]. Очевидно, что микропоры, размеры которых меньше молекул растворенных веществ, не участвуют в процессе сорбции, и поэтому при адсорбции сложных молекул органических веществ (например, ПАВ) являются бесполезной частью пористой структуры, тогда как при адсорбции относительно небольших молекул объем микропор составляет основную часть адсорбционного объема пор сорбента.

Одним из наиболее простых по аппаратурному оформлению методов сорбционной очистки сточных вод активированным углем является фильтрование воды снизу вверх через слой сорбента, загруженного в колонну. Необходимое условие этого метода – предварительное удаление взвешенных примесей отстаиванием или фильтрованием [23]. Однако, сточные воды, содержащие небольшие количества ПАВ (до 30-35 мг/дм³), нефтепродуктов (1-12 мг/дм³) и взвешенных веществ (40-120 мг/дм³) самостоятельно практически не отстаиваются и очень плохо фильтруются. Поэтому метод фильтрования через слой активированного угля в данном случае нецелесообразен.

В общем, сорбция на активированных углях обеспечивает высокую степень очистки воды от ПАВ, но требует частых промывок и регенерации, а нередко и замены загрузки, что делает этот метод в целом неэкономичным. Кроме того, возникает проблема обработки промывных вод, содержащих ПАВ.

Исследования, проведенные Куянцева Э.Э. [24] на модельных стоках показали, что при исходном содержании АПАВ (сульфонола) 80 мг/дм³, дозе угля 2-3 г/дм³ и времени контакта 60 мин при комнатной температуре, остаточное содержание АПАВ в стоках достигает 3 мг/дм³. Присутствие нефтепродуктов в сточных водах в количестве до 50 мг/дм³ ухудшает сорбцию на угле. Установлено также, что неионогенные ПАВ сорбируются на поверхности угля лучше анионных ПАВ, ввиду того, что отрицательно заряженные частицы последних препятствуют эффективной сорбции на отрицательно заряженной поверхности угля. Кроме того, при обработке сточной воды активированным углем в статических условиях вода насыщается мелкодисперсными угольными частичками, что приводит к повышению мутности, и технологический процесс очистки усложняется.

В работе [25] описан процесс адсорбции неионогенного ПАВ Тритон Х-100 на твердых поверхностях из водных и неводных сред. В качестве

сорбента в этом методе рассматривается кварцевый песок и метилированный кварцевый песок.

Хорошим природным сорбентом органического происхождения является торф. Благодаря своей развитой пористой структуре торф обладает удельной поверхностью примерно 200 м²/г. Химическое разложение гуминовых кислот, содержащихся в торфе, придает ему катионообменные свойства [26]. Торф может использоваться для поглощения из сточных вод нефти, красящих веществ, СПАВ.

В настоящее время значительное внимание уделяется изучению сорбционных характеристик цеолитов и цеолитсодержащих пород. Цеолиты представляют собой типичные молекулярные сита. Способность отделять друг от друга молекулы и ионы разного размера, которая характерна цеолитам, называется молекулярно- или ионно-ситовым действием. Оно обусловлено наличием в кристалле пустот и каналов объемом до 50% его собственного объема. Формой и размерами входных отверстий определяются величины ионов и молекул, которые могут проникнуть в полости. На этом и основано применение цеолитов как сорбентов. Исследования А.А. Рязанцева, Л.А. Цыцкуевой и других показали, что использование природных цеолитов для доочистки сточных вод позволяет существенно повысить эффективность работы очистных сооружений. В настоящее время цеолиты также активно используются и для очистки природных вод [27, 28].

В Астраханском Государственном Университете и Астраханском инженерно-строительном институте ведется изучение сорбентов марок СВ и С из опок (природных алюмосиликатов) Каменоярского месторождения Астраханской области [25, 29].

При всем разнообразии существующих сорбентов и методов их модифицирования остается актуальным поиск новых сорбентов, а также способов увеличения сорбционной емкости и улучшения кинетических показателей сорбционных материалов.

В настоящее время в научных журналах появляется всё больше публикаций, посвященных применению природных сорбентов для очистки питьевой воды, бытовых стоков, сточных вод целлюлозно-бумажной, текстильной, горнодобывающей и других отраслей промышленности.

В связи с этим применение сорбентов для очистки воды заставляет особое внимание уделять физико-химическому обоснованию рационального использования природных сорбентов для очистки воды от коллоидно-, молекулярно- и ионно-растворённых веществ.

Литература

1. Дрозд А.В., Климов В.Г., Моисеева И.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение АПАВ с родамином 6Ж // Зав. лабор. Диагност. матер. 1998. Т. 64. №5. С. 6.
2. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев.: Наук. Думка. 1974. 157 с.
3. Интенсификация очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ. Терехова Екатерина Львовна: Дис. канд. техн. наук. Хабаровск. 2004. 175 с.
4. Пушкарев В.В., Трофимов Д.И. Физико-химические особенности очистки сточных вод от ПАВ. М.: Химия. 1975. 144 с.
5. Проблемы очистки сточных вод, содержащих высокие концентрации анионных ПАВ / Л.И. Гущина, А.С. Грищенко, И.Л. Евлахова и др. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1991. 39 с.
6. Removal efficiency of anionic surfactants from chemical wastewater by treatment plant using coagulation precipitation process / A. Adachi, M. Kamide, T. Kodayshi & other // Env. Tech. 1990. V. 11. P. 133 – 140.
7. Гаузер Е.А. Коллоидная химия глинистых минералов и пленок / Е.А.Гаузер, Д.Л. Лебо. М: Гостехиздат. – 1947. – 323 с.
8. Мамедов Э.А. Очистка воды от красителей // Водоснабжение и санитарная техника. 2000. №9. С. 15 – 16.
9. Боев В.Ф., Чучалин И.С., Колганова Л.В. Технология обработки воды оборотных систем моек автотранспорта, содержащих ПАВ // Материалы академических чтений. СПб.: ГУПС. 2001. С. 66 – 69.
10. Тарасевич Ю.И. Физико-химические принципы рационального подбора природных сорбентов для адсорбционной очистки сточных вод от ПАВ // Укр.химический журнал. 1977. №9. С. 935 – 950.
11. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением брусита. Бобылева Светлана Анатольевна: Дис. канд. техн. наук. Новосибирск. 2005. 156 с.
12. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия. 1982. 169 с.
13. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев.: Наук. Думка. 1978. 176 с.
14. Соколов В.П., Чикунов Л.А. Физико-химические методы глубокой очистки сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1978. 46 с.
15. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз // Труды второй Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука. 1972. 252 с.
16. Медяник В.С. Получение и применение углеродных сорбентов из ископаемых углей Кузнецкого бассейна: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Кемерово. 2000. 30 с.
17. Crist Ray H., Martin J.R. Use of a novel formulation of kraft lignin for toxic metal removal from process waters // Separ. Sci. and Technol. 2004. V. 39. №7. P. 1535 – 1545.
18. Palma G., Freer J., Baeza J. Removal of metal ions by modified Pinus radiata bark and tannins from water solutions // Water Res. 2003. V. 37. №20. P. 4974 – 4980.
19. А.С. 1198013 СССР, МКИ С 02 F 1/28. Способ очистки сточных вод от органических соединений / Н.А. Конькова, Е.Д. Рушайло, В.Н. Клушин и др. Оpubл.1985. Бюл. №4.
20. Страженко Д.Н., Тарковская И.А. Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. Думка. 1972. Вып. 1. С. 32 – 35.
21. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. Киев: Наук. думка. 1983. 239. с.
22. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1971. 574 с.
23. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. Киев.: Наук. Думка. 1974. 157 с.
24. Куянцева Э.Э. Разработка технологии очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ и нефтепродуктов: Дис. канд. тех. наук:11.00.11. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 1994. 186 с.
25. Соболева О.А., Бадун Г.А., и др. Адсорбция неионогенного поверхностно-активного вещества тритон X-100 на твердых поверхностях из водных и неводных сред. // Вестник МУ. Сер. 2: Химия. 2007. Т. 48. №1. С.17.
26. Но Y.S., McKay G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat // Water, Air and Soil Pollut. 2004. V. 158. №1-4. P. 77 – 97.
27. Рязанцев А.А., Цыцктуева Л.А. Доочистка сточных вод на фильтрах с цеолитовой загрузкой // Водоснабжение и санитарная техника. 1994. №2. С. 28 – 29.

28. Разделение анионных, катионных, неионогенных поверхностно-активных веществ в гомологических рядах с использованием молекулярных сит / Е.Г. Кулапина, Р.К. Чернова, А.И. Кулапин, С.А. Митрохина и др. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. №7. С. 735 – 736.

29. Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Технологическая схема очистки сточных вод промышленных предприятий с использованием ирлитов // Тр. Сев.-Кавк. гос. технол. ун-та. 2002. №9. С. 51 – 53.

References

1. Drozd A.V., Klimov V.G., Moiseeva I.V. EHkstrakcionno-spektrfotometricheskoe opredelenie APAV s ro-daminom 6ZH // Zav. labor. Diagnost. mater. 1998. Т. 64. №5. S. 6.

2. Koganovskij A.M., Klimenko N.A. Fiziko-himicheskie metody ochistki promyshlennyh stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnyh veshchestv. Kiev.: Nauk. Dumka. 1974. 157 s.

3. Intensifikaciya ochistki stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnykh veshchestv. Terekhova Ekaterina L'vovna: Dis. kand. tekhn. nauk. Habarovsk. 2004. 175 s.

4. Pushkarev V.V., Trofimov D.I. Fiziko-himicheskie osobennosti ochistki stochnyh vod ot PAV. M.: Himiya. 1975. 144 s.

5. Problemy ochistki stochnyh vod, sodержashchih vysokie koncentracii anionnyh PAV / L.I. Gushchina, A.S. Grishchenko, I.L. Evlahova i dr. M.: CNIITEHNeftekhim. 1991. 39 s.

6. Removal efficiency of anionic surfactants from chemical wastewater by treatment plant using coagulation precipitation process / A. Adachi, M. Kamide, T. Kodayshi & other // Env. Tech. 1990. V. 11. P. 133 – 140.

7. Gauzer E.A. Kolloidnaya himiya glinistyh mineralov i plenok / E.A.Gauzer, D.L. Lebo. M: Gostekhizdat. – 1947. – 323 s.

8. Mamedov E.H.A. Ochistka vody ot krasitelej // Vodospabzhenie i sanitarnaya tekhnika. 2000. №9. S. 15 – 16.

9. Boev V.F., Chuchalin I.S., Kolganova L.V. Tekhnologiya obrabotki vody oborotnyh sistem moek avtotransporta, sodержashchih PAV // Materialy akademicheskikh chtenij. SPb.: GUPS. 2001. S. 66 – 69.

10. Tarasevich YU.I. Fiziko-himicheskie principy racional'nogo podbora prirodnyh sorbentov dlya adsorbcionnoj ochistki stochnyh vod ot PAV // Ukr.himicheskij zhurnal. 1977. №9. S. 935 – 950.

11. Sorbcionnaya ochistka stochnyh vod ot ionov tyazhelyh metallov s primeneniem brusita. Bobyleva Svetlana Anatol'evna: Dis. kand. tekhn. nauk. Novosibirsk. 2005. 156 s.

12. Smirnov A.D. Sorbcionnaya ochistka vody. L.: Himiya. 1982. 169 s.

13. Koganovskij A.M., Klimenko N.A. Fiziko-himicheskie osnovy izvlecheniya poverhnostno-aktivnyh veshchestv iz vodnyh rastvorov i stochnyh vod. Kiev.: Nauk. Dumka. 1978. 176 s.

14. Sokolov V.P., Chikunov L.A. Fiziko-himicheskie metody glubokoj ochistki stochnyh vod neftepererabatyvayushchih i neftekhimicheskikh predpriyatij. M.: CNIITEHNeftekhim. 1978. 46 s.

15. Fizicheskaya adsorbciya iz mnogokomponentnyh faz // Trudy vtoroj Vsesoyuznoj konferencii po teoreticheskim voprosam adsorbicii. M.: Nauka. 1972. 252 s.

16. Medyanik B.C. Poluchenie i primeneniye uglerodnyh sorbentov iz iskopaemyh uglej Kuzneckogo bassejna: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk. Kemerovo. 2000. 30 s.

17. Crist Ray H., Martin J.R. Use of a novel formulation of kraft lignin for toxic metal removal from process waters // Separ. Sci. and Technol. 2004. V. 39. №7. P. 1535 – 1545.

18. Palma G., Freer J., Baeza J. Removal of metal ions by modified Pinus radiata bark and tannins from water solutions // Water Res. 2003. V. 37. №20. P. 4974 – 4980.

19. A.S. 1198013 SSSR, MKI S 02 F 1/28. Sposob ochistki stochnyh vod ot organicheskikh soedinenij / N.A. Kon'kova, E.D. Rushajlo, V.N. Klushin i dr. Opubl. 1985. Byul. №4.

20. Strazhenko D.N., Tarkovskaya I.A. Adsorbciya i adsorbenty. Kiev: Nauk. Dumka. 1972. Vyp. 1. S. 32 – 35.

21. Koganovskij A.M. Adsorbciya i ionnyj obmen v processah vodopodgotovki i ochistki stochnyh vod. Kiev: Nauk. dumka. 1983. 239. s.

22. Voyuckij S.S. Kurs kolloidnoj himii. M.: Himiya. 1971. 574 s.

23. Koganovskij A.M., Klimenko N.A. Fiziko-himicheskie metody ochistki promyshlennyh stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnyh veshchestv. Kiev.: Nauk. Dumka. 1974. 157 s.

24. Kuyanceva E.H.EH. Razrabotka tekhnologii ochistki stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnyh veshchestv i nefteproduktov: Dis. kand. tekhn. nauk: 11.00.11. M.: RHTU im. D.I.Mendeleeva. 1994. 186 s.

25. Soboleva O.A., Badun G.A., i dr. Adsorbciya neionogennogo poverhnostno-aktivnogo veshchestva triton H-100 na tverdyh poverhnostyah iz vodnyh i nevodnyh sred. // Vestnik MU. Ser. 2: Himiya. 2007. T. 48. №1. S.17.

26. Ho Y.S., McKay G. Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat // Water, Air and Soil Pollut. 2004. V. 158. №1-4. P. 77 – 97.

27. Ryazancev A.A., Cicyktueva L.A. Doochistka stochnyh vod na fil'trah s ceolitovoj zagruzkoj // Vodospobzhenie i sanitarnaya tekhnika. 1994. №2. S. 28 – 29.

28. Razdelenie anionnyh, kationnyh, neionogennyh poverhnostno-aktivnyh veshchestv v gomologicheskikh ryadakh s ispol'zovaniem molekulyarnykh sit / E.G. Kulapina, R.K. Chernova, A.I. Kulapin, S.A. Mitrohina i dr. // Zhurn. analit. himii. 2003. T. 58. №7. S. 735 – 736.

29. Rubanovskaya S.G., Velichko L.N. Tekhnologicheskaya skhema ochistki stochnyh vod promyshlennykh predpriyatij s ispol'zovaniem irlitov // Tr. Sev.-Kavk. gos. tekhnol. un-ta. 2002. №9. S. 51 – 53.

*Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Astrakhan State University*

METHODS OF SORPTION CONCENTRATION OF SURFACE ACTIVE SUBSTANCES

Abstract: the scarcity of water resources and their pollution speaks about the need to provide the population with environmentally safe drinking water. This problem is very relevant at the present time. Accumulating in reservoirs, surface-active substances exert a strong toxic effect on flora and fauna, impair the organoleptic characteristics of water, and hinder the processes of self-purification of water bodies. The processes of destruction of the majority of surfactants in natural waters occur rather slowly. One of the effective ways to combat water pollution by surfactants is to prevent them from entering water. Many of the techniques are laborious enough, they require expensive equipment, they are not precise enough and express. Therefore, the development of simple, rapid, accessible techniques suitable for determining the content of surfactants of different classes in soils, sewage and other objects is still an important and urgent task. The article describes methods of sorption concentration of surface-active substances with the use of inorganic residues, and with the use of natural and synthetic sorbents. In the methods of sorption concentration of surfactants with the use of inorganic residues, as precipitating agents and sorbents, oxides of calcium, magnesium, aluminum, marble chips, bischofite, magnesium sulfate can be simultaneously used. A method using electrochemical destructive oxidation is also used. Natural sorbents include various natural porous hydrophobic materials, which, due to their structure, possess considerable sorption ability. Natural sorbents are very diverse because of the difference in structure and conditions of their formation. These include inorganic products of natural precipitation reactions (bauxites, laterites, ferrolites, etc.), clays (hydroaluminosilicates), active earths (silicates), as well as organic precipitates and products of the transformation of organic substances of plant and animal origin (muds of lakes and seas, humus, peat, lignite, etc.). The process of application is quite expensive, which significantly reduces the economic efficiency of the use of natural sorbents.

Keywords: sorption, inorganic residues, natural and sorbents, synthetic sorbents

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Зубкова О.А., кандидат технических наук, доцент,
Сергеева О.А., кандидат физико-математических наук, доцент,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация: представлены результаты газохроматографического определения токсичных органических веществ, выделяющихся из отделочных полимерных строительных материалов (ПСМ). Изучены продукты термического и термоокислительного разложения образцов ПСМ на основе полистирола и поливинилхлорида. Разработаны методики контроля экологической опасности продуктов деструкции таких полимеров с пределом обнаружения в 0,3 – 0,5 значений ПДК по основным экотоксикантам.

Ключевые слова: полимерные строительные материалы, термоокислительная деструкция, полистирол, поливинилхлорид, экотоксиканты, колонка-концентратор

Введение

Экологичность строительного материала представляется одним из важнейших его качеств наряду с прочностью, теплопроводностью и другими физико-техническими и механическими характеристиками, а отделочные материалы на основе полимеров, являются потенциально опасными для живых организмов, т.к. в процессе эксплуатации, подвергаясь внешним физическим и химическим воздействиям, выделяют в окружающую среду токсичные органические вещества, от которых существенно зависит продолжительность жизни человека, которая находится в прямой зависимости от эколого-гигиенических характеристик обитаемых помещений [1]. В соответствии с вышеизложенным, представляются актуальными исследования, направленные на разработку и совершенствование средств контроля, оценки и прогнозирования экологических качеств полимерных материалов, применяемых в строительстве [2].

Поскольку до сих пор, отсутствуют исчерпывающие, четкие данные и представления о деталях механизма процесса термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав отделочных ПСМ, о различной химической природе и строении веществ образующихся в условиях чрезвычайных ситуаций, а точный качественный и количественный состав продуктов пиролиза полимерных строительных материалов, не всегда известен, – то эту корреляцию (тип и строение полимера – продукты деструкции, загрязняющие воздух), – главным образом, устанавливают эмпирическим путем. Изучение механизма деструкции различных высокомолекулярных соединений и состава, образующихся при этом продуктов позволило бы существенно улучшить выбор техниче-

ских средств контроля, аналитических параметров и режимов определения токсичных загрязнителей воздуха обитаемых помещений [3].

Характер разложения, органических полимеров даже точно известного химического строения, весьма существенно зависит от условий проведения термической деструкции и поэтому накопленная информация о составе продуктов, образующихся в результате разложения образцов при классических исследованиях процесса термовоздействия, не отражает в полной мере состава смесей веществ, реально выделяющихся из отделочных материалов, в условиях чрезвычайных ситуаций.

Если температуры существенно превышают 500°C, то разложение большинства высокомолекулярных соединений будет сопровождаться образованием мелких осколков макромолекул, за счет протекания вторичных реакций, и в основном, в результате крекинга и окисления первичных продуктов пиролиза. Однако при термодеструкции, наряду с распадом полимера по случайному закону, происходит и процесс отщепления мономера – деполимеризация. Это можно представить себе как свободно-радикальный химический процесс, обратный полимеризации. Кроме этого, в результате термического и/или термоокислительного разложения происходят многочисленные последующие внутри- и межмолекулярные превращения, приводящие к образованию новых веществ.

Таким образом, при деполимеризации высокомолекулярных соединений, под температурным воздействием, состав продуктов пиролиза весьма и весьма сложен, но при этом всегда образуются заметные количества мономеров, иногда приближающиеся к 100%.

Таблица 1

Выход мономера при пиролизе полимерных строительных материалов		
№	Полимер	Выход мономера, % масс
1	Полиэтилен	0,1
2	Полипропилен	2,0
3	Полиизобутилен	20-50
4	Поливинилциклогексан	0,1
5	Цис-полиизопрен-1,4 (каучук)	12-15
6	Полистирол	40-60
7	Полиметилметакрилат	95
8	Политетрафторэтилен (фторопласт)	95
9	Полиакрилонитрил	1
10	Полиметакрилонитрил	85

Примечание: данные по выходу мономеров, получены методом аналитической пиролитической газовой хроматографии на модельных (т. е. чистых) полимерах

Анализ продуктов термической деструкции полимерных строительных материалов на основе полистирола и его сополимеров:

Полистирольные полимеры широко применяют для изготовления строительных материалов - как конструкционные материалы, для производства пленок, труб и других изделий технического или бытового назначения, для отделочных работ из полистирола и его сополимеров изготавливают декоративные и облицовочные плиты, а также пенопласты (пенополистиролы). Для повышения теплостойкости полистирола стирол сополимеризуют с другими мономерами: α -метилстиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, на основе которых выпускаются сополимеры САМ, СН, МС и сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (МСН).

Полистиролы легко перерабатываются в изделия литьем под давлением, экструзией, вакуум - и пневмопрессованием. Наиболее распространенным методом переработки полистирола и его сополимеров является литье под давлением. Однако уже при переработке полистиролов могут происходить процессы термической и термоокислительной деструкции макромолекул сополимеров. Деструкция обусловлена реакциями разрыва, замещения, диссоциации основной цепи полимера и элементарные реакции могут протекать как последовательно, так и параллельно. В зависимости от воздействия внешних факторов какие-то реакции могут оказаться преобладающими и будут определять механизм процесса и состав продуктов разложения в целом.

При термическом воздействии на полистиролы в интервале температур 150-200°C обнаруживают такие загрязнители воздушной среды, как стирол, этилбензол, метанол, формальдегид, пропионовый альдегид, оксиды углерода, ароматические и непредельные углеводороды. В случае сополимеров

стирола спектр выделяющихся веществ значительно сложнее. Наиболее распространенным из сополимеров стирола являются АБС-пластики, при термическом разложении которых в воздух обитаемых помещений поступают не только мономеры (стирол, акрилонитрил, бутадиен), но и токсичные продукты термоокислительной деструкции, дивинил и бензальдегид.

Токсикологические свойства веществ и высокая вероятность их выделения в воздух при термическом воздействии на отделочные материалы из полистирола и его сополимеров, показывают, что подлежащими обязательному контролю, загрязнителями являются следующие: акрилонитрил, стирол, циановодород, метилметакрилат, ацетальдегид, бензальдегид, толуол, бензол и предельные углеводороды, которые и следует определять при экологической и санитарно-химической оценке полимерных строительных материалов и технологий их изготовления [4].

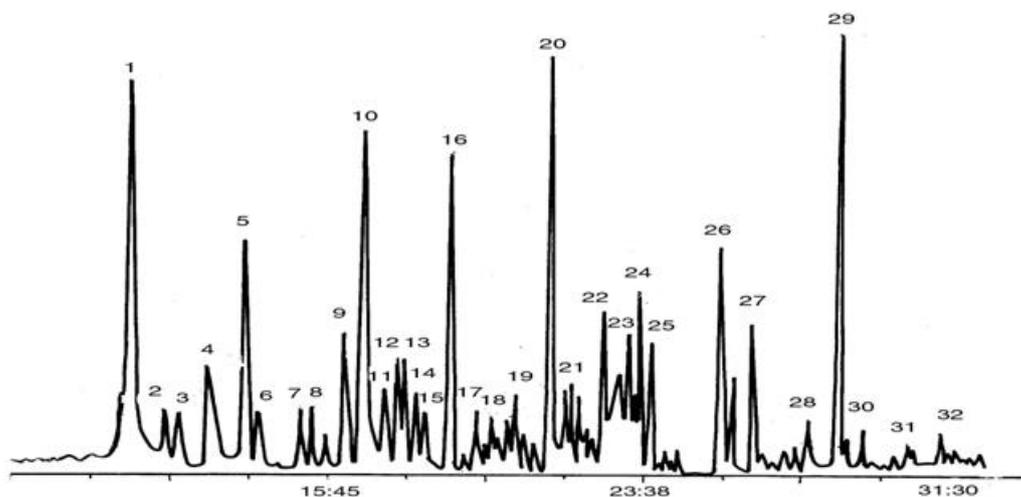
Авторами, методом газовой хроматографии, были исследованы продукты термического разложения полистирола и ряда его сополимеров с акрилонитрилом, метилметакрилатом и акриламидом.

Материалы и методы исследования

Пиролиз и газохроматографический анализы проводили на хроматографе «Цвет-500», оснащенным серийной пиролитической приставкой туннельного типа. Детектор пламенно-ионизационный, температура пиролиза 600±2°C, температура анализа в начале устанавливалась 80°C, затем через 25 мин. программировалась со скоростью 5°C/мин до 150°C, на изотермических участках температуру термостата поддерживали с точностью ±1°C. Использовали стеклянные и кварцевые капиллярные колонки (0,25 мм x 25 м) с SE-30, динонилфталатом или Uconе -LB-550 х. На входе в капиллярную колонку осуществляли деле-

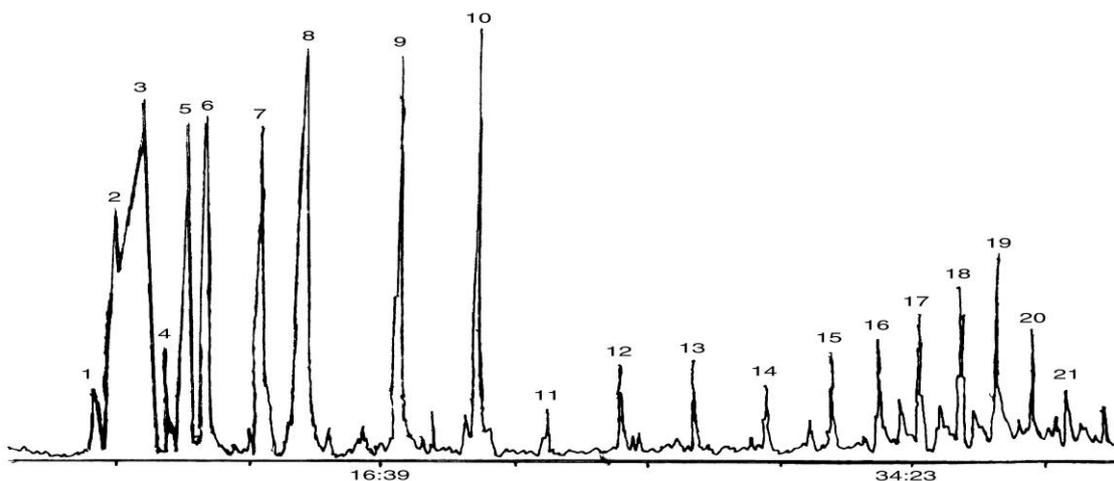
ние потока в отношении 1:100, что позволяло работать с навесками полимеров массой 0,1-2,0 мг. Время пиролиза устанавливалось 60 ± 1 с, а общее время газохроматографического анализа составля-

ло 80-90 мин. Типичные хроматограммы продуктов термического разложения полимеров (пирограммы) для навесок образцов 0,15-0,2 мг приведены на рис. 1-3.



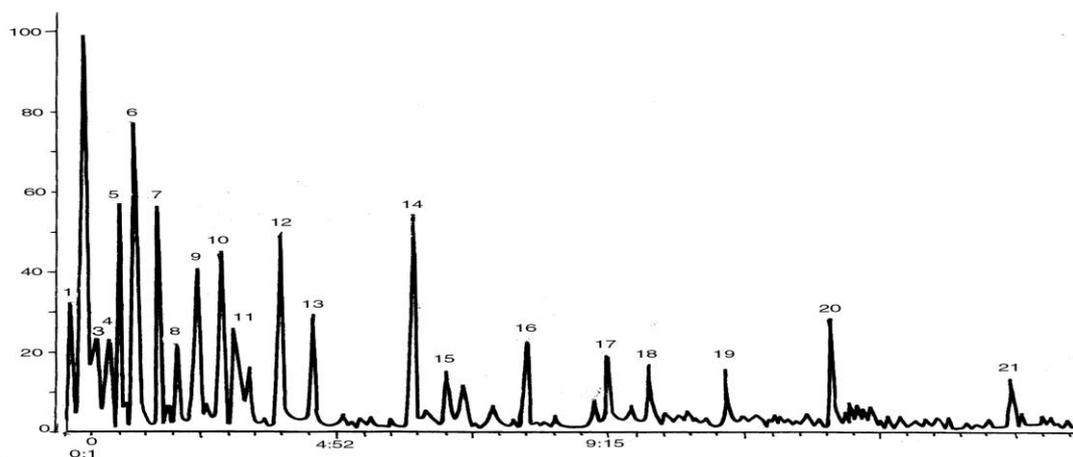
1 – метан, этан, этилен, пропан; 2 – метанол; 3 – ацетальдегид; 4 – бензол; 5 – толуол; 6 – диметилбензол; 7 – этилбензол; 8 – *n*-ксилол; 9 – *m*-ксилол; 10 – стирол; 11 – *n*-пропилбензол; 12 – *m*-этилтолуол; 13 – *p*-этилтолуол; 14 – диметилгептан; 15 – триметилгептан; 16 – *n*-метилстирол; 17 – *o*-метилстирол; 18 – *m*-метилстирол; 19 – *p*-метилстирол; 20 – индан; 21 – *m*-диэтилбензол; 22 – *p*-диэтилбензол; 23 – *o*-диэтилбензол; 24 – *o*-этилстирол; 25 – инден; 26 – *m*-этилстирол; 27 – *p*-этилстирол; 28 – *o*-дивинилбензол; 29 – *m*-дивинилбензол; 30 – *p*-дивинилбензол; 31 – нафталин; 32 – деканаль

Рис. 1. Хроматограмма продуктов термического разложения полистирола



1 – метанол; 2 – этанол; 3 – метилакрилат; 4 – метилпропионат; 5 – метилизобутират; 6 – метилметакрилат; 7 – ацетальдегид; 8 – бензол; 9 – толуол; 10 – диметилбензол; 11 – этилбензол; 12 – *m,n*-ксилолы; 13 – стирол; 14 – этилтолуол; 15 – *n*-диметилстирол; 16, 17 – *o,m,n*-метилстиролы; 18 – инданы; 19-21 – *o,m,n*-диэтилстиролы

Рис. 2. Хроматограмма легкокипящих продуктов пиролиза сополимера с метилметакрилатом марки МСН



1 – ацетон; 2 – метилхлорид; 3 – хлорэтан; 4 – изопентан; 5 – дихлорэтан; 6 – трихлорэтилен; 7 – винилхлорид; 8 – хлороформ; 9 – метилциклопентан; 10 – бензол; 11 – изогептен; 12 – толуол; 13 – ксилол; 14 – октен; 15 – метилциклогексан; 16 – дихлорбензол; 17 – тетрахлорбензол; 18 – нонан; 19 – стирол; 20 – дихлорнонан; 21 – нонаналь

Рис. 3. Хроматограмма продуктов термического разложения поливинилхлорида

Из рисунков видно, что продукты термического (и термоокислительного) разложения полистирола и его сополимеров с акрилонитрилом и метилметакрилатом представлены довольно сложными смесями предельных, ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, принадлежащих в основном ко II и III классам опасности с сильно выраженными резорбтивным и рефлекторным биологическими воздействиями на организм человека, даже в концентрациях много ниже ПДК с. с. Необходимо также иметь в виду, что при присутствии в воздухе паров воды и оксидов углерода, азота и серы, эти вещества обладают эффектом суммации действия.

Результаты количественных измерений концентраций методом внешнего стандарта (т. е. введением эталонных веществ с известной концентрацией) показывают, что пределы обнаружения зарегистрированных токсичных загрязнителей воздуха находятся в пределах 0,4-0,5 значений ПДК с. с, т.е. достаточных для надежного обнаружения в объектах окружающей среды. Предел определения (диапазон определения концентраций или диапазон линейности детектора) составляет, в среднем, для этих же соединений 120...150 единиц ПДК с. с, что вполне позволяет использовать газохроматографическую методику для определения экотоксикантов в дымах и дымовых газах при горении ПСМ при соответствующем контролируемом разбавлении смесей или делении потока газаносителя перед вводом смеси в аналитическую газохроматографическую колонку [5].

Анализ продуктов термического разложения полимерных строительных материалов на основе поливинилхлорида:

В общем объеме производства полимеров-термопластов доля поливинилхлорида (ПВХ)

весьма велика и составляет до 25%. Получаемые из него изделия (трубы, пленки, листы, фасонные детали) применяются для производства отделочных строительных материалов.

Ценными свойствами ПВХ являются: электро- и теплоизоляционная способность, высокая химическая стойкость при обычных температурах, и до 60°C он практически инертен по отношению к растворам солей всех металлов, к промышленным газам, действию смазочных масел, бензинов и спиртов.

Обладая многими достоинствами, поливинилхлорид неустойчив к энергетическим воздействиям, таким как свет, ионизирующее излучение, электрический разряд, повышенные температуры. С целью улучшения и стабилизации свойств ПВХ модифицируют, получая его в виде сополимеров с винилацетатом, винилиденхлоридом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, бутилакрилатом и другими соединениями.

Повышение устойчивости ПВХ к различного рода физическим, химическим и биологическим факторам достигается путем введения стабилизаторов, роль которых обычно выполняют различные металлсодержащие и органические соединения: оксиды, соли металлов органических и неорганических кислот, спирты, эфиры, алкоголяты, металлоорганические соединения. Среди упомянутых к наиболее эффективным относятся свинец- и кадмийсодержащие соединения, использование которых, ограничено из-за их высокой токсичности.

Ранее было показано, что уже при температуре 110-120°C разложение ПВХ протекает с заметной скоростью и даже частичная деструкция полимера сопровождается выделением хлорида водорода.

Дегидрохлорирование ПВХ резко возрастает с повышением температуры и вплоть до 350°C, основным летучим продуктом деструкции является хлороводород, а сопутствующими продуктами (до 3-5% об.) – бензол и другие ароматические углеводороды.

Методами газовой хроматографии, инфракрасной и масс-спектрометрии в продуктах термической и термоокислительной деструкции обнаружены такие соединения, как: ксилол, толуол, стирол, оксиды углерода, винилхлорид, дихлорбензол, трихлорэтилен, метилхлорид, хлорэтан и дихлорэтан.

С увеличением производства и применения ПВХ резко обострилась проблема анализа воздуха обитаемых помещений, особенно по определению в нем крайне токсичных веществ – свинецсодержащих соединений, сложных эфиров, органических кислот, а также винилхлорида и хлорида водорода. Большое разнообразие сложноэфирных пластификаторов и их применение в процессе получения ПВХ-композиций и ПВХ-материалов обуславливают объективную необходимость создания автоматизированных спектрально – хроматографических комплексов контроля их качественного и количественного состава в ПСМ, уровня миграции токсичных компонентов в окружающий воздух, особенно при тепловом, ультрафиолетовом, электромагнитном воздействиях или горении.

На рис. 3 представлена типовая хроматограмма продуктов горения образца поливинилхлорида. Как и следовало ожидать, они представлены в основном хлорорганическими, упомянутыми выше соединениями – типичными представителями биоактивных веществ с ярко выраженным рефлекторным и резорбтивным действием, относящимися ко II-III, и даже к I классу опасности (напр. хлорбутан, хлорэтилен). Эти экотоксины представляют серьезную угрозу здоровью и жизни человека, особенно в условиях чрезвычайных техногенных ситуаций (пожары, взрывы, террористические акты). Непредельные и ароматические соединения и их окисленные формы (альдегиды, спирты, кетоны) тоже в массе своей относятся к биологически активным веществам I-II классов опасности, и тоже, соответственно, требуют тщательного контроля их содержания в воздухе производственных помещений и прилегающих территорий, особенно, если персонал не оснащен индивидуальными и коллективными защитными системами и средствами [6].

Разработанная и примененная нами методика позволяет анализировать компоненты-продукты термического и термоокислительного разложения ПСМ из поливинилхлорида и его сополимеров на

уровне 0,3-0,5 значений ПДК основных токсичных соединений таких смесей. Относительная суммарная погрешность определения находится на уровне $\pm 6-8\%$, а предел обнаружения, например, винилхлорида составил $0,003 \text{ мг/м}^3$. Все это с учетом эффекта суммации экотоксинов дает возможность объективно оценивать степень угрозы жизни человека в бытовых, производственных и чрезвычайных условиях и прогнозировать развитие экологической ситуации.

Диапазон линейности детектора (т. е. предел определения) достигает в среднем для основных соединений 110-150 единиц ПДК м.р., что и определяет возможность надежного детектирования экотоксикантов горения ПВХ в довольно широких концентрационных пределах, и таким образом обуславливает весьма широкую перспективу использования газохроматографических методов контроля, как в строительных технологиях, так и в структуре ведомств гражданской обороны, МЧС, экологической и криминальной прокуратур.

Возможность использования газовой хроматографии в ЧС для контроля качества воздуха обосновывается и определяется достигнутым диапазоном линейности детектирования для этих классов соединений, составившим 100...150 единиц ПДКсс. относительная суммарная погрешность определения не превышает $\pm 7-10\%$.

Выводы

Обобщая, следует особо подчеркнуть, что газохроматографические методики контроля воздуха обитаемых помещений могут и должны быть положены в основу разработки автоматических систем безопасности и жизнеобеспечения. С целью определения аналитических параметров контроля полимерных строительных материалов, авторами были изучены на эталонных веществах минимально определяемые методом ГХ – ХМС количества токсичных микропримесей и диапазоны определяемых концентраций. Исследования показали, что использованные технические средства, позволяют в достаточно широком диапазоне концентраций, с требуемой чувствительностью метода обнаружения и диапазона концентраций, детектировать достаточно малые количества экотоксинов, выделяемых из ПСМ в воздух обитаемых помещений.

Колонки-концентраторы [7-9], с полученными сорбентами могут найти широкое применение при анализе микропримесей токсичных органических веществ, выделяющихся из отделочных полимерных строительных материалов в объекты окружающей среды.

Литература

1. Крушанов А.А. Универсальная парадигма экологии // *Философия науки*. Вып. 7. Формирование современной естественнонаучной парадигмы. М.: 2001. С. 124 – 148.
2. Асеева И.А. Философские и биоэтические аспекты развития новых конвергентных технологий как фактора трансформации среды обитания человека. Новосибирск, 2016. №2. С. 85 – 96.
3. «Зеленые» технологии в строительстве и в строительном материаловедении. Дмитриев А.Г., Рахманова И.А., Солоницина Н.О. В сборнике: Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: Материалы VII Международной научно-практической конференции. В 2-х частях / Под редакцией Т.Ю. Овсянниковой, И.Р. Салагор, 2017. С. 251 – 255.
4. Мукин Т.Д., Жетписбаева Л.Г. К вопросу внедрения зеленого строительства как системы (на примере проблем Восточной Сибири). В сборнике: Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: Материалы VII Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. Под редакцией Т.Ю. Овсянниковой, И.Р. Салагор. 2017. С. 272 – 275.
5. Сакодынский К.И. Панина Л.Н. Пористые полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: НИИ ТЭХИМ, 1987. С. 38.
6. Lukas J. Reactive polymers. XIV Surface-modified polymeric sorbents based on glycidil esters // *J. Chromatogr.* 1978. V. 153. P. 373 – 380.
7. Пат. 64379 Российская Федерация, МПК G01N 30/02. Колонка-концентратор с привитым азотсодержащим сополимером / Зубкова О.А., Зибарев П.В. и др. №2006145652/22; заявл. 21.12.2006; опубл. 27.06.2007. Бюл. №18.
8. Пат.56641 Российская Федерация, МПК G01N 30/02, 30/04. Колонка-концентратор для газовой хроматографии / Зибарев П.В., Зубкова О.А., Шепеленко Т.С. № 2005137998/22; заявл. 06.12.2005; опубл. 10.09.2006. Бюл. №25.
9. Пат.80958 РФ, МПК G01N 30/02 Колонка-концентратор для контроля микропримесей, выделяющихся из строительных материалов на основе поливинилхлорида / Зубкова О.А., Зибарев П.В., Зубкова Т.П. 2008. Бюл. №16.13 с.

References

1. Krushanov A.A. Universal'naya paradigma ehkologii // *Filosofiya nauki*. Vyp. 7. Formirovanie sovremennoj estestvennonauchnoj paradigmy. M.: 2001. S. 124 – 148.
2. Aseeva I.A. Filosofskie i bioehticheskie aspekty razvitiya novyh konvergentnyh tekhnologij kak faktora transformacii sredy obitaniya cheloveka. Novosibirsk, 2016. №2. S. 85 – 96.
3. «Zelenye» tekhnologii v stroitel'stve i v stroitel'nom materialovedenii. Dmitriev A.G., Rahmanova I.A., Solonitsina N.O. V sbornike: Investicii, stroitel'stvo, nedvizhimost' kak material'nyj bazis modernizacii i inovacionnogo razvitiya ehkonomiki: Materialy VII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. V 2-h chastyah / Pod redakciej T.YU. Ovsyannikovej, I.R. Salagor, 2017. S. 251 – 255.
4. Mukin T.D., ZHetpisbaeva L.G. K voprosu vnedreniya zelenogo stroitel'stva kak sistemy (na primere problem Vostochnoj Sibiri). V sbornike: Investicii, stroitel'stvo, nedvizhimost' kak material'nyj bazis modernizacii i inovacionnogo razvitiya ehkonomiki: Materialy VII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. V 2-h chastyah. Pod redakciej T.YU. Ovsyannikovej, I.R. Salagor. 2017. S. 272 – 275.
5. Sakodynskij K.I. Panina L.N. Poristye polimernye sorbenty dlya molekulyarnoj hromatografii. M.: НИИ ТЕНХИМ, 1987. S. 38.
6. Lukas J. Reactive polymers. XIV Surface-modified polymeric sorbents based on glycidil esters // *J. Chromatogr.* 1978. V. 153. P. 373 – 380.
7. Pat. 64379 Rossijskaya Federaciya, MPK G01N 30/02. Kolonka-koncentrator s privyтым azotsoderzhashchim sopolimerom / Zubkova O.A., Zibarev P.V. i dr. №2006145652/22; zayavl. 21.12.2006; opubl. 27.06.2007. Byul. №18.
8. Pat.56641 Rossijskaya Federaciya, MPK G01N 30/02, 30/04. Kolonka-koncentrator dlya gazovoj hromatografii / Zibarev P.V., Zubkova O.A., SHepelenko T.S. № 2005137998/22; zayavl. 06.12.2005; opubl. 10.09.2006. Byul. №25.
9. Pat.80958 RF, MPK G01N 30/02 Kolonka-koncentrator dlya kontrolya mikroprimesej, vydelyayushchihsya iz stroitel'nyh materialov na osnove polivinilhlorida / Zubkova O.A., Zibarev P.V., Zubkova T.P. 2008. Byul. №16.13 s.

*Zubkova O.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Sergeeva O.A., Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph.D.) Associate Professor,
Tomsk State University of Architecture and Building*

**CONTROL OF ENVIRONMENTAL HAZARDS OF THERMAL-SOUGH PRODUCTS
DETERMINING MODERN FINISHING POLYMERIC BUILDING MATERIALS**

Abstract: the results of gas-chromatographic determination of current-toxic organic substances released from finishing polymeric building materials (PBM) are presented. The products of thermal and thermo-oxidative decomposition of PBM samples based on polystyrene and polyvinyl chloride were studied. Methods for controlling the environmental hazard of degradation products of such polymers with a detection limit of 0.3-0.5 MPC values for the main ecotoxicants are developed.

Keywords: polymeric building materials, thermo-oxidative destruction, polystyrene, polyvinyl chloride, ecotoxicants, column-concentrator

*Рябков Е.Д., магистр,
Крапивко А.Л., магистр,
Мартынов Л.Ю., аспирант,
Рагуткин А.В., кандидат технических наук,
Зайцев Н.К., доктор химических наук, доцент,
Яштулов Н.А., доктор химических наук, профессор,
Московский технологический университет*

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания РФ (проект №13.3140.2017/ПЧ)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА МЕДНОМ КВАЗИМИКРОЭЛЕКТРОДЕ

Аннотация: в настоящее время представляет большой интерес разработка новых электрохимических датчиков для определения соединений в различных субстратах. Метод вольтамперометрии, используемые в данном исследовании, позволяют проводить анализы субстратов в полевых условиях практически без пробоподготовки. Данное исследование проводилось с целью изучения возможности использования медного квазимикроэлектрода для количественного определения глюкозы в модельных водных растворах и в реальных образцах – в крови человека. В данной статье описан процесс изготовления медного индикаторного квазимикроэлектрода, рабочая поверхность которого представляет собой ансамбль сечений медных нитей диаметром 50 мкм. Приведена методика определения глюкозы методом вольтамперометрии в водных растворах, а также приведены результаты испытания изготовленного медного сенсора при количественном определении глюкозы в крови человека. Проведено сравнение результатов измерений на изучаемом медном сенсоре с референтным прибором. Описаны статистически обработанные результаты, полученные при определении глюкозы. Рассмотрены преимущества меди как электродного индикаторного материала. В дальнейшем разработанный датчик сможет найти применение в медицине.

Ключевые слова: вольтамперометрия, электрохимический анализ, медный индикаторный электрод, микроэлектроды, определение глюкозы

Введение

На сегодняшний день остается актуальной тема разработки и исследования новых сенсоров для качественного и количественного определения соединений в технологических, биологических и экологических субстратах, медицинских препаратах и продуктах питания методами вольтамперометрического анализа, которые позволяют проводить такие анализы практически без пробоподготовки. Востребованным является, например, количественное определение глюкозы в крови и моче человека и животных.

Использование меди в качестве электродного материала представляет интерес благодаря ее относительной дешевизне, механической прочности, высокой электропроводности, возможности регенерации и модификации ее поверхности, а также за счет собственных каталитических свойств меди. Медный электрод способен сохранять чувствительность в течение длительного времени (более 3-х месяцев), в то время как для электродов из благородных металлов характерна пассивация поверхности за счет адсорбции продуктов электрохимической реакции. Металлическая медь легкодоступна в достаточно чистом состоянии в виде проволоки различного диаметра [1].

Для меди характерны степени окисления +1 и +2, причем их относительную устойчивость можно регулировать составом раствора. Оксиды меди обладают ярко выраженными основными свойствами, амфотерность меди выражена крайне слабо. Это позволяет использовать медные электроды в сильнощелочных растворах, причем образующиеся на поверхности электрода оксиды остаются нерастворимыми. За счет существования различных степеней окисления и низкой растворимости оксидов медь и ее оксиды способны проявлять электрокаталитическую активность, что успешно применяется при определении широкого круга неорганических и органических веществ. Так, за счет селективного электрокаталитического окисления углеводов на медном электроде, используемом в качестве детектора в хроматографии и капиллярном электрофорезе, удалось достичь в ранее выполненных исследованиях одних из самых низких пределов обнаружения для глюкозы и ее производных [2].

Экспериментальная часть

Для проведения вольтамперметрических измерений использовался вольтамперметрический анализатор модели Экотест-ВА («Эконикс-Эксперт», РФ) с хлорид серебранным электродом сравнения ЭСр-10103 и

платиновым вспомогательным электродом ЭПЛ-02 (ПО «Измеритель», Беларусь).

В качестве фонового электролита использовался раствор NaOH концентрации 0,1 М (дистиллированная вода ГОСТ 6709-72, гидроксид натрия (NaOH), твердый, хч, ГОСТ 4328-77), а анализируемые растворы глюкозы готовились из глюкозы (порошок), ГОСТ 6038-79.

Использовались стандартные методики для снятия вольт-амперограмм в режиме циклической постоянноточковой вольтамперометрии и в режиме постоянноточковой хроноамперометрии при постоянном потенциале.

Эксперимент по измерению концентрации глюкозы в человеческой крови проводился в один день. В этот же день была построена калибровочная зависимость для медного микроэлектрода на пяти растворах с различной концентрацией глюкозы, каждый из которых измеряли 5 раз. По данной градуировочной

зависимости рассчитывали концентрацию глюкозы в крови.

Во время эксперимента было отобрано три образца крови, каждый из которых сразу пошел на два параллельных измерения (капля крови на полоску глюкометра и 20 мкл в электрохимическую ячейку).

В качестве референтного прибора при определении концентрации глюкозы в крови человека использовался портативный глюкометр Accu-Check Perfoma Nano.

Разработка и изготовление медного микроэлектрода

При разработке модели медного микроэлектрода была взята за основу модель классического медного макроэлектрода за тем исключением, что у разрабатываемого электрода рабочая поверхность будет образована сечением стеклянного цилиндрического моноблока с впаянным в него пучком медных нитей.

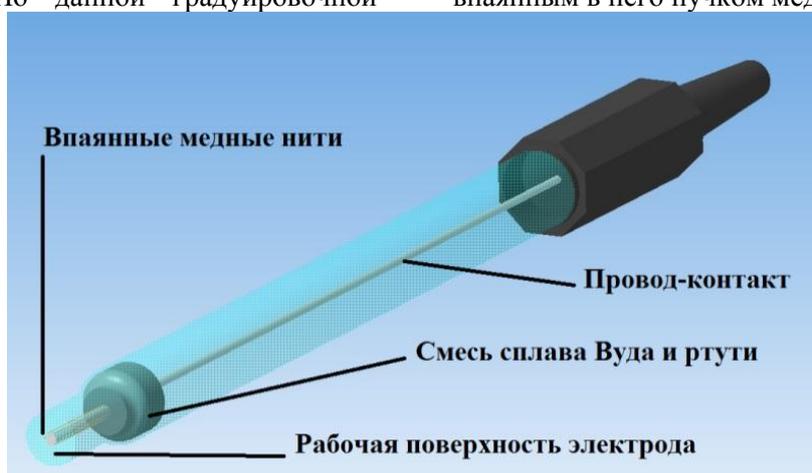


Рис. 1. 3-D модель медного микроэлектрода

Процесс изготовления медного микроэлектрода (рис. 1) можно разделить на несколько этапов:

1. впаивание медных нитей;
2. припаивание «головки» будущего электрода к корпусу;
3. шлифование внутренней поверхности электрода;
4. припаивание к заготовке провода-контакта;
5. подготовка рабочей поверхности электрода к работе.

Первый этап. Сначала были взяты катушка медной проволоки с диаметром сечения 50 мкм, стеклянный стержень и стеклянная трубка с практически совпадающими диаметрами и длиной (у трубки внутренний диаметр), чтобы стержень легко входил в трубку. Затем были отрезаны несколько нитей медной проволоки, длиной примерно равной длине стержня, и помещены в пространство между внутренней поверхностью трубки и внешней поверхностью стержня.

Получившаяся заготовка нагревалась на газовой горелке до тех пор, пока соприкасающиеся поверхности стержня и трубки не спаялись друг с другом. У получившейся детали на фрезерном станке отрезали один конец и с этой стороны отрезали еще цилиндр длиной примерно 1 см. Далее работали с получившимся цилиндром длиной 1 см.

Второй этап. Далее взяли стеклянную трубку с внешним диаметром равным внешнему диаметру трубки с первого этапа и внутренним диаметром немного большим, чем внутренний диаметр трубки, использованной на первом этапе, и газовой горелкой припаяли его к цилиндру с вплавленными медными нитями.

Третий этап. Далее перешли к шлифованию внутренней поверхности электродной заготовки. Она осуществлялась на токарном станке путем вращения медного стержня у внутренней поверхности заготовки, которая была покрыта

смесью абразива и воды. Сначала использовался более грубый абразив – маршалит, а потом использовалась алмазная паста.

Четвертый этап. Затем электродная заготовка была опущена в работающую ультразвуковую ванну, наполненную водой с температурой 90°C. Во внутреннюю часть заготовки были помещены гранулы сплава Вуда (общим объемом 0,5 мл) и добавлено 200 мкл ртути пипет-дозатором. Когда

сплав Вуда расплавился, в образовавшийся расплав с ртутью был опущен провод-контакт, после чего ультразвуковую ванну выключили, и дали расплаву медленно остыть вместе с водой. Когда расплав в заготовке застыл, и провод-контакт прочно припаялся, была начата подготовка рабочей поверхности электрода (рис. 2).



Рис. 2. Изготовленный медный электрод

Пятый этап. Подготовка поверхности электрода заключалась в ее полировке: все медные нити должны выходить на поверхность, рабочая поверхность должна быть максимально плоской. Процесс шлифования проводился смоченной в воде фильтровальной бумагой с нанесенным абразивом до появления на поверхности точек сечения

медных нитей. Процесс контролировался с помощью WEB-микроскопа.

Обсуждение результатов

Поверхность изготовленного электрода была исследована с помощью WEB-микроскопа (рис. 3). На фотографии видны точки сечения медной нити. По фотографии видно, что подготовка рабочей поверхности была проведена успешно.



Рис. 3. Фотография рабочей поверхности изготовленного медного электрода

С помощью фотографии можно оценить площадь активной медной поверхности электрода, принимая поверхность сечения нитей за поверхность плоского диска и пренебрегая неровностями на ней. Видно, что на рабочую

поверхность электрода выходят девять медных нитей. Учитывая, что диаметр каждой нити равен 50 мкм ($R = 25$ мкм), можно рассчитать площадь активной медной поверхности:

$$S = \pi R^2 \cdot n = 3,14 \cdot (2,5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 9 = 1,76 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2,$$

где n – число медных сечений. Так как по размеру рабочие электроды классифицируются на макро-, микро- и ультрамикроэлектроды, то можно отнести изготовленный электрод к микроэлектродам. Ведь площадь его активной медной поверхности лежит в диапазоне от $3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2$ (ультрамикроэлектроды) до $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ (макроэлектроды)

Обсуждение результатов

Для электрокаталитического окисления глюкозы необходима щелочная среда [3-14]. Поэтому в качестве фонового электролита имеет смысл использовать раствор NaOH с концентрацией $0,1 \text{ моль/см}^3$. На рис. 4 видно, что электрокаталитическое окисление глюкозы происходит при потенциале на рабочем электроде 600 мВ.

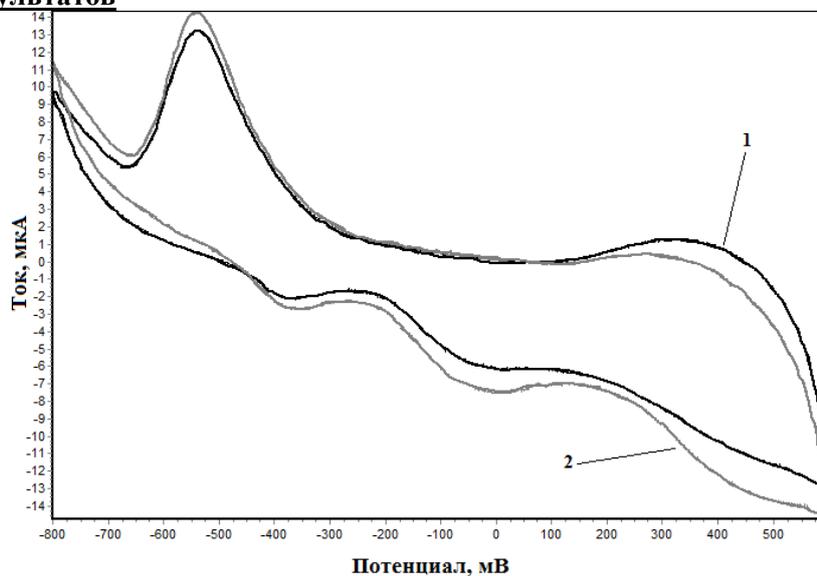


Рис. 4. Циклическая постояннотоковая вольт-амперограмма изготовленного медного электрода в 0,1 М NaOH (1) и с добавкой 0,0074 М глюкозы (2). Скорость развертки потенциала 12 мВ/сек

На рис. 5 показана калибровочная зависимость изменения силы тока на рабочем электроде от

концентрации глюкозы и уравнение функции соответственно.

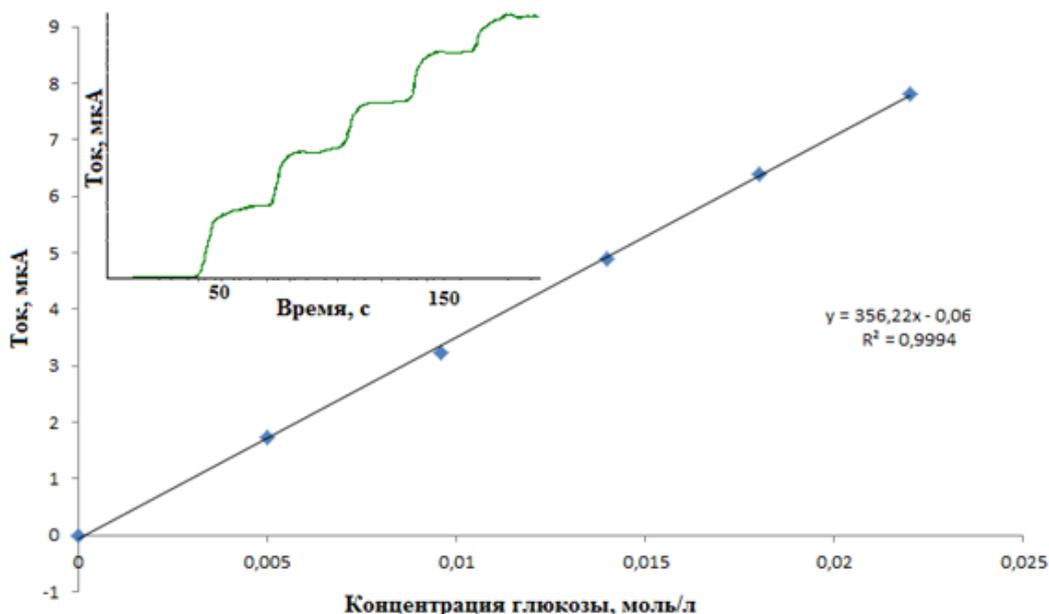


Рис. 5. Калибровочная зависимость для глюкозы, измеряемая в хроноамперометрическом режиме при потенциале 600 мВ и с NaOH 0,1 М и хроно-амперограмма соответственно (сверху). Концентрация глюкозы указана в электрохимической ячейке

Чувствительность
 $\hat{S} = 356,2 \text{ мкА/(моль/л)}$

Стандартное отклонение

$$S = \frac{\sum(I_i - I_{\text{ср}})^2}{n-1} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ мкА}$$

Относительное стандартное отклонение (в условиях сходимости)

$$S_r = \cdot 100\% = 16\%$$

Предел обнаружения (при условии 3-х кратного превышения сигнал/шум)

$$C_{\text{Lim}} = \frac{3 \cdot S}{\hat{s}} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

В табл. 1 приведены результаты измерений методом введено-найденно. В электрохимическую ячейку объемом 25 см³ делалась добавка раствора глюкозы пипет-дозатором объемом 1 см³. Концентрации глюкозы в электрохимической ячейке указаны с учетом разбавления. Расчеты значений найденных концентраций производились по построенной калибровке.

Таблица 1

Результаты определения глюкозы в контрольных растворах

№	Концентрация глюкозы в контрольном растворе, моль/дм ³	Найденная концентрация глюкозы, моль/дм ³		Относительное стандартное отклонение; S _r , %	Относительная погрешность; Δ _{о.г.} , % $\frac{(X_{\text{ср}} - X_{\text{д}})}{X_{\text{д}}} \cdot 100\%$
		X, моль/дм ³	X _{ср} ± ΔX, моль/дм ³ (P = 0,95, n = 3)		
1	0,0005	0,00056 0,00047 0,00063	0,00055 ± 0,00017	16,6%	9%
2	0,005	0,0054 0,0048 0,0059	0,0054 ± 0,0011	10,2%	7%
3	0,05	0,051 0,054 0,052	0,052 ± 0,0033	3,1%	4%

Анализ реальных образцов

Также изготовленный электрод был протестирован при измерении концентрации глюкозы в крови человека. Известно, что в крови человека из сахаров содержится только глюкоза, следовательно, если сделать добавку крови в электрохимическую ячейку с раствором NaOH 0,1 М и наложить потенциал на рабочий медный электрод равный 600 мВ, то тогда глюкоза, содержащаяся в крови, подвергнется

электрокаталитическому окислению и вызовет движение заряженных частиц. Таким образом возникнет электрический ток, который можно будет зафиксировать и использовать, как аналитический сигнал.

Результаты определения концентрации глюкозы в крови методом вольтамперометрии соотнесенные с показаниями референтного прибора приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты измерения количества глюкозы в крови

№	Концентрация глюкозы определенная глюкометром, ммоль/дм ³	Концентрация глюкозы, полученная по методике с медным микроэлектродом, ммоль/дм ³	Погрешность относительно показаний глюкометра, %
1	5,8	5,56	4,1%
2	5,8	6,14	5,9%
3	5,8	6,35	9,5%

Заключение

Научная новизна настоящей работы заключается в том, что медный сенсор выполняется в виде ансамбля медных микропроводов, впаянных в стеклянный моноблок, так что при измерении данным сенсором нет необходимости в перемешивании раствора в электрохимической ячейке, т. к. стационарный режим диффузии устанавливается очень быстро. Но при этом не наблюдается ситуа-

ции, когда радиальная диффузия становится доминирующей и форма вольтамперограммы приобретает характерный S-образный вид. Этого не происходит, потому что диаметр сечения медных нитей, использованных при изготовлении электрода, превышает 20 мкм и составляет 50 мкм. Следовательно, на изготовленном электроде возможно наблюдать только часть микроэлектродных эффектов.

Практическая значимость данной работы состоит в том, что результаты данной работы могут быть непосредственно использованы в качестве инструментально-методического обеспечения для целого ряда отечественных вольтамперометриче-

ских анализаторов. Созданные и исследованные нами сенсоры в перспективе планируется использовать для создания серии детекторов для хроматографии и капиллярного электрофореза.

Литература

1. Использование медных индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе / Л.Ю. Мартынов, А.О. Наумова, Н.К. Зайцев и др. // Тонкие Химические Технологии. 2016. Т. 11. №5. С. 26 – 41.
2. Медный и серебряный электроды для потенциометрического и вольтамперометрического определения глюкозы и других углеводов / И.Ф. Абдуллин, Г.К. Будников, Ю.Н. Баканина и др. // Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. №10. С. 1075.
3. Electrocatalysis and Amperometric Detection Using an Electrode Made of Copper Oxide and Carbon Paste / Xie Y. et al. // Anal. Chem. 1991. V. 63. №17. P. 1714 – 1719.
4. Luo M.Z. Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes / Luo M.Z. et al. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 387. №1-2. P. 87 – 94.
5. Potentiometric Flow-Injection Determination of Sugars Using a Metallic Copper Electrode / Alexander P.W. et al. // Analytical Letters. 1985. V. 18. №16. P. 1953 – 1978.
6. Kinetics and Mechanism of Glucose Electrooxidation on Different Electrode-Catalysts / Vasilyev Yu.B. et al. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 196. №1. P. 127 – 144.
7. The Determination of Reducing Carbohydrates Using a Cation-Exchange Column and Potentiometric Detection with a Metallic Copper Electrode / Cowie C.E. et al. // Chromatographia. 1986. V. 21. N7. P. 417 – 419.
8. Electrocatalysis and Detection of Amino Sugars, Alditols, and Acidic Sugars at a Copper-Containing Chemically Modified Electrode / Prabhu S.V. et al. // Anal. Chem. 1989. V. 61. №20. P. 2258 – 2263.
9. Constant Potential Amperometric Detection of Carbohydrates at a Copper-Based Chemically Modified Electrode / Prabhu S.V. et al. // Anal. Chem. 1989. V. 61. №8. P. 852 – 856.
10. Constant Potential Amperometric Detection at a Copper-Based Electrode: Electrode Formation and Operation / Luo P. et al. // Anal. Chem. 1990. V. 62. №7. P. 752 – 755.
11. High-pH ion-exchange separation and electrochemical detection of alditols, carbohydrates and acidic sugars / Prabhu S.V. et al. // Journal of Chromatography A. 1990. V. 503. №1. P. 227 – 235.
12. Comparison of metallic electrodes for constant-potential amperometric detection of carbohydrates, amino acids and related compounds in flow systems / Luo P. et al. // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 244. P. 169 – 178.
13. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes / Marioli J. et al. // Electrochem. Acta. 1992. V. 37. №7. P. 1187 – 1197.
14. Electrocatalytic oxidation of carbohydrates at copper (II) – modified electrodes and its application to flow-through detection / Kano K. et al. // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 372. №1-2. P. 137 – 143.

References

1. Ispol'zovanie mednyh indikatornyh ehlektrodov v vol'tamperometricheskom analize / L.YU. Martynov, A.O. Naumova, N.K. Zajcev i dr. // Tonkie Himicheskie Tekhnologii. 2016. T. 11. №5. S. 26 – 41.
2. Mednyj i serebryanyj ehlektrody dlya potenciometricheskogo i vol'tamperometricheskogo opredeleniya glyukozy i drugih uglevodov / I.F. Abdullin, G.K. Budnikov, YU.N. Bakanina i dr. // Zhurnal analiticheskoy himii. 1998. T. 53. №10. S. 1075.
3. Electrocatalysis and Amperometric Detection Using an Electrode Made of Copper Oxide and Carbon Paste / Xie Y. et al. // Anal. Chem. 1991. V. 63. №17. R. 1714 – 1719.
4. Luo M.Z. Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes / Luo M.Z. et al. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 387. №1-2. R. 87 – 94.
5. Potentiometric Flow-Injection Determination of Sugars Using a Metallic Copper Electrode / Alexander P.W. et al. // Analytical Letters. 1985. V. 18. №16. P. 1953 – 1978.
6. Kinetics and Mechanism of Glucose Electrooxidation on Different Electrode-Catalysts / Vasilyev Yu.B. et al. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 196. №1. R. 127 – 144.
7. The Determination of Reducing Carbohydrates Using a Cation-Exchange Column and Potentiometric Detection with a Metallic Copper Electrode / Cowie C.E. et al. // Chromatographia. 1986. V. 21. N7. P. 417 – 419.
8. Electrocatalysis and Detection of Amino Sugars, Alditols, and Acidic Sugars at a Copper-Containing Chemically Modified Electrode / Prabhu S.V. et al. // Anal. Chem. 1989. V. 61. №20. P. 2258 – 2263.

9. Constant Potential Amperometric Detection of Carbohydrates at a Copper-Based Chemically Modified Electrode / Prabhu S.V. at al. // *Anal. Chem.* 1989. V. 61. №8. P. 852 – 856.
10. Constant Potential Amperometric Detection at a Copper-Based Electrode: Electrode Formation and Operation / Luo P. at al. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. №7. R. 752 – 755.
11. High-pH ion-exchange separation and electrochemical detection of alditols, carbohydrates and acidic sugars / Prabhu S.V. at al. // *Journal of Chromatography A.* 1990. V. 503. №1. R. 227 – 235.
12. Comparison of metallic electrodes for constant-potential amperometric detection of carbohydrates, amino acids and related compounds in flow systems / Luo P. at al. // *Anal. Chim. Acta.* 1991. V. 244. R. 169 – 178.
13. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes / Marioli J. at al. // *Electrochem. Acta.* 1992. V. 37. №7. R. 1187 – 1197.
14. Electrocatalytic oxidation of carbohydrates at copper (II) – modified electrodes and its application to flow-through detection / Kano K. at al. // *J. Electroanal. Chem.* 1994. V. 372. №1-2. R. 137 – 143.

*Ryabkov E.D., Master of Arts (M.A.),
Krapivko A.L., Master of Arts (M.A.),
Martynov L.Yu., Postgraduate,
Ragutkin A.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Zaytsev N.K., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Associate Professor,
Yashtulov N.A., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Moscow Technological University*

DETERMINATION OF GLUCOSE IN AQUEOUS SOLUTIONS BY VOLTAMMETRY AT THE COPPER QUASIMICROELECTRODE

Abstract: development of new sensors for detecting substances in different environments is now of great interest. Voltammetry methods, used in this article, allow one to carry out analysis in the field with almost no sample preparation. This study was carried out to investigate possibilities of quantitative glucose determination on copper quasimicroelectrode in aqueous solutions, including human blood. Process of preparation of copper indicator quasimicroelectrode with effective area consisting of ensemble of copper wires is described in this article. Glucose determination technique in aqueous solutions and the results of testing this electrode in quantitative determination of glucose in human blood are reported. The comparison of the results of investigated copper sensor with reference sensor is carried out. Statistically processed results of glucose determination are described. Copper advantages as electrode material are discussed. Designed electrode can find application in medical analysis laboratories and portable devices for glucose determination in the field.

Keywords: voltammetry, electrochemical analysis, copper indicator electrode, microelectrodes, glucose determination