

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**VI Международная школа-конференция  
для студентов, аспирантов и молодых ученых**

**ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА  
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВОЗНАНИИ**

**(Уфа, 9-13 октября 2013 г.)**

**Сборник трудов**

**Том III**

**Химия**

**Уфа  
РИЦ БашГУ  
2013**

УДК 51+53  
ББК 22.1+22.3  
Ф94

*Сборник издан при финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 13-01-06832\_мол\_э)  
и за счет внебюджетных средств БашГУ*

***Редакционная коллегия:***

доктор химических наук, профессор **Р.М. Ахметханов**  
(ответственный редактор);  
кандидат химических наук, доцент **М.В. Базунова**;  
кандидат химических наук **В.В. Чернова**

**Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании:** материалы Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 3. Химия. 9-13 октября 2013 г. /отв. ред. Р.М. Ахметханов. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. - 120 с.

ISBN 978-5-7477-333-3

В сборнике помещены научные статьи участников VI Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» 2013 г. Научные статьи воспроизводятся с представленных авторами оригиналов.

УДК 51+54  
ББК 22.1+24

ISBN 978-5-7477-333-3

© БашГУ, 2013

## **СОСТАВЫ ДЛЯ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ**

Бапанина Г.Н., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

В последние годы большую актуальность приобрели вопросы, связанные с интенсификацией развития нефтедобывающей отрасли. В настоящее время в России крупные месторождения характеризуются значительным истощением наиболее продуктивных пластов, высокой обводненностью добываемой нефти. В эксплуатацию вводятся новые месторождения со сложным геологическим строением и ухудшенными коллекторскими свойствами, затрудняющими извлечение нефти. Поэтому важное значение приобретают проблемы повышения эффективности разработки месторождений, создание новых технологий, учитывающих специфику запасов нефти, приводящих к наиболее полному извлечению нефти из недр. Увеличение нефтеотдачи пластов – одно из основных направлений научно – технического прогресса в нефтедобывающей отрасли.

Известно, что с помощью освоенных методов эксплуатации месторождений удается добыть всего лишь около половины геологических запасов нефти. Существенное увеличение нефтеотдачи пластов, разрабатываемых заводнением, может быть достигнуто только за счет устранения причин неполного извлечения нефти, к основным из которых следует отнести:

- негативное проявление ионно – молекулярных поверхностных сил на межфазных границах в системе нефть – вода – порода, препятствующих вытеснению нефти из части пор неоднородной капиллярно – пористой среды пласта;

- гравитационную сегрегацию, а также неблагоприятное соотношение вязкостей нефти и закачиваемой воды, обуславливающих уменьшение объема пласта, охваченного процессом вытеснения;

- геолого-физическую неоднородность строения и свойств породы коллектора на макро- и микроуровне, усиливающуюся в конечном счете дисперсию гидродинамических, энерго – и массообменных процессов в пласте.

Большие резервы увеличения нефтеотдачи скрыты в использовании физико – химических методов воздействия на нефтяные пласты, в частности введением в продуктивные пласты различного рода химических реагентов. Одни из них (поверхностно – активные вещества ПАВ), растворители, углекислый газ и другие) позволяют

частично или полностью устранить негативное влияние капиллярных сил. Другие изменяют реологические свойства и структуру фильтрационных потоков пластовых флюидов, снижают гидродинамическую анизотропию пласта (полимерные растворы, гели, эмульсии, пены). Решая проблемы повышения нефтеотдачи пластов, разрабатываемых заводнением, нефтяники широко используют химические методы.

Химические методы, направленные на увеличение объемов добычи нефти, как правило, связаны с использованием поверхностно – активных веществ (ПАВ). По одной из существующих технологий ПАВ посредством эмульгирования способствует высвобождению нефти из пластов различных пород. По другой – ПАВ могут преимущественно смачивать породу, высвобождая, таким образом, имеющуюся там нефть. На практике все эти механизмы имеют право на существование.

В таких процессах применяются составы на основе высокоэффективных анионоактивных и неионогенных ПАВ. При выборе того или иного ПАВ очень важна «цена вопроса», так как в случае использования химических методов нельзя надеяться на увеличения добычи нефти более чем на 5 – 10 %. Поэтому в основном применяют анионоактивные ПАВ, изредка совместно с неионогенными.

В этой связи целью работы явилось изучение возможности использования отходов нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств в составах для нефтевытеснения.

Известно, что основной характеристикой ПАВ является его поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение - стремление вещества (жидкости или твердой фазы) уменьшить избыток своей потенциальной энергии на границе раздела с другой фазой (поверхностную энергию). Определяется как работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз.

На практике для определения поверхностного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор ПАВ» используют сталагмометры.

Сталагмометр СТ-1 предназначен для определения поверхностного натяжения растворов ПАВ методом определения числа капель, выдавливаемых на границах: раствор – ПАВ – антиполярная жидкость или раствор ПАВ - воздух.

Для определения поверхностного натяжения готовились водные растворы ПАВ с их различным содержанием. Далее шприц наполняли нефтью с известной плотностью и опускали в стакан с водным

раствором ПАВ. Поверхностное натяжение на границах двух жидкостей рассчитывали по формуле:

$$\sigma = A * \rho / n$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение, мН/м;

A - постоянная капилляра;

$\rho$  – плотность нефти; г/см<sup>3</sup>

n – число капель.

Для определения постоянной капилляра измеряли поверхностное натяжение на границе дистиллированная вода - бензол.

Плотность  $\rho$  нефти определяли ареометром. Число капель взяли как среднее из 10-20 определений.

Для определения поверхностного натяжения на границе «водный раствор ПАВ - воздух» использовали пипетку емкостью 5 мл, закрепленную вертикально в штативе.

В качестве стандартной жидкости использовали дистиллированную воду ( $\sigma_0 = 78$  мН/м). Для измерения поверхностного натяжения вначале стандартную жидкость засасывали в пипетку грушей, прикрепляя ее к трубке, надетой на верхний конец пипетки. Уровень набранной в пипетку жидкости должен быть выше верхней метки. После заполнения пипетки жидкостью зажим полностью закручивали, затем, постепенно освобождая зажим, добивались определенной скорости капания (1 капля за 1–2 с). При достижении жидкостью уровня верхней метки начинали отсчет капель. При достижении нижней метки (любое, произвольно выбранное деление в нижней части пипетки) отсчет числа капель прекращали. Для исключения случайных ошибок измерение проводили 3 раза. При расчетах использовали среднее арифметическое значение.

После определения поверхностного натяжения раствора с известным содержанием ПАВ в % масс. по формуле  $\sigma = \sigma_0 \cdot n_0 / n$ , готовили раствор большей концентрации.

По результатам определений выявлено, что с увеличением количества введенного ПАВ поверхностное натяжение уменьшается. Сравнивая экспериментальные образцы с промышленным аналогом неонол видно, что достижения требуемого значения поверхностного натяжения для реагентов P2 – P5 необходима концентрация 0,25 – 0,50 % масс., для реагента P1 0,8 – 1,0 % масс.

На рисунке 1 показана зависимость поверхностного натяжения от количества введенного ПАВ на границе «воздух - водный раствор ПАВ».

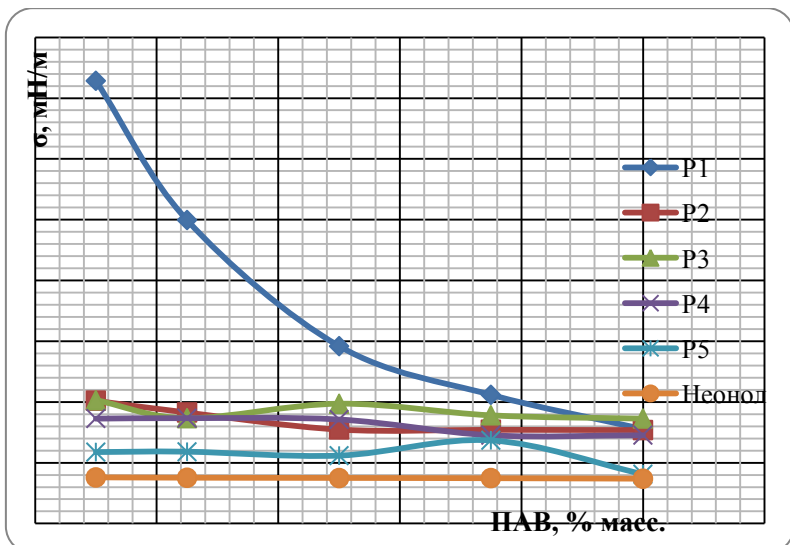


Рис. 1. График зависимости поверхностно натяжения от количества введенного ПАВ на границе «воздух - водный раствор ПАВ»

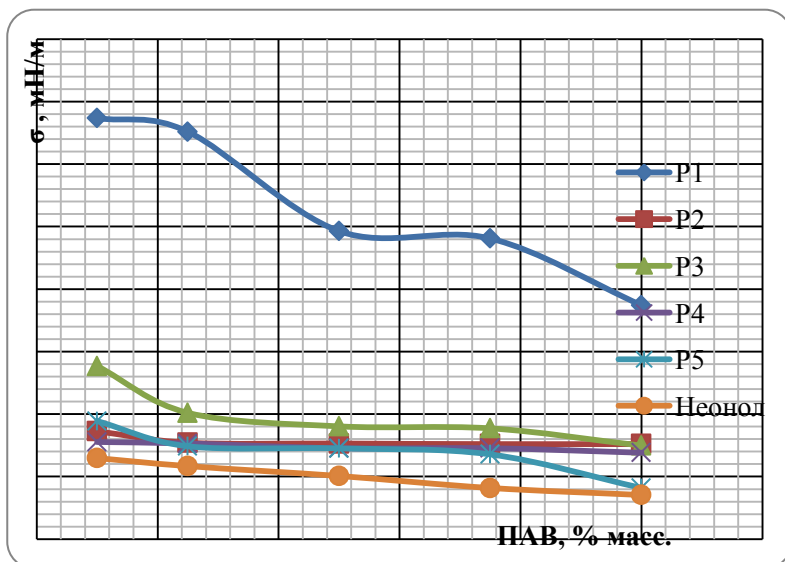


Рис. 2. График зависимости поверхностного натяжения от количества введенного ПАВ на границе «нефть - водный раствор ПАВ»

Далее предлагаемые составы характеризовались показателями поверхностного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор ПАВ». Полученные значения поверхностного натяжения на границе «нефть – водный раствор ПАВ» сравнивали со стандартным реагентом неонол. На рисунке 2 показана зависимость поверхностного натяжения на границе раздела фаз «нефть – водный раствор ПАВ».

По результатам определений показано, что для каждого из шести реагентов при увеличении количества вводимой добавки уменьшается поверхностное натяжение, что согласуется с литературными данными. Сравнивая экспериментальные образцы с промышленным аналогом неонол видно, что для достижения требуемого значения поверхностного натяжения для реагента Р5 необходима концентрация 0,45 – 1,0 % масс.

Таким образом, показана возможность использования отходов нефтехимических производств в составах для нефтевытеснения; выявлены образцы Р3, Р4 и Р5, характеризующиеся наилучшими качественными характеристиками поверхностным натяжением 4-7 мН/м при концентрации 0,5-1,0 % масс. Экспериментальные образцы соответствуют требуемым техническим нормам и при этом являются экономически выгодными в сравнении с промышленными аналогами.

#### **Список литературы**

1.Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение 2-е изд., перераб. и доп. —Л.: Химия, 1981. — 304 с.

2.Бурдынь Т.А., Лютин Л.В. Вопросы использования ПАВ для регулирования процессов вытеснения нефти водой и увеличения нефтеотдачи. – В кн.: Теория и практика добычи нефти. М.: Недра, 1968.

3.Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог. вузов/ Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. – 3 – е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа., 2004. – 445с.

4.Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ/ Л.К. Алтулина, В. А. Кувшинов. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 198 с.

5.Патент 2191256 РФ, МПК Е 21 В 43/22. Композиция для третичной добычи нефти. – 2001107458/03. Заявл. 20.10.2002, опубл. 20.03.2001.

6.Патент RU 1521866, МПК Е21В 43/22. Состав для повышения нефтеотдачи пластов. - 4322879. Заявл. 02.11.1989, опубл. 15.11.1989

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАЦИЛОМ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ**

Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф. Х.  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### **ВВЕДЕНИЕ**

Сорбционные способы концентрирования сорбатов являются одними из основных методов пробоподготовки органических соединений при их анализе хроматографическими и гибридными методами [1-2]. Обладая явным преимуществом перед жидкими поглотителями в степени извлечения анализируемых компонентов, сорбенты уступают им по своей селективности. В связи с этим актуальным является разработка новых селективных, в том числе, стереоселективных сорбентов.

В последние годы был предложен новый способ модифицирования поверхности сорбентов – путём нанесения слоёв супрамолекулярных сетчатых структур с полостями определённого размера, формы и полярности. Были изучены сорбенты в нанесёнными сетками 6-метилурацила [3], 5-гидрокси-6-метилурацила [4], а также циануровой кислоты [5].

Способностью образовывать супрамолекулярные сетчатые структуры обладает и урацил [6] (см. рисунок)

На рисунке штриховой линией обозначены водородные связи NH...O, пунктирной – иного рода нековалентные взаимодействия. Водородная связь осуществляется четырьмя группами с тремя соседними молекулами. Взаимодействия C-H...O, о наличии которых сообщалось в нескольких работах [7, 8], очевидно, не играют определяющую роль при образовании супрамолекулярных соединений.

В связи с этим, в настоящей работе исследованы сорбционные свойства поверхности пористых полимеров, модифицированных урацилом.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходных сорбентов были выбраны пористые полимеры полисорб-1 [9,10] и Dowex L-285 – сополимеры стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью 250 и 800 м<sup>2</sup>/г, и средним



размером пор 130 и 25 Å соответственно. Модифицирование урацилом проводилось из его водного раствора путём испарения растворителя при комнатной температуре. Низкая скорость нанесения обуславливалась необходимостью устранения образования отдельных микрокристаллов урацила. Количество наносимого урацила составляло 5 и 10% при его нанесении на L-285, и 10% при нанесении на полисорб-1. Полученные образцы сорбентов были изучены методом обращённой газовой хроматографии.

Исследование проводилось на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась стальная колонка размером 500\*4 мм в температурном диапазоне 180-200 °С для сорбентов на основе L-285 и 160-200 °С для образца на основе полисорб-1. Скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин. Сорбенты предварительно кондиционировались в течение 10 часов.

В качестве тест-сорбатов использовались органические молекулы, способные к различным типам межмолекулярных взаимодействий. Пробы вводились в виде разбавленных паровоздушных смесей на границе чувствительности детектора. Это позволило проводить измерения удельных удерживаемых объёмов ( $V_g$ ) в условиях бесконечного разбавления, в которых отсутствуют латеральные взаимодействия молекул сорбата между собой на поверхности сорбента. При таких условиях  $V_g$  будут равны константе адсорбционно-десорбционного равновесия.

Из зависимости  $\ln V_g$  от  $1/T$  по уравнению:

$$\ln V_g = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT}$$

были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ ) и энтропии ( $-\Delta S$ ) адсорбции тест-сорбатов, кДж/моль и Дж/моль\*К соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены значения удельных удерживаемых объёмов на модифицированных урацилом и исходных образцах. Как видно из таблицы, в результате нанесения 5% урацила на поверхность полимера L-285 удерживаемые объёмы для полярных молекул спиртов остались неизменными, в то время как удерживание менее полярных

алканов снизились. Это обусловлено частичной дезактивацией активных центров поверхности полимерного сорбента и повышением полярности поверхности в результате её покрытия слоем урацила. Для молекулы пиридина, имеющий большой дипольный момент, наблюдается рост значения  $V_g$ , что также обусловлено повышением полярности поверхности. Удерживание бензола падает, а толуол остаётся неизменным, что связано с большей полярностью молекулы толуола, имеющей дипольный момент.

Таблица 1. Значения  $V_g$ , мл/г, при 200 °С, на модифицированных урацилом и исходных полимерах

адсорбат	L-285			полисорб-1
	5%	10%	исх	10%
этанол	28	44	26	7
пропанол	80	95	79	12
бутанол	225	230	195	23
изо-пропанол	58	76	60	22
изо-бутанол	174	191	171	26
этилацетат	135	160	163	25
пиридин	384	508	340	43
гексан	147	159	161	19
гептан	337	432	427	29
октан	848	962	994	48
изо-октан	502	588	588	24
циклогексан	178	181	184	19
бензол	140	170	181	21
толуол	361	425	369	36

В случае модифицированного 10% урацила образца удерживаемые объёмы для молекул алканов остаются неизменными, в

то время как для полярных молекул они возрастают. Для бензола наблюдается небольшое снижение  $V_g$  вследствие блокирования слоем урацила абсорбции бензола в объём полимера. Таким образом, сорбционные свойства модифицированных урацилом сорбентов будут существенно зависеть от количества наносимого модификатора. Аналогичные явления ранее были обнаружены в [11] для сорбентов с нанесёнными супрамолекулярными структурами 6-метилурацила и 5-гидрокси-6-метилурацила. Заметно, что удерживания полярных молекул относительно неполярных возрастают на всех образцах, что связано со способностью молекулы урацила к специфическим взаимодействиям. Для образца с 10% урацила  $V_g$  для некоторых соединений будут больше, чем на сорбенте, модифицированном 5% урацила. Подобное явление наблюдалось ранее и для других урацилов [11]. Удерживаемые объёмы на модифицированном полисорбе-1 меняются аналогично L-285.

В таблице 2 приведены термодинамические функции сорбции органических молекул на поверхностях модифицированных урацилом и исходного полимера L-285. Как видно из таблицы, для сорбентов на основе полимера L-285 не наблюдается стерических эффектов. Мольные уменьшения внутренней энергии и энтропии при сорбции алканов растут в гомологическом ряду, в то время как для аналогичных супрамолекулярных структур наблюдалось нарушение этой зависимости [3-5]. Таким образом, адсорбция молекул в полостях супрамолекулярной структуры урацила на полимере L-285 не наблюдается. В то же время для образца с 5% урацила наблюдается эффект нарушения аналогичной зависимости в гомологическом ряду спиртов. Это может быть объяснено только наличием большого числа активных центров, способных к образованию водородной связи. В случае 10%, вероятно, способность слоя урацила к образованию водородных связей будет снижена за счёт ассоциации молекул урацила.

Для модифицированного урацилом полимера полисорб-1 размерные эффекты будут наблюдаться: пентан имеет  $-ΔU$  и  $-ΔS$  больше, чем гексан. Энергия и энтропия адсорбции других членов гомологического ряда алканов линейно растёт с увеличением количества атомов углерода. Таким образом, супрамолекулярная

структура урацила, по всей видимости, имеет один тип полостей с меньшим размером, чем у 6-метилурацила (для последнего размерный эффект наблюдался для пары гексан-гептан).

Таблица 2. Значения термодинамических функций адсорбции органических молекул на модифицированных урацилом полимере L-285

адсорбат	$-ΔU$ , кДж/моль		$-ΔS$ , Дж/моль·К	
	5%	10%	5%	10%
этанол	58	45	93	64
пропанол	48	77	66	124
бутанол	34	91	28	148
изо-пропанол	53	65	79	102
изо-бутанол	35	88	29	142
этилацетат	58	79	82	126
пиридин	57	98	72	155
пентан	-	43	-	54
гексан	50	77	65	120
гептан	62	86	82	129
октан	72	92	95	136
изо-октан	56	83	67	122
циклогексан	36	72	33	109
бензол	51	76	68	117
толуол	61	89	80	138

При сравнении энергий адсорбции декана и адамантана заметно, что декан имеет энергию на 20 кДж/моль больше. Это связано со стерическими затруднениями при адсорбции шарообразной молекулы адамантана. Энергия адсорбции адамантана будет близкой к

таковой для октана, что говорит о взаимодействии адамантана с поверхностью восемью из десяти атомов углерода.

Таблица 3. Значения термодинамических функций адсорбции органических молекул на модифицированном урацилом полимере полисорб-1

адсорбат	$-ΔU$ , кДж/м оль	$-ΔS$ , Дж/мол ь·К	адсорбат	$-ΔU$ , кДж/м оль	$-ΔS$ , Дж/мол ь·К
этанол	70	131	толуол	77	133
пропанол	65	117	пентан	55	98
бутанол	54	89	гексан	33	44
пентанол	79	135	гептан	42	60
изо- пропанол	31	41	октан	58	91
изо-бутанол	50	82	нонан	70	111
изо-пентанол	77	133	декан	76	120
трет- бутиловый спирт	49	72	ундекан	87	132
бензиловый спирт	50	75	додекан	93	152
этилацетат	50	79	адамантан	55	68
пиридин	74	126	циклогекс ан	71	124
бензол	70	122	циклогекс анон	53	72

Для циклогексана и бензола в сравнении с гексаном наблюдаются необычно высокие  $-ΔU$  и  $-ΔS$  адсорбции. Обычно при наличии на поверхности стерических затруднений имеет место обратная картина. В то же время циклогексанон, отличающийся на одну карбонильную группу, имеет  $-ΔU$  на 18 кДж/моль, а  $-ΔS$  на 52 Дж/моль·К меньше, чем циклогексан. Подобные эффекты могут быть объяснены тем, что

циклогексан и бензол могут свободно адсорбироваться в полости урацила, в то время как молекулы большего размера уже адсорбируются с меньшей энергией.

Заметно, что для *n*-спиртов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> термодинамические функции сорбции с увеличением количества атомов углерода в гомологическом ряду будут падать, в то время как для изо-спиртов наблюдается рост. По всей видимости, данный необычный факт также связан со свойствами супрамолекулярной структуры, которая позволяет линейным молекулам спиртов взаимодействовать преимущественно гидроксильной группой, а молекулам изо-спиртов – углеводородным радикалом.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, исходная поверхность пористого полимера оказывает существенное влияние на свойства сорбентов на основе супрамолекулярных сетчатых структур урацила. Вероятно, с уменьшением удельной поверхности сорбента возможность образования супрамолекулярных структур будет возрастать. Сетчатая структура урацила для образования требует большую концентрацию модификатора на поверхности, чем структуры других урацилов. Полученные данные по термодинамическим функциям сорбции на образце с 10% урацила на полисорбе-1 позволяют прогнозировать создание селективных сорбентов на основе сетчатых структур урацила.

### Список литературы

1. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. С. 243
2. Другов Ю. С., Зенкевич И. Г., Родин А. А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. С. 752
3. Гуськов В.Ю., Хабибуллина Р.А., Иванов С.П. и др. // Сорбц. и хромат. процессы. 2011. Т 11. № 3. С. 415-421
4. Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Хабибуллина Р.А. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 546-550
5. Гуськов В.Ю., Иванов С.П., Кудашева Ф.Х. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1735-1738
6. Stewart R.F., Jensen L.H. // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. № 6. P. 1102-1105

© Ю.Ю.Гайнуллина, Гуськов В.Ю., Ф.Х.Кудашева, 2013

УДК 620.197.3

## **ИМИДАЗОЛИНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Галяутдинова А.А., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х.,

Галяутдинов А.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Имидазолины (дигидроимидазолы, молярная масса - 70,04 моль/л) представляют собой термически стабильные азотсодержащие органические соединения. Являясь липофильными, они растворяются в неполярных растворителях и диспергируют в водных системах. Способность имидазолинов образовывать катионы приводит к их адсорбции на негативно заряженной поверхности металлов, волокон, пластмасс, стекла и минералов, таким образом, превращая эти гидрофильные поверхности в гидрофобные.

Пленкообразование и антикоррозионные свойства способствуют их использованию в промышленности в качестве ингибиторов коррозии. Имидазолины относятся к ингибиторам коррозии смешанного типа, поскольку снижают скорость анодного растворения железа и катодного восстановления водорода. Имидазолины относятся к IV классу опасности [1].

Имидазолиновые соединения применяются во многих отраслях промышленности. В нефтегазодобывающей промышленности имидазолины применяются в качестве компонентов высокоэффективных ингибиторов коррозии. В строительстве имидазолины используются как добавки к дорожным битумам для улучшения их сцепления с кислыми горными породами. Благодаря добавлению в битумы имидазолинов в количестве 0,1-0,5% масс. увеличивается смачиваемость горных пород битумами, вследствие чего увеличивается срок службы дорожных покрытий. В лакокрасочной промышленности, добавка имидазолина в краски позволяет улучшить адгезию красок даже к мокрым поверхностям. Кроме этого у красок улучшаются свойства отталкивать влагу. В текстильной промышленности имидазолины применяются, как антистатики и смягчители тканей. В древесной промышленности имидазолины используются, как основа неполярных растворителей для гидрофобизации древесины [2].

Имидазолины также широко используются в качестве эмульгаторов для различных сред, компонентов моющих средств, составов для гидрофобизации бетона, древесины.

Зарубежный опыт применения пленкообразующих ингибиторов (на основе аминоксоединений) показывает, что они, как правило, используются для защиты от коррозии конденсационно-холодильного и рефлюксного оборудования атмосферных установок. Применение таких ингибиторов не исключает коррозию, и загрязнения высокотемпературной части оборудования. Характерным свойством пленкообразующих ингибиторов коррозии является отсутствие резкого возрастания в кислой среде потенциала при анодной поляризации электрода. Образование сплошной многослойной пленки при увеличении анодной поляризации препятствует непрерывное обновление поверхности растворяющегося металла.

Использование имидазолиниевых соединений сегодня в промышленности характеризуется их высокой стоимостью и сложностью технологического оформления процессов их получения. Следовательно, разработка дешевых реагентов и технологий их получения без использования критических параметров является актуальной задачей.

В связи с этим целью настоящей работы явилось получение и изучение некоторых характеристик имидазолиниевых соединений, полезных для последующего изучения этих соединений, как ингибиторов коррозии.

В качестве исходных компонентов использовались отходы производства растительных масел, состоящие из смеси высокомолекулярных ненасыщенных органических кислот.

Экспериментально имидазолиниевые соединения получали на лабораторной установке периодического действия при варьировании основных параметров процесса - соотношении реагентов, температуры 150-180 °С, времени 2-4 ч, с последующей вакуумной перегонкой. Полученные образцы анализировались по основным качественным характеристикам, результаты представлены в таблице.

По данным таблицы видно, что значения аминного числа экспериментальных проб достигают 77-207 мг HCl/г продукта. Максимальное значение наблюдается у образцов №2 и №10 и равно 207 и 203 мгHCl/г, соответственно, минимальное значение у образцов №1 и №7 и равно 77 и 80 мгHCl/г, соответственно.

Доля сухих веществ в экспериментальных образцах равна 0,02-0,17 % масс. При этом для образцов №1 и №7 наблюдаются наибольшие значения равные 0,16 и 0,17 % масс., соответственно, а у образцов №2 и №10 – наименьшие значения равные 0,02 и 0,03 % масс., соответственно.

Значения плотностей экспериментальных образцов практически



одинаковы и варьируются от 0,850 до 0,950 г/см<sup>3</sup>.

Таблица. Характеристика экспериментальных образцов имидазолиниевых соединений

№ пробы	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Аминное число, мгНCl/г	Доля сухих веществ, % масс.
1	0,85-0,90	77-80	0,16
2	0,90-0,95	200-207	0,02
3	0,90-0,95	108-114	0,04
4	0,90-0,95	170-173	0,12
5	0,85-0,90	88-92	0,05
6	0,90-0,95	154-158	0,08
7	0,85-0,90	80-85	0,17
8	0,85-0,90	109-115	0,04
9	0,90-0,95	168-172	0,11
10	0,90-0,95	200-203	0,03
11	0,85-0,90	85-95	0,14
12	0,90-0,95	110-115	0,06

Наилучшими показателями характеризуется образец № 2 (значения аминного числа – 207 мгНCl/г, доли сухих веществ – 0,02% масс, плотности – 0,900-0,950 г/см<sup>3</sup>). В целом по основным качественным характеристикам экспериментальные имидазолины соответствуют известным аналогам.

Таким образом, изучены основные характеристики имидазолиниевых соединений – аминное число, плотность, доля сухих веществ. Полученные результаты данных характеристик позволяют в дальнейшем рассмотреть экспериментальные образцы

имидазолиниевых соединений, как ингибиторы коррозии, например, в нефтедобывающей промышленности.

### **Литература**

1. Иванский В. И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, С. 149-63
2. Курзин А.В. Синтез 2-алкенил-3-бензил-2-имидазолиниевых солей на основе жирных кислот талового масла // Химия растительного сырья, 2010, № 2, с. 177-178.

©Галяутдинова А.А., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Галяутдинов А.А.,  
2013г.

УДК 159.9.

## **ОСОБЕННОСТИ ТЕСТОВОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ**

Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Традиционный метод контроля, измерения уровня знаний студентов - экзамены обычно проводятся по билетам. В билет могут быть включены не более 4-5 вопросов по изучаемому курсу. Естественно, ключевых моментов дисциплины намного больше, чем эта величина, поэтому экзаменатору приходится оценивать знания испытуемых по уровню ответа на минимальное число вопросов. Следующим недостатком экзаменационного опроса является определенная доля субъективизма преподавателя. Этот субъективизм может быть вызван разным уровнем знаний студентов в разных группах; не чужда нашей действительности подсказки, списывания и др. Недостатком экзаменационного контроля является также ограниченная пятибалльная система оценок.

Альтернативным способом выяснения уровня знаний испытуемых является тестирование. Английское слово "test" переводится как проверка или испытание. Испытание людей на предмет овладения каким-либо качеством, свойством началось с древних времен. Однако, история тестов началась век назад в виде важной проблемы исследования индивидуальных различий людей. Эта проблема дала импульс к появлению первых тестов в работах известного английского ученого Ф.Гальтона.

Согласно заданиям Гальтона прошли испытания 9337 человек в возрасте от 5 до 80 лет. Испытуемым были представлены задания по семнадцати показателям. Задания должны были различить людей по силе, скорости реакции, выносливости и др. Впервые как систему требований к тестам, как к методу исследования личности сформулировал Д.Каттелл. Согласно его мнению, тест есть средство для проведения научного эксперимента. Поэтому должны быть выполнены следующие требования: одинаковые условия для испытуемых, ограничение времени тестирования примерно часом; испытуемые должны четко понимать, что им нужно делать; и самое главное требование - результаты тестирования обрабатываются статистическими методами.

В настоящее время тестирование (испытание) учащихся приобретает массовый характер. Это связано, во-первых, проведением эксперимента в РБ в форме Единого государственного экзамена (ЕГЭ),

во-вторых, с подписанием Россией Болонского соглашения. По условиям соглашения Россия вступает в единое образовательное пространство и качество образования студентов ВУЗов будет оцениваться промежуточными и итоговым тестированием.

Методика тестирования, как способ измерения уровня знаний испытуемых, лишена вышеперечисленных недостатков экзаменационного опроса. В тесте предлагаются так называемые задания (вопросы) по всем ключевым моментам дисциплины (обычно в тесте содержатся 30-60 и больше заданий), соответственно результаты опроса оцениваются по дифференцированной многобалльной шкале. При тестировании испытуемый и преподаватель не имеют непосредственного контакта; все студенты получают одни и те же задания, поставлены в одинаковые условия, субъективные факторы здесь сведены к нулю. Поэтому достигается объективная оценка уровня знаний студентов.

Наряду с этими достоинствами тестовый контроль не лишен недостатков. Не всякий тест лучше экзаменов, а только тот, который применяется в условиях, когда студенты не имеют возможности общаться друг с другом. Тестовый опрос хорош для массовых проверок знаний, когда нужно оценить знания и отобрать лучших (приемные экзамены), когда сравнивается уровень разных однопрофильных ВУЗов с целью их аттестации. К издержкам тестового контроля относится трудность создания хорошего теста, имеющего устойчивые коэффициенты надежности и валидности. Тестовый контроль требует статистической обработки результатов измерения, при этом возникает необходимость в ТОО, что также повышает расходы на обучение.

Наиболее серьезным недостатком тестового контроля является возможность угадывания правильного ответа теми студентами, которые не усвоили материал, но за счет догадки могут набрать какой-то минимум баллов. Однако, по законам статистики вероятность угадывания правильных ответов на все 50 заданий, если каждому заданию предложены 4-5 альтернативных ответов, практически равна нулю. Вероятность угадывания вычисляется по формуле:

$$p = C_n^m p^m q^{n-m}$$

где  $n$  - количество заданий в тесте;

$m$  - количество правильно угаданных ответов;

$p$  - вероятность угадывания правильного ответа в каждом задании, если 4 ответа, то  $p = 0,25$ ;

$q$  - вероятность получения неправильного ответа.

Если число ответов 4, то  $q = 0,75$ .

В настоящее время тест определяется как система заданий спе-

цифической формы, возрастающей трудности, позволяющая качественно оценить структуру и измерить уровень знаний. Таким образом, в определении теста особое внимание уделяется форме заданий. Поэтому следующая глава посвящена формам заданий теста.

### ФОРМЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

Существуют 4 формы тестовых заданий: закрытые, открытые, на установление соответствия и установление последовательности.

Тестовые задания должны быть сформулированы в утвердительной форме. Вопросительные предложения не рекомендуются. Одно задание перед испытуемым должно поставить одну проблему. Во всех заданиях ключевое слово должно идти на первом месте. Тестовое задание не рекомендуется формулировать в отрицательной форме, т.к. до правильного ответа нужно еще одно отрицание, при этом студент будет концентрировать свое внимание на неправильном утверждении. Задания рекомендуется писать крупными буквами, ответы оформлять в виде колонки.

**ЗАДАНИЯ ЗАКРЫТОГО ТИПА.** К ним относятся задания с готовыми ответами. Число готовых ответов может быть равно 2,3,4,5. Оптимальным числом ответов является 5. Инструкция к заданиям закрытого типа: **ОБВЕСТИ КРУЖКОМ НОМЕР ПРАВИЛЬНОГО ОТВЕТА.**

**ЗАДАНИЯ С ДВУМЯ ОТВЕТАМИ.** Они основаны на двухзначной логике (верно - неверно, да - нет, влево - вправо, положительно - отрицательно, сходится-расходится). Здесь работает идея альтернативности. Эти задания хороши для входного и текущего контроля, но не рекомендуются для итогового контроля, так как для них велика вероятность отгадки.

Например. **ПОВЫШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ СМЕШАЕТ ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

1. влево

2. вправо

Здесь третьего варианта ответа нет. Только в таких случаях рекомендуется вводить задания с двумя ответами.

**ЗАДАНИЯ С 3-мя ОТВЕТАМИ.** Особенность этих заданий заключается в том, что они выходят на 2 шкалы: номинальная и порядковая. Согласно номинальной шкале правильный ответ может быть пронумерован любой цифрой. За правильный ответ студент получает 1 балл, за неправильный ответ - 0 баллов.

Например. **НАПРАВЛЕНИЕ СИЛЫ ЛОРЕНЦА ОПРЕДЕЛЯЕТСЯ ПО ПРАВИЛУ**

1. Правой руки

2. левой руки

3. буравчика

Здесь из трех ответов только один является правильным.

Согласно порядковой шкале ответы будут градуированы.

Например. ПОРЯДОК ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
МОЖЕТ БЫТЬ

1. положительным

2. отрицательным

3. положительным, отрицательным и нулем

На этом примере третий ответ имеет некоторое преимущество перед вторым ответом, второй ответ - перед первым ответом. Ценник здесь может колебаться от -1 до 1 через нуль, или же от 0 до 2 через 1. Поэтому градуировка по порядковой шкале затрудняет статистическую обработку результатов тестирования.

При подборке трех ответов должны быть выполнены следующие требования: равнопривлекательность, правдоподобность ответов.

ЗАДАНИЯ С 4-мя ОТВЕТАМИ. Для этих заданий, как правило, применяется номинальная шкала. Эти задания используются тогда, когда действительно имеются 4 правдоподобных ответа, искусственное занижение или завышение числа ответов не рекомендуется. Особенностью заданий с 4-мя ответами является принцип контрадиции - противопоставление одного ответа другому.

Например. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОВОЗА ЗАВИСИТ ОТ  
СИЛЫ ТОКА

1. прямо пропорционально, линейно

2. обратно пропорционально, линейно

3. обратно пропорционально, не линейно

4. прямо пропорционально, не линейно.

ЗАДАНИЯ С 5-Ю ОТВЕТАМИ. По своим требованиям задания с 5-ю ответами напоминают задания с 3-мя ответами. Здесь могут быть использованы: и номинальная шкала, когда правильный только один ответ, все другие ответы неправильны, или порядковая шкала, когда один ответ самый правильный, другие ответы содержат элементы правильного ответа, но неправильны полностью. Однако, ответы по порядковой шкале могут стать громоздкими и для таких заданий затруднена статистическая обработка результатов тестирования.

Пример задания по номинальной шкале.

РАЗМЕРНОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ  
ПЕРВОГО ПОРЯДКА

1. м/л·сек

2. л/м·сек

3. 1/сек
4. (л/м)·сек
5. (м/л)·сек

**ЗАДАНИЯ ОТКРЫТОГО ТИПА.** Задания формулируются также в утвердительной форме; ключевое слово в виде ответа испытуемый должен дописать. Поэтому инструкция к этим заданиям очень краткая – **ДОПИСАТЬ ОТВЕТ**. Ответ к этим заданиям должен быть однозначным, кратким и содержать не более 2х слов. Для вписывания ответа оставляется место в конце предложения и ставится точка. Ключевое слово - ответ рекомендуется ставить в конце предложения, задание не должно разрываться чертой для ответа в середине предложения.

Например. **РАЗРЫВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ С ОБРАЗОВАНИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ** \_\_\_\_\_.

Здесь испытуемый должен вписать правильный ответ -- гомолиз. В заданиях открытого типа отсутствует вероятность догадки, поэтому они являются жестче, чем задания закрытого типа. Именно поэтому задания открытого типа рекомендуются для итогового контроля.

**ЗАДАНИЯ НА УСТАНОВЛЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ.** Особенность этой формы заключается в установлении соответствия между 2-мя множествами элементов. Обычно выбираются пары следующих понятий: названия - формулы; писатели – произведения; органы - названия; детали - материалы, тип соли - среда раствора и т.п.

Испытуемый должен установить соответствие между этими понятиями. Число элементов справа должно превышать число понятий слева в 2 раза, иначе будет велика вероятность догадки правильного ответа. Инструкция к заданиям на соответствие **ОСТАНОВИТЬ СООТВЕТСТВИЕ**.

Например. **УСТАНОВИТЬ СООТВЕТСТВИЕ:**

**СОЕДИНЕНИЕ**

1. толуол
2. кумол
3. стирол

**ФОРМУЛА**

- а.  $C_6H_5-CH_3$
- б.  $C_6H_6$
- в.  $C_6H_5-C_2H_5$
- г.  $C_6H_5-C_3H_7$
- д.  $C_6H_5-C_2H_3$
- е.  $C_6H_{12}$

Студент должен записать правильное сочетание этих 2х понятий; например в данном случае: 1а, 2г, 3д.

Для этих заданий существуют 2 ценника: 1) один балл за каждое правильное сочетание, 2) один балл за все правильные сочетания. Второй вариант является более технологичным, позволяющим вести

статистическую обработку результатов тестирования. Задания на соответствие рекомендуются для испытания по классификациям, названиям.

**ЗАДАНИЯ НА УСТАНОВЛЕНИЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ.** Эти задания хороши для закрепления правил последовательности работы на приборах, установках, для проверки знаний по правилам техники безопасности; для приема допусков к лабораторным работам. Задания оформляются в виде перепутанной последовательности действий, слева на каждой строчке отмечается пустой квадратик, куда испытуемый должен записать номер правильной последовательности действия.

### ТРЕБОВАНИЯ К СОСТАВЛЕНИЮ ТЕСТА

По определению тест является системой заданий. Системность определяется взаимосвязанностью заданий между собой. Задания должны идти по возрастающей трудности. Существуют следующие требования к составлению теста.

1. В тестовых заданиях должна быть предметная чистота. В тесте не должно быть понятий смежных предметов. Например, в заданиях по физической химии отражаются законы только физической химии, а не физики и химии отдельно.

2. Тестовые задания в отличие от всех видов заданий имеют объективированную меру трудности. Мерой трудности является статистический показатель:  $q_i = m_i / N$ ,

где  $m_i$  - число неправильных ответов,

$N$  - число испытуемых.

Мерой легкости является показатель  $p_i = p_i / N$ .

где  $p_i$  - число правильных ответов,

$N$  - число испытуемых.

Очевидно, что  $q_i + p_i = 1$ . Согласно теории датского математика Раша величина  $1/p_i$  является мерой логики человека.

В тесте не должно быть заданий одинаковой трудности. Приращение трудности должно быть равномерным, причем задания должны идти по возрастающей трудности. В целом тест должен содержать задания средней трудности (примерно на 2/3), легкие и трудные задания должны составить 1/3. Критерий балансируемости теста по трудности оценивается по распределению Гаусса.

3. В тестовом задании должна быть выражена одна идея, отсюда следует требование краткости задания. Чем меньше слов, тем лучше. Задание должно быть понятным, читаемым, понимаемым без дополнительной помощи, однако краткость не в ущерб смыслу



задания.

4. Задание должно быть четким по языку, ясным по смыслу.

5. Задания должны быть корректными. Это обычно достигается знанием дисциплины на высоком уровне.

6. В тесте задания должны обладать кумулятивным эффектом. Каждое последующее задание должно быть труднее, чем предыдущее.

7. Задание должно обладать дифференцирующей способностью. Лучшим считается задание, если на него ответила половина испытуемых. В этом случае дифференцирующая способность задания максимальная.

Однако следует иметь в виду одно важное обстоятельство. Составленный Вами набор заданий нельзя называть тестом, это пока тестовой материал. Тестом же этот материал можно назвать только после апробации в группе испытуемых и только после установления коэффициента надежности теста. Этот момент особенно важен сейчас, когда в масштабе страны проводится ЕГЭ и результаты тестирования должны быть обработаны по каждому заданию и по варианту в целом.

#### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА НАДЕЖНОСТИ ТЕСТА

Существует множество способов определения коэффициента надежности теста. Самый простой способ оценки этого коэффициента заключается в следующем. Вычисляют средний балл испытуемых в группе:

$M_{cp} = \sum M_i / N$ , где  $M_i$  - балл  $i$ -того студента,  $N$  - число испытуемых.

Далее вычисляют величину дисперсии  $S_x^2$ :

$$S_x^2 = \sum (M_i - M_{cp})^2 / (N - 1).$$

Зная величину дисперсии, можно определить стандартное отклонение:

$$s_x = (S_x^2 / (N - 1))^{1/2}.$$

Величина стандартного отклонения служит одним из средств оценки характера распределения результатов. Если  $M_{cp} = 3 * s_x$ , то это является одним из признаков нормального распределения результатов,

#### АНАЛИЗ КАЧЕСТВА ЗАДАНИЙ

Анализ качества заданий осуществляется в виде матрицы. По столбцам откладываются номера заданий, по строкам - фамилии испытуемых. Справа откладывают суммарный балл каждого студента, на последней строке приводится число правильных ответов на каждое задание. Теперь можно считать меру дисперсии для этих заданий:  $S_x^2 = \sum \varphi_i \cdot p_i$ .

Дисперсия считается для каждого задания. Максимальная дисперсия наблюдается тогда, когда половина испытуемых отвечает

правильно, другая половина - неправильно. Если на какой-либо вопрос ответили все испытуемые, то это задание слишком легкое для данной группы студентов, и оно должно быть исключено при дальнейшей обработке результатов. Задание, на которое не ответил ни один студент данной группе, тоже подлежит исключению из обработки. Выбор заданий из данного тестового материала в тест производится по максимальным значениям дисперсии.

Следующим шагом анализа является упорядочение матрицы. Для этого фамилии студентов с наибольшим числом баллов переписываются наверх, худшие студенты занимают последние строки матрицы. При этом для хорошего теста проглядывается треугольник, где слева - единицы, справа - нули. Совокупность единиц и нулей в упорядоченной матрице называется профилем испытуемого. Если в профиле нули строго идут за единицами, то такой профиль называется правильным. По упорядоченной матрице можно вычислить число ошибок. Например. Пусть профиль 2-го студента описывается следующим образом: 2. Иванов 1110 1111110 0, сумма баллов 9. У этого студента одна единица не на месте, он почему-то не смог ответить на 4-ое задание, хотя затем правильно ответил на последующие более трудные 6 заданий. В данной строчке одна единица и один нуль не на месте, поэтому на этой строчке 2 ошибки. В целом наблюдается прямая зависимость - чем больше ошибок в профиле, тем хуже тест, тем ниже надежность, точность измерения. На этом принципе основан метод расчета коэффициента надежности теста по Гутману:  $r_g = 1 - U_e / N * n$ ,

где  $U_e$  - сумма ошибок в профиле,

$N$  - число испытуемых,

$n$  - число заданий.

Если коэффициент надежности меньше 0,8, то это уже не тест, а тестовый материал. В таком случае необходимо убрать из рассмотрения задания с небольшой величиной дисперсии.

Другим методом определения надежности теста является метод разделения теста на две равные половины. Обычно отдельно подсчитывают баллы испытуемых в четных и нечетных заданиях. Полученные суммы баллов коррелируются. Надежность теста в целом ( $r_{нт}$ ) вычисляется по формуле Спирман - Браун:  $r_{нт} = 2 r_k / 1 + r_k$ ,

где  $r_k$  - надежность теста по двум половинам.

Надежность теста для одной половины ( для четных или нечетных заданий) вычисляется по формуле корреляции Пирсона:  $r_k = SP_{xy} / (SS_x * SS_y)^{1/2}$

где  $SS_x = \sum YX_i^2 - \sum YX_i / N$

$SP_y = \sum YX_i Y_i - \sum YX_i \sum Y_i / N$ .

$UX_i$ - сумма баллов в нечетных заданиях,

$UY_i$  - сумма баллов в четных заданиях,

$N$  - число испытуемых.

Приведу еще одну формулу для определения надежности теста - формула KR-20(Kuder и Richardson) :  $r = (K/(K-1)) \cdot (1 - \sum p_i q_i / S_x^2)$ ,

где  $K$  - число заданий в тесте,

$\sum p_i q_i$  - сумма дисперсий заданий теста,

$S_x^2$  - дисперсия индивидуальных баллов испытуемых.

Одним из способов повышения надежности теста является увеличение числа заданий в тесте. Однако бесконечное увеличение числа заданий тоже имеет свои недостатки (усталость испытуемых, растяжение времени тестирования ).Оптимальным числом заданий в тесте является 30.

Кроме надежности тест характеризуется валидностью. Валидность означает пригодность. Это понятие носит прагматичный характер. Составитель теста всегда должен задаваться вопросом: валидный (пригодный) для чего? Так, тест составленный для студентов, обучающихся по программе в объеме 100 часов, непригоден (не валидный) для испытания студентов, обучающихся по программе в объеме 300 часов. Критерием валидности теста является содержание теста, одобренное опытными преподавателями-экспертами. При этом у преподавателя должна быть уверенность в том, что:

-задания теста находятся в соответствии с программой;

-задания теста охватывают все разделы программы;

-высока вероятность того, что студент, успешно ответивший на задания теста, знает предмет в соответствии с полученной оценкой.

### **Литература.**

1. Аванесов В.С. Основы научной организации педагогического контроля в высшей школе. М., 1989, 167 с.

© Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2013г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХРОМА С  
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ**

Григорьева А.В., Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Камалтдинов  
И.М., Мавлетов М.В., Ахатов И.Ш.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Углеродные волокнистые материалы широко используются во многих областях промышленности, что обусловлено их высокими сорбционными и кинетическими характеристиками, электрической проводимостью, термической, химической и радиационной устойчивостью. Применение различных методов модифицирования способствуют получению на их основе новых адсорбентов, обладающих активностью и селективностью к ионам тяжелых металлов [1,2]. Жидкофазное окисление концентрированными кислотами приводит к значительному росту на поверхности углеродных волокон кислотных центров различной силы. Установлено, что катионообменные свойства окисленных волокон обуславливают, главным образом, карбоксильные группы [3, 4]. Уменьшение pH растворов солей тяжелых металлов после контакта с окисленными волокнами свидетельствует о преобладании ионного механизма адсорбции [4]. Однако, адсорбция ионов тяжелых металлов сопровождается также процессами образования поверхностных комплексов и изменением степеней окисления металлов переменной валентности [5]. Модифицирование углеродных материалов за счет предварительной сорбции на их поверхности органических реагентов с различными функционально-аналитическими группами используется для получения новых адсорбентов со специфическими свойствами [5]. Модификатор на поверхности носителя закрепляют за счет физических или химических взаимодействий. Последние предпочтительнее, так как позволяют получить существенно более устойчивые сорбенты.

Работ, посвященных исследованию морфологии поверхности углеродных волокон, модифицированных органическими хелатообразующими реагентами в настоящее время недостаточно, и поэтому эта тема вызывает значительный интерес.

Данная работа посвящена исследованию сорбции ионов хрома модифицированными углеродными волокнами. Модифицирование волокон осуществляли двумя методами: жидкофазным окислением их в течение 1 часа концентрированной азотной кислотой и обработкой 1 % раствором дифенилкарбазида в воде. В качестве исходного

углеродного волокна использовали активированное углеродное волокно марки УВИС-АК производства НПЦ «Увиком».

Сорбционную активность углеродных волокон изучали в статических условиях при комнатной температуре и предварительно выбранном интервале рН. Рабочие растворы готовили из исходного раствора дихромата калия концентрацией 1 г/л путем их последовательного разбавления дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой, в день использования. Навески адсорбентов по 0,1 г помещали в колбы объемом 50 мл в растворы с концентрациями от 10 до 100 мг/л. После установления сорбционного равновесия содержание хрома в фильтратах определяли методом ААС на приборе «АА-6200» фирмы Shimadzu по методике ПНДФ 14.1:2.214-06 [6].

Морфологию поверхности исходных и модифицированных углеродных волокон изучали на атомно-силовом микроскопе Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscopy. АСМ съемки проводили полуконтактным способом, с помощью кантилевера толщиной  $4,0 \pm 1$  мкм, длиной  $125 \pm 10$  мкм, высотой  $30 \pm 7,5$  мкм с жесткостью балки 10-130 Н/м при резонансной частоте 204-497 кГц. Выбирали изображения в наиболее информативных представлениях и обрабатывали с использованием программы Pico Image Basic. Перед исследованием образцы волокон приклеивали на двухсторонний скотч и помещали на предметное стекло. В табл. 2 приведены результаты сорбционного извлечения хрома из раствора дихромата калия исходным и модифицированными углеродными волокнами.

Как следует из приведенных данных, окисление углеродного волокна позволило повысить степень извлечения хрома на 20%, а предварительное нанесение на поверхность волокна дифенилкарбазида – на 42 %. Но максимальная адсорбция хрома в виде комплекса из раствора наблюдается в присутствии хелатообразующего реагента. Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что хелатообразующие группы реагента-модификатора наиболее полно взаимодействуют с хромом в растворе, и уже затем образовавшийся комплекс закрепляется на поверхности углеродного волокна с помощью ароматических колец дифенилкарбазида.

Таблица 2. Коэффициенты извлечения хрома углеродными волокнами

Адсорбент	R, %
АУВ*	55
АУВ <sub>ДФК</sub>	97
АУВ+5 мл 1% ДФК	100
ОАУВ	75
ОАУВ <sub>ДФК</sub>	95
ОАУВ + 5 мл 1% ДФК	100

\*АУВ- исходное углеродное волокно, ОАУВ- углеродное волокно, окисленное азотной кислотой, АУВ<sub>ДФК</sub> и ОАУВ<sub>ДФК</sub> - исходное и окисленное углеродные волокна, предварительно модифицированные дифенилкарбазидом, АУВ и ОАУВ+5 мл ДФК – сорбция хрома исходным и окисленным углеродными волокнами в присутствии 5 мл 1% раствора дифенилкарбазида

Изменение состояния поверхности углеродных волокон после модифицирования и адсорбции хрома фиксировали с помощью АСМ.

На Рис. 1 представлено АСМ изображение исходного активированного углеродного волокна при увеличении  $5 \times 5$  мкм. Из приведенного снимка видно, что исходное (не модифицированное) углеродное волокно состоит из более тонких волокон диаметром 7-8 микрон, составленных из микрофибрилл 400-600 нм. Наблюдаемое блочное строение волокна свидетельствует о расположении микрофибрилл вдоль оси волокна, что хорошо согласуется с литературными данными о строении углеродных волокон [7].

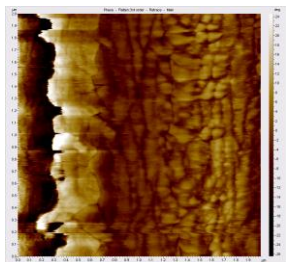


Рис 1. Фазовое ( $5 \times 5$  мкм) АСМ представление поверхности исходного углеродного волокна при различном увеличении.

Модифицирование углеродного волокна концентрированной азотной кислотой способствует изменению пористости волокна, о чем свидетельствует АСМ снимок, приведенный на Рис 2. На снимке хорошо просматриваются поры круглой и вытянутой формы. Жидкофазное окисление углеродного волокна приводит к существенному росту мезо- и макропор. Содержание мезопор в ОАУВ возрастает до 60%, макропор – до 22%.

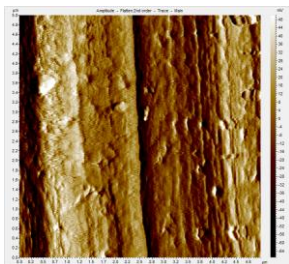


Рис.2. АСМ изображения в 2D формате окисленного азотной кислотой углеродного волокна. Амплитудное представление 2×2 мкм.

Нанесение дифенилкарбазида на поверхность углеродного волокна сопровождается сорбцией последнего в порах сорбента. Поверхность волокна равномерно покрывается молекулами хелатообразующего реагента и приобретает шероховатый вид (Рис. 3).

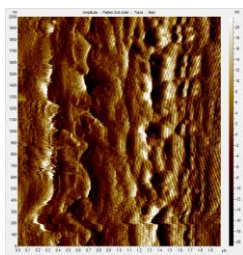


Рис.3 АСМ изображения в 2D формате углеродного волокна, модифицированного 1% раствором дифенилкарбазида. Амплитудное представление 2×2 мкм.

Взаимодействие хрома с функционально-аналитической группой хелатообразующего реагента дифенилкарбазида приводит к образованию комплекса, молекулы которого равномерно распределяются по поверхности модифицированного углеродного

волокна. Круглые по форме комплексы и их ассоциаты хорошо видны на Рис. 4. Размеры комплексов колеблются от 50 до 100 нм.

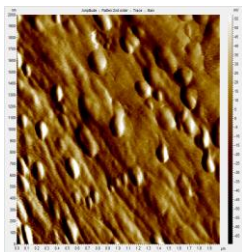


Рис. 4. АСМ изображение поверхности углеродного волокна с поверхностными комплексами хрома в 2D виде. Амплитудное представление  $5 \times 5$  мкм.

Таким образом, установлено, что модифицирование углеродного волокна окислением азотной кислотой и обработкой дифенилкарбазидом способствует повышению эффективности извлечений хрома из воды до 95-100%.

Согласно полученным АСМ данным окисление углеродного волокна способствует повышению пористости и шероховатости поверхности.

Предварительное модифицирование углеродного волокна дифенилкарбазидом приводит к образованию дополнительных центров адсорбции. Образовавшиеся на поверхности волокна комплексы и их ассоциаты округлой формы имеют размеры от 50 до 100 нм.

## Литература

1. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка. 1981. 200 с.
2. Земскова Л.А., Авраменко В.А., Черных В.В. и др. // Журнал прикладной химии. 2004. Т.77. № 7. С.1116-1119.
3. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Игдавлетова Д.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011.Т. 11. Вып.3. С.350-356.
4. Варшавский В.Я. Химические волокна. М.: Химия. 1994.300 с.
5. Валинурова Э.Р., Гимаева А.Р., Кудашева Ф.Х. //Вестник Башкирского университета.2009. Т.14. №12. С.385-388.
6. ПНД Ф 14.1:2.214-06 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома, свинца а



пробах природных и сточных вод методом плазменной атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

7. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементсодержащие угольные волокнистые материалы. Минск. Наука и техника. 1982. 272 с.

© Григорьева А.В., Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Камалдинов И.М., Мавлетов М.В., Ахатов И.Ш., 2013г.

УДК 625.85.06.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ P-30 И СРАВНЕНИЕ ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ С АНАЛОГИЧНЫМИ ПАВ**

Дашкина Э.Ф., Кузьмичева Е.О., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А.  
Башкирский Государственный университет, г Уфа, Россия

Сегодня, в связи с непрерывно возрастающим производством и потреблением ПАВ, одним из основных требований к применению ПАВ является их экологическая безопасность. Поверхностно-активные вещества должны обладать наиболее быстрым и полным биоразложением. Под биоразложением понимается биохимическая разлагаемость использованных ПАВ под действием ферментов, производимых бактериями и другими микроорганизмами. Конечными продуктами биоразложения ПАВ являются вода и диоксид углерода. Чем выше уровень биоразложения ПАВ, тем он безопаснее для окружающей среды.

Ключевым моментом данного исследования явилось создание биоразлагаемого ПАВ комплексного действия и изучение его свойств, в частности влияние реагентов серии «Р» на вязкость нефти и поверхностное натяжение нефтяной эмульсии. А также, возможность использования синтезированных ПАВ в нефтедобывающей промышленности, с целью повышения эффективности такого метода разработки нефтяных залежей, как «Метод заводнения».

Вязкость важнейшее технологическое свойство флюидов. Величина вязкости учитывается при оценке продуктивности скважины, при выборе способа эксплуатации скважин добычи нефти и др.

Вязкость (абсолютная, динамическая) — сила трения (внутреннего сопротивления), возникающая между двумя смежными слоями внутри жидкости или газа на единицу поверхности при их взаимном перемещении.

Добавление различных ПАВ в систему значительно изменяет реологические свойства нефти, в том числе и вязкость. В зависимости от концентрации ПАВ и его состава вязкость увеличивается, либо понижается.

В ходе данной работы были исследованы действия составов ПАВ P-30 различных концентраций ( 0,5% масс.; 1% масс.; 5% масс.; 10% масс.) на свойства нефтяной системы, а также были определены их реологические свойства, в частности вязкость. Вязкость полученных составов определяли на на ротационном модульном High-End

реометре HAAKE MARS III при температуре 298 К. В качестве образца нефти была взята нефть Тананыкской УПН ОАО «Оренбургнефть».

Зависимость динамической вязкости (Па) от скорости вращения (1/с) для водных растворов ПАВ представлена на рисунке 1.

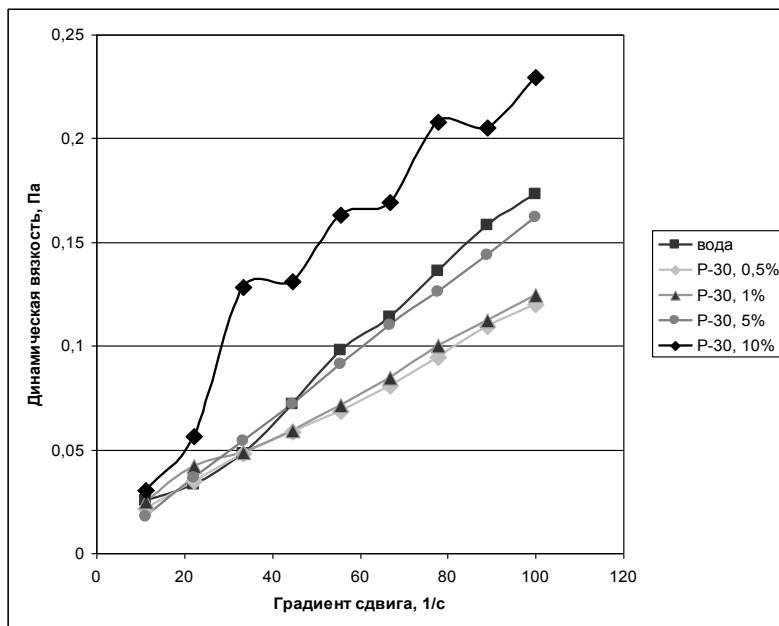


Рис. 1 Вязкость растворов Р-30 после обработки нефтью с концентрациями от 0,5 до 10%

Как показано на графике, полученные данные свидетельствуют о том, что реологические свойства ПАВ Р-30 сильно зависят от концентрации растворов, что позволяет варьировать вязкость нефтяных систем в широком диапазоне.

Еще одной важной количественной характеристикой поверхностно-активных веществ (ПАВ) является поверхностная активность — способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Однако, ПАВ имеет предел растворимости, так называемую критическую концентрацию мицеллообразования или ККМ, с достижением которого при добавлении основного вещества в раствор концентрация на границе раздела фаз остается постоянной, но в то же время происходит

мицеллообразование. Именно в данной концентрационной точке происходит переход истинного раствора в мицеллярный. В результате такой агрегации образуются так называемые мицеллы. Отличительным признаком мицеллообразования служит помутнение раствора ПАВ. Водные растворы ПАВ, при мицеллообразовании, не редко приобретают опалесцирующий оттенок за счёт преломления света мицеллами. Кривые концентрационных зависимостей изменения межфазного натяжения водных растворов ПАВ являются специфическими для каждого вида соединения. В определенной области концентраций, обычно очень узкой, эти кривые имеют экстремумы, которые можно объяснить образованием в объеме раствора агрегатов молекул. Концентрацию, при которой появляются эти экстремумы, называют "критической концентрацией мицеллообразования".

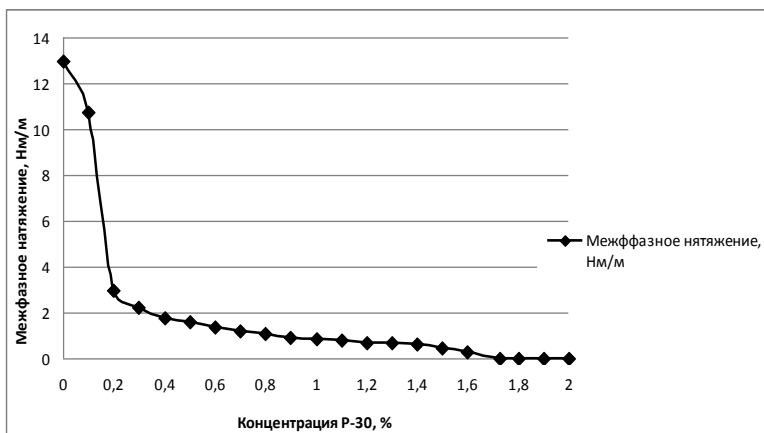


Рис 2. Определение ККМ. Межфазное натяжение реагента Р-30,  $\delta$ , Нм/м

Как видно из данных представленных на Рис.2 анионактивный реагент Р-30 в достаточно сильно снижает межфазное натяжение в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,3 % мас. и оно продолжает стремиться к нулю (струйное течение), которое достигается при 1,2 - 1,3 % мас.. В диапазоне концентраций 0,2-0,3 % мас. наблюдается перегиб экспериментальной кривой межфазного натяжения, что соответствует ККМ для данного реагента

Таким образом, для дальнейшего исследования влияния реагента Р-30 были взяты растворы концентраций в диапазоне от 0,2 до 1% масс.

Определялось межфазное натяжение разработанного ПАВ (Р-30) и сравнение с другими аналогичными ПАВ. А также проводился анализ эффективности состава Р-30 в сравнении с аналогами.

Основные характеристики состава в теме данного исследования:

1. Степень биоразложения состава Р-30 должна быть максимальной, загрязнение окружающей среды – минимально.
2. Основным механизмом в процессах добычи нефти с применением ПАВ заключается в снижении поверхностного натяжения на границе раздела вытесняющей и вытесняемой жидкостей до очень низких значений, при которых капиллярно-удерживаемая нефть становится подвижной. Поэтому основным свойством состава должно быть значительное снижение межфазного натяжения.

Наиболее широкое применение в технологии повышения нефтеотдачи нашли неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ). Этот вид ПАВ насчитывает более 50 веществ различных групп. Среди них наибольшее распространение получили оксиэтилированные изононилфенолы типов ОП-10, АФ9-4, АФ9-6, АФ9-10, АФ9-12, в основном из-за больших объемов их промышленного производства. Преимущество НПАВ заключается в их совместимости с водами высокой минерализации и значительно меньшей адсорбции по сравнению с ионогенными ПАВ. Однако многолетний опыт применения индивидуальных ПАВ этого типа для увеличения нефтеотдачи не дал однозначных результатов. Об эффективности применения НПАВ, как метода увеличения нефтеотдачи, существуют различные мнения, как положительные, так и отрицательные.

В качестве объекта исследования были выбраны два отечественных ПАВ ( АФ 9-12 и ОП-10 ), зарубежный – ДГП-100 в сравнении с синтезированными ПАВ серии Р (Р-1, Р-1У, Р-30).

1. ОП-10 — неионогенное ПАВ, полиэтиленовый эфир диалкилфенола (алкильный остаток содержит 8–10 атомов углерода) с 10–12 молями окиси этилена. Представляет собой пасту желтого цвета.

2. Оксиэтилированный моноалкилфенол (неонол АФ 9–12) на основе тримеров пропилена является высокоэффективным неионогенным поверхностно-активным веществом. Используется для интенсификации добычи нефти.

3. ДГП-100 (зарубежный)- смесь неионогенных катионо- и анионоактивных ПАВ в сочетании с полиспиртами.

Поверхностное натяжение растворов ПАВ определялось на стагагмометре СТ-2 методом определения объема капель, выдавливаемых на границах: раствор ПАВ - антиполярная жидкость при температуре 21,5. В качестве антиполярной жидкости применялось дизельное топливо ( $\rho=0,8125$ ). Поверхностно-активные вещества, исследованные в работе, брались в том виде, в котором они выпускаются промышленностью, без предварительной очистки.

Расчет поверхностного натяжения проводился по формуле:

$$\sigma_i = \sigma_0(n_0\rho_i/n_i\rho_0) \approx n_0/n_i \quad (1)$$

Поскольку для разбавленных растворов можно принять, что их плотности одинаковы и равны плотности воды  $\rho_i = \rho_0$ . Поверхностное натяжение воды  $\sigma_0$  (мДж/м<sup>2</sup>) вычисляют по формуле:

$$\sigma_0 = 73,48 - 0,153(T - 15), \quad (2)$$

где  $T$  — температура, при которой проводится эксперимент.

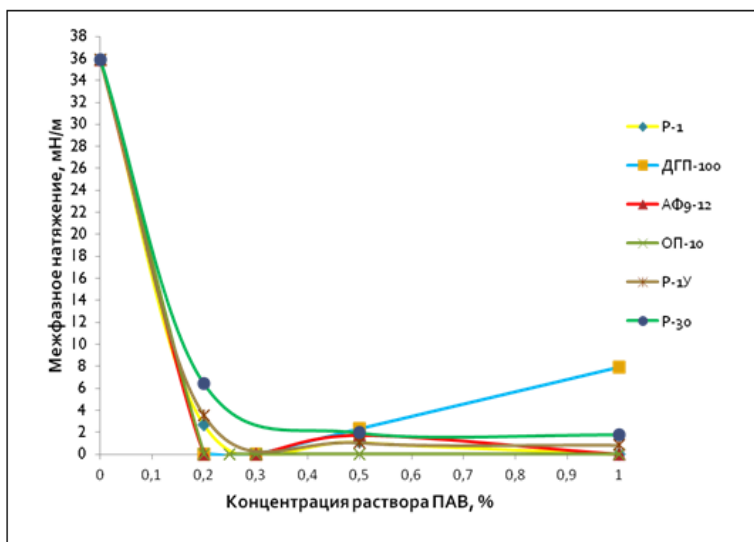


Рис. 3 Определение поверхностного натяжения реагентов серии P-30, ДПП-100, АФ9-12 и ОП-10.

На рис. 3 показано, что введение реагентов серии «Р» в воду (0,2-0,5 % мас.) в значительной степени уменьшают межфазное натяжение

на границе раздела фаз дизельное топливо/вода, что делает возможным использование данных ПАВ в методе заводнения нефтяных залежей.

На основании полученных данных были сделаны следующие выводы:

1. Разработана ПАВ серии «Р» (Р-1, Р-1У, Р-30) биологически разлагаемых, имеющих 4 класс опасности воздействия на окружающую среду и на организм человека.
2. Проведены сравнительные испытания эффективности синтезированных ПАВ серии с широко применяемыми ПАВами в диапазоне концентраций 0,2-1,0%.
3. Установлено, что разработанные реагенты по эффективности не только не уступают, но и в ряде случаев, превосходят существующие показатели импортных и российских аналогов

#### **Литература**

1. Бабалян Г. А., Леей Б. И., Сурков Ю. В. О вытеснении нефти водными растворами ПАВ из слоисто-неоднородных пластов.— Изв. вузов. Сер. Нефть и газ, 1974, № 8, с. 41—45
2. Геология, разведка, бурение и добыча нефти: Норман Дж. Хайн — Москва, Олимп-Бизнес, 2008 г.- 752 с.
3. Скважинная добыча нефти Изд.2, доп. и перераб.: Мищенко И.Т. — Москва, 2007 г.- 826 с.

© Дашкина Э.Ф., Кузьмичева Е.О., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А., 2013 г.

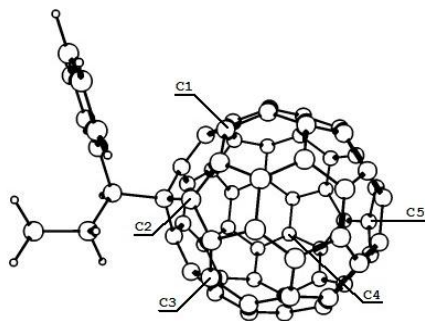
**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С  
ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**Диниахметова Д.Р.<sup>1</sup>, Фризен А.К.<sup>2</sup><sup>1</sup>Башкирский государственный университет г. Уфа, Россия<sup>2</sup>Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа, Россия

Одной из актуальных задач химии полимеров является модификация полимеров различного строения фуллеренами с целью придания им комплекса новых свойств (оптических, электрических, магнитных и других). Новые материалы способны объединять свойства фуллерена C<sub>60</sub> и полимеров [1]. Одним из методов получения таких полимеров является проведение радикальной полимеризации в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> [2]. Для изучения влияния фуллерена C<sub>60</sub> на процесс полимеризации стирола необходимо рассмотреть все возможные взаимодействия с компонентами полимеризационной смеси. Поэтому целесообразно провести квантово-химическое моделирование взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> со стиролом и с полистирольным радикалом. Квантово-химические расчёты выполнены в программе Pgrinda-06 [3] с использованием функционала PBE [4] и базисного набора 3z [5]. Для моделирования полистирольного радикала роста использовали частицу CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>- $\dot{\text{C}}\text{HPh}$ , т.е. конец растущей цепи представлен метильной группой. Тепловые эффекты реакций рассчитаны в виде разности абсолютных энтальпий продуктов и исходных соединений для температуры 298 К.

Из литературных данных известно, что при полимеризации стирола в присутствии фуллерена C<sub>60</sub> происходит связывание полистирольного радикала (R $\cdot$ ) фуллереном (показано на основании экспериментальных исследований) [6]. Нами рассчитано строение интермедиатов, образующихся при взаимодействии фуллерена C<sub>60</sub> с полистирольными радикалами. На рис. 1 показано строение интермедиата, образующегося при присоединении R $\cdot$  к молекуле фуллерена.

Энтальпия образования аддукта C<sub>60</sub>R $\cdot$  составляет -46.4 кДж/моль, а энергетический барьер данной реакции равен 9.5 кДж/моль. Спиновая плотность в данном интермедиате имеет максимальные значения на атомах C1, C2 и C3 и составляет соответственно 0.12, 0.22 и 0.12 а.е.





1

Рис. 1. Строение интермедиата  $C_{60}R^{\bullet}$

Распределение спиновой плотности в данном интермедиате указывает на возможность присоединения второго макрорадикала по трем атомам с максимальной спиновой плотностью. Вследствие этого были смоделированы реакции присоединения растущего макрорадикала к интермедиату  $C_{60}R^{\bullet}$  по атомам C1, C2 и C3, мы также проверили возможность взаимодействия радикала роста с данным аддуктом по атомам C4 и C5 (см. рис.1). В таблице 1 сопоставлены величины тепловых эффектов  $\Delta H^{\circ}_r$  и энергетических барьеров  $H_{act}$  для реакций присоединения второго полистирольного радикала по пяти различным активным центрам комплекса  $C_{60}R^{\bullet}$  (C1 – C5) в основном и возбужденном состоянии (мультиплетность равна 1 и 3, соответственно).

Таблица 1. Тепловые эффекты  $\Delta H^{\circ}_r$  и энергетические барьеры  $H_{act}$  реакции  $C_{60}R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow C_{60}R_2$  для пяти различных активных центров  $C_{60}R^{\bullet}$

Активный центр	Мультиплетность = 1		Мультиплетность = 3	
	$\Delta H^{\circ}_r$ , кДж/моль	$H_{act}$ , кДж/моль	$\Delta H^{\circ}_r$ , кДж/моль	$H_{act}$ , кДж/моль
C1	-130.6	нет	2.7	47.8
C2	-57.4	37.8	105.9	132.9
C3	-136.3	нет	-12.8	35.8
C4	-39.0	нет	-45.7	9.5
C5	-12.9	31.2	-34.0	15.9

На основании табличных данных можно предположить, что в основном состоянии присоединение второго макрорадикала вероятнее по атомам C1 и C3. В возбужденном состоянии (мультиплетность

системы равна 3) энергетически выгодно присоединение макрорадикала к более отдаленным от полистирольной части аддукта  $C_{60}R$  (атомы C4 и C5).

Моделирование различных реакций взаимодействия диаддукта  $C_{60}(R)_2$  с макрорадикалом показало возможность образования триаддуктов  $C_{60}(R)_3$  (на рис. 2 показаны наиболее вероятные структуры).

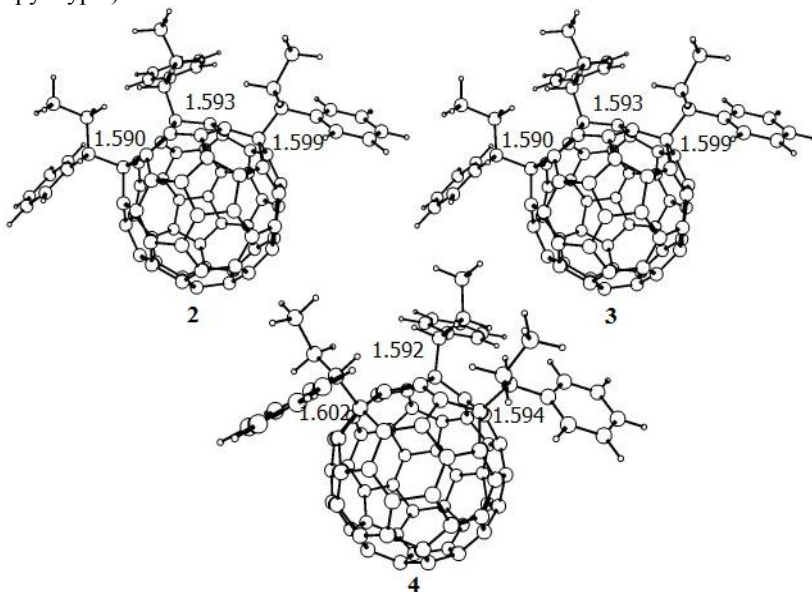


Рис. 2. Наиболее вероятные 3 структуры триаддукта  $C_{60}(R)_3$

Изменение тепловых эффектов и энтальпии активации приведены в таблице 2. Из табличных данных видно, что реакции образования триаддуктов имеют отрицательный тепловой эффект и незначительные энергетические барьеры.

Таблица 2. Тепловые эффекты и энергетические барьеры реакции  $C_{60}R_2 + R^{\bullet} \rightarrow C_{60}(R)_3$

	Продукт реакции		
	2	3	4
$\Delta H^{\circ}_{г},$ кДж/моль	-51.3	-34.7	-49.9
$H_{act},$ кДж/моль	10.9	17.6	11.6

Примечательно, что спиновая плотность в данных интермедиатах также делокализована. Спиновое распределение в структурах **2-4** аналогично и имеет максимальное значение на атомах 1-3 относительного третьего прикрепленного полистирольного радикала R (см. рис. 3). Значения спиновой плотности для каждой структуры триаддукта  $C_{60}(R)_3$  представлены в таблице 3.

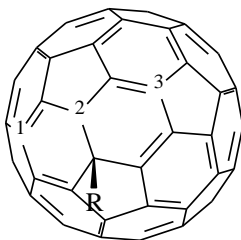


Рис. 3. Расположение атомов с максимальной спиновой плотностью в аддуктах  $C_{60}(R)_3$ .

Таблица 3. Распределение спиновой плотности на атомах 1, 2 и 3 для трех триаддуктов  $C_{60}(R)_3$

Атомы с макс. спином	Спиновая плотность, а.е.		
	триаддукт <b>2</b>	триаддукт <b>3</b>	триаддукт <b>4</b>
1	0.0807	0.1149	0.1708
2	0.1515	0.1999	0.1526
3	0.1712	0.1802	0.0813

Также была оценена термодинамическая вероятность реакции присоединения молекулы стирола (St)  $CH_2$  группой к интермедиату  $C_{60}R$  по атомам C1, C2 и C3 (см. рис. 1). Тепловые эффекты таких реакций равны 9.1, 45.1 и 9.6 кДж/моль, соответственно. Энергии активации же равны 41.7, 86.3 и 41.6 кДж/моль. Таким образом, в отличие от присоединения мономера к радикалу в процессе полимеризации, эти реакции протекают с поглощением энергии. Величины спиновой плотности в продуктах такой реакции  $C_{60}RSt$  на фрагменте  $C_6H_5$  составляют 0.44 и по 0.43 а.е. (на обычном полистирольном радикале спиновая плотность на атоме углерода, имеющем неспаренный электрон, составляет 0.46 а.е.).

Интермедиат  $C_{60}RSt$  может взаимодействовать с компонентами полимеризационной среды. Поэтому нами была смоделирована реакция взаимодействия аддукта  $C_{60}RSt$  с макрорадикалом. Тепловой эффект присоединения радикала роста по орто-положению стирольной

части интермедиата составляет  $-79.1$  кДж/моль, по СН-группе -  $-189.1$  кДж/моль.

Таким образом, в нашей работе смоделировано несколько реакций, которые могут протекать при полимеризации стирола в присутствии фуллерена  $C_{60}$ . Во-первых, смоделирована реакция присоединения полистирольного радикала к фуллерену  $C_{60}$ . Во-вторых, проверена реакционная способность данного продукта по отношению к полистирольным радикалам и молекулам мономера. Полимеризация может протекать обычным способом.

*Работа поддержана федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (Соглашение №8444) и грантом Президента РФ (МК-1736.2012.3).*

### Литература

1. Курмаз С.В., Пыряев А.Н., Образцова Н.А. Влияние фуллерена на закономерности радикальной гомо- и сополимеризации N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами // Высокомолек. соед. Б. 2011, т.53, № 9, с.1633.

2. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Ионова И.А., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Фуллерен  $C_{60}$  в реакции сополимеризации хлористого аллила с метилметакрилатом // Высокомолек. соед. А. 2008, т.50, № 3, с.418.

3. Лайков Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач. Дис. ... канд. физ-мат. наук. – Москва, 2000. –102 с.

4. Laikov D. N., Ustynyuk Y. A. PRIRODA04: a quantumchemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2005, Vol. 54, No. 3, p.820—826.

5. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters, 1996, v. 77, p. 3865–3868.

6. Караулова Е.Н., Багрий Е.И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии, 1999, т. 68, вып. 11, с. 979-998.

© Диняхметова Д.Р., Фризен А.К., 2013 г.

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА  
«EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O – ТГФ – Вu<sup>i</sup><sub>2</sub>АиН – О<sub>2</sub>», ПЕРСПЕКТИВНАЯ ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИКОМОЛЯРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
ИОНОВ ЕВРОПИЯ И СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ КИСЛОРОДА**

Елисеева С. М., Галимов Д. И., Булгаков Р. Г.  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия

Известно, что ионы лантанидов, как в трех-, так и в двухвалентном состоянии, обладают рядом уникальных свойств, в том числе, способностью к яркой люминесценции при возбуждении УФ-светом. На основе соединений лантанидов разработаны новые источники света, люминесцирующие краски, оптические отбеливатели бумаги и т.д. [1, 2] Кроме того, спектрально-люминесцентные свойства легли в основу различных методов идентификации лантанидов в смеси редкоземельных элементов и индивидуальном виде [3]. Предел обнаружения иона лантанида, как правило, колеблется от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>. Учитывая столь низкую чувствительность известных методов обнаружения хорошо люминесцирующих соединений лантанидов, разработка новых методов определения низких (вплоть до 10<sup>-12</sup> моль·л<sup>-1</sup>) концентраций ионов лантанидов является актуальной задачей.

Ранее нами обнаружена новая хемилюминесцентная реакция, возникающая в системе EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O- ТГФ -Вu<sup>i</sup><sub>2</sub>АиН-О<sub>2</sub> [4]. Эта яркая голубая хемилюминесценция (ХЛ) возникает при добавлении Вu<sup>i</sup><sub>2</sub>АиН к взвеси кристаллогидрата (КГ) трихлорида европия EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в ТГФ (Рис. 1). При этом наблюдается полное исчезновение твердой фазы КГ в ТГФ и восстановление Eu<sup>3+</sup> до Eu<sup>2+</sup>. При изучении механизма данной хемилюминесцентной реакции было установлено, что излучающим центром ХЛ является ион двухвалентного Eu<sup>2+\*</sup>, который генерируются за счет безызлучательного межмолекулярного переноса энергии от первичного эмиттера – изомаляного альдегида.

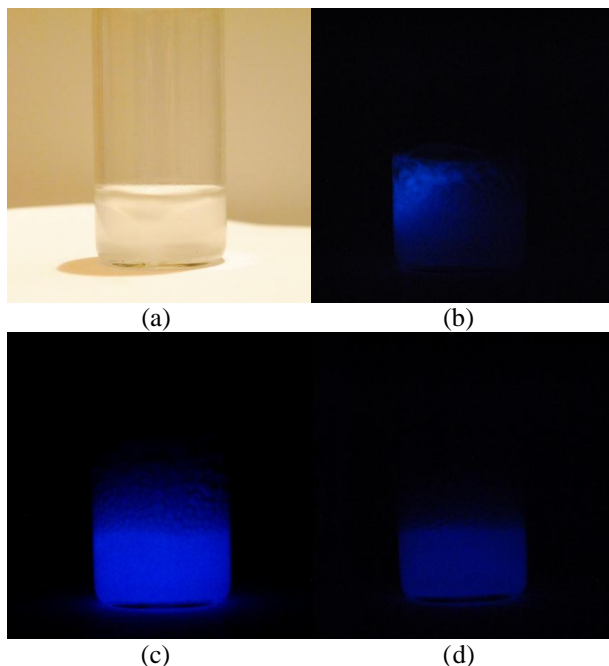
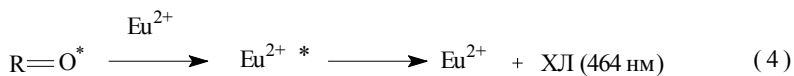
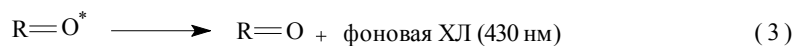
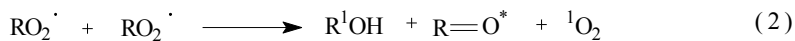


Рис. 1. Фотографии активированной ХЛ при окислении  $\text{Bu}^i_2\text{AlH}$  следами кислорода в присутствии  $\text{Eu}^{2+}$  (0.02 ммоль, 7.30 мг) в ТГФ (2 мл). Фотокамера Nikon D3000 (экспозиция  $S=1/10$  с). (a) – 0 с, (b) – 4 с, (c) – 6 с, (d) – 10 с.

Триплетно-возбужденный изомазляный альдегид, в свою очередь, генерируется при диспропорционировании пероксильных радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$  согласно нижеприведенной схеме.



P-сумма стабильных молекулярных продуктов

Учитывая, что все известные жидкофазные хемилюминесцентные реакции с участием ионов лантанидов обусловлены образованием электронно-возбужденных состояний ионов трехвалентных лантанидов  $\text{Ln}^{3+*}$  [5,6], обнаруженная нами ХЛ является первым примером генерации и эмиссии двухвалентного лантанида в химической реакции.

Для использования данной ХЛ в аналитических целях, а именно, для определения содержания европия в лантанидсодержащих пробах, мы задались целью определить нижний предел обнаружения концентрации ионов европия на примере КГ  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для работы с малыми концентрациями  $\text{Eu}^{3+}$ , КГ предварительно растворяли в метаноле (запасный раствор,  $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>). Далее отбирали аликвоту (0.02 мл) и многократным разбавлением в ТГФ готовили растворы нужной концентрации ( $V_{\text{общ}} = 2$  мл). Исследуемый раствор загружали в пирексовую кювету, заранее продутую аргоном, и при постоянном перемешивании добавляли  $\text{Bu}_2\text{AlH}$  (0.8 ммоль, 0.2 мл). ХЛ регистрировали в светонепроницаемой камере, которая снабжена термостатируемой ячейкой, механической мешалкой и светоприемником – ФЭУ-39. Как видно из рис. 1, методом ХЛ возможно определение иона  $\text{Eu}$  с концентрацией в пробе до  $10^{-11}$  моль·л<sup>-1</sup> (Рис. 2).

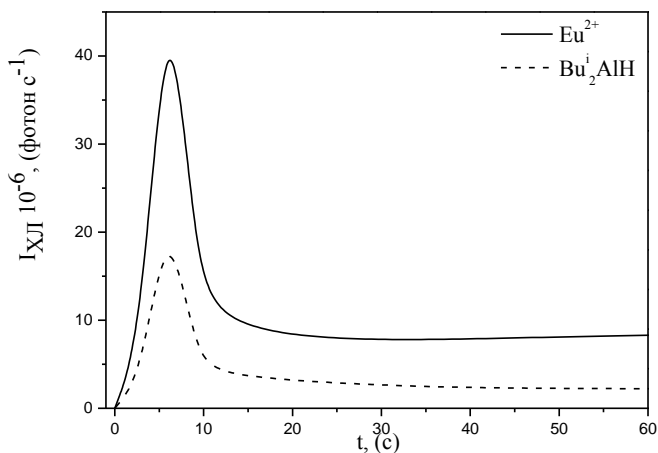


Рис. 2. Кинетика ХЛ при окислении кислородом  $\text{Bu}_2\text{AlH}$  без (сплошная линия) и в присутствии  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (пунктирная линия).

Светоприемник – ФЭУ-39,  $V = 700$  В,  $T = 293$  К,  $[Eu^{3+}]_0 = 1.6 \cdot 10^{-11}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Кроме того, изучена возможность определения иона европия методом ХЛ в присутствии других ионов лантанидов. Для решения этой задачи проводили следующие операции. В реактор загружали эквимольные количества КГ  $EuCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.02 ммоль, 7.30 мг), КГ  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  (0.02 ммоль, 7.45 мг) и приливали ТГФ (2 мл). При этом, растворение КГ в ТГФ не наблюдается. При добавлении  $Vu_2AlH$  (0.8 ммоль, 0.2 мл) происходит полное исчезновение твердой фазы КГ, а также восстановление  $Eu^{3+}$  до  $Eu^{2+}$ , о чем свидетельствуют сохранения максимума люминесценция  $Eu^{2+*}$  при 464 нм в спектре ХЛ (Рис. 3).

Кроме того, спектр ХЛ содержит максимумы, характерные для  $Tb^{3+*}$  – 485, 542 и 583 нм [3]. Этот факт свидетельствует, что в условиях данного эксперимента,  $Tb^{3+}$  не восстанавливается до двухвалентного состояния. Установлено, что ион  $Eu^{2+}$  активирует ХЛ при окислении  $Vu_2AlH$  в  $4 \cdot 10^4$  раз эффективнее, чем  $Tb^{3+}$ .

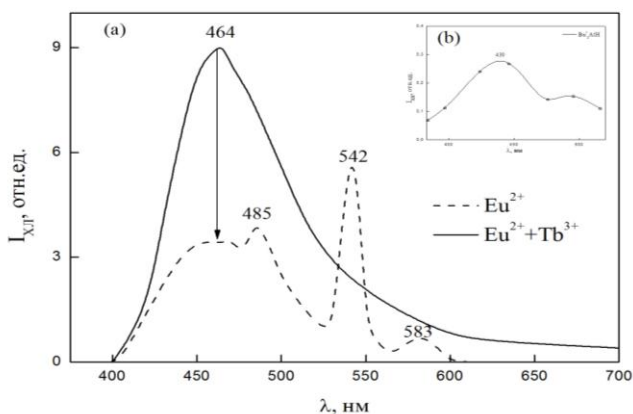


Рис. 3. Спектр ХЛ, снятый на двойном монохроматоре МДР-23 (а) и граничными светофильтрами (б) при окислении кислородом  $Vu_2AlH$  без (б), в присутствии  $Eu^{3+}$  (сплошная линия), при совместном присутствии  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  (пунктирная линия).



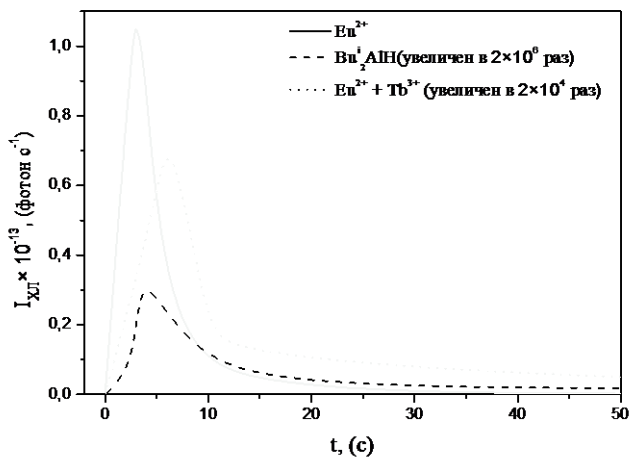


Рис. 4. Кинетика ХЛ при окислении  $O_2$   $Bu_2AlH$  без и в присутствии КГ  $Eu^{3+}$  и/или  $Tb^{3+}$ . Светоприемник – ФЭУ-39,  $V = 700$  В,  $T = 293$  К,  $[Ln^{3+}]_0 = 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ .

Из рис. 2 и 4 видно, что кинетический максимум ХЛ формируется на 6 с, что связано с быстрой реакцией окисления  $Bu_2AlH$  следовыми количествами кислорода. В этой связи, нами проведены предварительные опыты по изучению зависимости интенсивности и вида кинетической кривой ХЛ от содержания кислорода в реакционной системе « $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ -ТГФ- $Bu_2AlH$ - $O_2$ ». Установлено, что интенсивность ХЛ ( $1.3 \cdot 10^{13}$  фотон·с $^{-1}$ ·мл $^{-1}$ ) значительно выше в кювете с большим объемом газовой фазы (ОГФ) – 75 мл. В маленькой герметичной кювете (ОГФ = 0.5 мл) интенсивность ХЛ составляет  $5.6 \cdot 10^6$  фотонов·с $^{-1}$ ·мл $^{-1}$ . Кроме того, в кювете с большим ОГФ (75 мл) в результате медленного перехода кислорода из газовой фазы в раствор, после первого максимума ХЛ, наблюдается второй, более широкий максимум ХЛ (рисунок не приводится). В герметичных кюветах с минимальным ОГФ второй максимум ХЛ отсутствует. В условиях регистрирования кинетического максимума ХЛ, свечение полностью затухает примерно на 200 секунде. Однако последующее многократное увеличение чувствительности регистрирующего потенциометра позволяет наблюдать ослабление ХЛ в течение многих часов и даже дней. Продолжительность затухания ХЛ зависит от герметичности кюветы,

т.е. от возможности доступа кислорода воздуха к реакционной смеси. В атмосфере аргона со следами кислорода, ХЛ затухает значительно дольше (более суток). Если после значительного ослабления ХЛ (примерно на 430 сек), направить поток воздуха на поверхность реакционной смеси, то свечение повышается до первоначального уровня с формированием широкого кинетического максимума.

Резюмируя полученные результаты, можно сделать вывод, что обнаруженная нами очень яркая ХЛ перспективна для аналитического определения низких, вплоть до пикомолярных, концентраций европия в растворах и твердых веществах, а также для определения следов кислорода в газах и растворах.

### Литература

1. Li, W.-M., Hanninen, T., Leskela, M., Saari, J., Hase, A. Luminescence of divalent europium-doped calcium carbonate and oxalate // *J. Alloy Compounds*, 2001, v. 323, pp. 236- 238.
2. B.W. Crouse, G.H. Snow, Fluorescent whitening agents in the paper industry. Their chemistry and measurement, Tappi, 1981, v. 64, pp. 87.
3. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Ефрюшина Н. П., Бельтюкова С. В.; - Киев : Наук. думка, 1989.—256 с.
4. R.G. Bulgakov, S. M. Eliseeva, D. I. Galimov, The first observation of emission of electronically-excited states of the divalent  $\text{Eu}^{2+*}$  ion in the new chemiluminescent system  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Bu}^1_2\text{AlH} - \text{O}_2$  and the energy transfer from  $\text{Eu}^{2+*}$  ion to the trivalent ion,  $\text{Tb}^{3+}$  // *J. of Luminescence*, 2013, V. 136 pp. 95–99.
5. M. Elbanowski, B. Makowska, K. Staninski, M. Kaczmarek. Chemiluminescence of systems containing lanthanide ions // *J. Photochem. Photobiol.*, 2000, v. 130, pp. 75-81.
6. Lis, S., Elbanowski, M., Makovska, B., Hnatejko, Z. Energy transfer in solution of lanthanide complexes // *J. Photochem. Photobiol.*, 2002, v. 150, pp. 233.

© Елисеева С. М., Галимов Д. И., Булгаков Р. Г., 2013 г.

УДК 519.688

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТИТАНОСИЛИКАТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА**

Еникеева Л.В., Мурзашева Н.Ф.

Институт нефтехимии и катализа РАН,  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### **Введение**

В настоящее время изучение процессов жидкофазного гетерогенно-каталитического окисления органических соединений в присутствии металлзамещенных силикатных материалов является весьма актуальным и перспективным. Титаносиликаты среди них являются наиболее стабильными и активными катализаторами реакций окисления ароматических углеводородов и олефинов в присутствии различных окислителей.

В лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа (ИНК) РАН ведутся работы по синтезу микро/мезопористых титаносиликатных материалов и изучению их каталитической активности в реакции окисления фенола и его производных водными растворами пероксида водорода.

Возникает необходимость разработки инструмента для математического моделирования данного каталитического процесса, который включает в себя не только программное обеспечение, но и методы накопления и хранения информации, составляющих основы баз данных. Это, в свою очередь, позволяет анализировать большие массивы экспериментальной информации, полученной в различных условиях (производство, химическая лаборатория). Такие возможности сочетают в себе интерактивные приложения, работающие в сети Интернет, которые обычно размещены в специализированных Web-лабораториях.

Целью данной работы является математическое моделирование каталитической активности титаносиликатных материалов в реакциях окисления фенолов водными растворами пероксида водорода на базе Web-лаборатории математической химии [mathchem.ru](http://mathchem.ru).

### **Объект исследования**

Реакция окисления фенолов водными растворами пероксида водорода в присутствии титаносиликатов является сложной последовательно-параллельной с образованием в качестве целевых

продуктов реакции гидрохинона и пирокатехина, которые в условиях реакции претерпевают дальнейшие превращения (рис. 1).

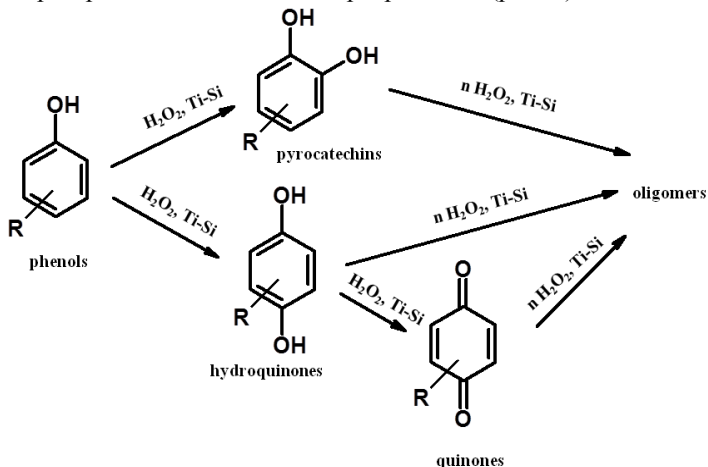
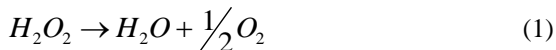


Рис. 1. Схема превращений

Известно, что для первоначальной оценки активности титаносиликатных катализаторов в реакциях окисления органических соединений можно использовать реакцию разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в отсутствие субстрата [1]. Далее, образцы титаносиликатов, проявившие активность в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, исследовать в реакции окисления фенолов водными растворами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Согласно литературным данным [2], реакция разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> удовлетворительно описывается уравнением первого порядка по H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Реакция проводилась в присутствии 15-ти различных катализаторов, отличающихся между собой значениями удельной поверхности, способами приготовления и составом вещества.

#### Математическое описание и методы исследования

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{dC}{dt} = kC, \\ t = 0: C = C_0 \end{array} \right\} \Rightarrow C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

На основе составленного математического описания (2) – (3) был разработан алгоритм программы расчета кинетических параметров реакции, а также его программная реализация. Так как уравнение на изменение концентрации (2) имеет аналитическое решение, то в качестве алгоритма решения задачи выбрано двукратное применение метода наименьших квадратов (МНК). На первом этапе для каждого катализатора были найдены константы скоростей при различных температурах, и, таким образом, построена зависимость  $k=k(T)$ . Затем для каждого конкретного катализатора на основе уравнения Аррениуса (3) были вычислены кинетические параметры реакции  $k_0$  и  $E$ .

Решение обратной кинетической задачи сводится к прогону серии прямых задач и минимизации параметра  $F$  – критерия отклонения расчетных и экспериментальных данных:

$$F = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \sum_{i=1}^N |x_{ki}^{calc} - x_{ki}^{exp}| \rightarrow \min,$$

где  $x_{calc}$  - расчетные значения концентраций раствора перекиси водорода, получаемые в результате решения прямой кинетической задачи, мольные доли;  $x_{exp}$  - экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, мольные доли;  $N$  - количество точек эксперимента;  $P$  - количество экспериментов. Решение обратной задачи также проводилось генетическим алгоритмом и методом имитации отжига.

### Результаты и их обсуждение

Для реализации составленного математического описания была разработана программа расчета кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода. Программа интегрирована в Web-лабораторию математической химии mathchem.ru, архитектура которой описана в статье [3], как отдельный программный модуль.

Интерфейс программного модуля содержит 4 вкладки: «Основная информация» - описательный блок, который несет в себе информацию о названии исследуемой модели, схему химических уравнений и источники литературы; «Расчеты» - вычислительный блок, в котором имеются необходимые элементы управления для исследования, определяющие поведение модели: выпадающий список для выбора катализатора, переключатели температуры проведения реакции, а также динамический график для наглядного представления расчетных и экспериментальных данных, разработанный с использованием JQuery-библиотеки Flot [4]; «Калькулятор молярности» - блок, предназначенный для быстрого перевода единиц измерения из массовых в мольные химиками-экспериментаторами; «Адекватность

модели» - блок, на данном этапе находящийся в разработке, несущий информацию об оценке адекватности построенной модели.

Весь экспериментальный материал, а также расчетные данные для более удобного использования в последующих расчетах были внесены в базу данных кинетических исследований (БДКИ), спроектированную в лаборатории математической химии ИНК РАН [5]. Структура базы данных поделена на четыре логических блока: 1) сведения о реакциях; 2) данные об участвующих в реакциях веществах; 3) сведения по условиям и результатам проведения химических экспериментов; 4) кинетические параметры. Проведен вычислительный эксперимент, в результате которого получены кинетические кривые для 15-ти катализаторов при различных температурах (рис.2).

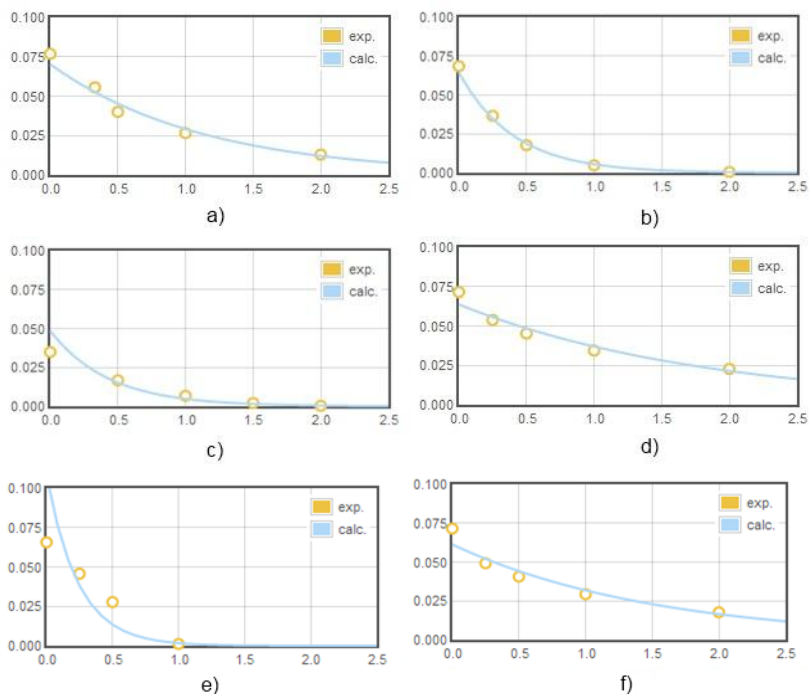


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации раствора  $H_2O_2$  для катализаторов при различных температурах. По оси x – время, час, по оси y – концентрация раствора  $H_2O_2$ , мольные доли. а) катализатор № 213,  $T = 75^\circ C$ , б) катализатор № 215,  $T = 75^\circ C$ , в) катализатор № 216,  $T = 70^\circ C$ , д) катализатор № 651,  $T = 50^\circ C$ , е) катализатор № 642,  $T = 75^\circ C$ , ф) катализатор № 655,  $T = 50^\circ C$ .

Также найдены кинетические параметры реакции для 6-ти силикатных образцов. Построен ряд активности катализаторов реакции разложения пероксида водорода, выявлены наиболее активные образцы (рис. 3).

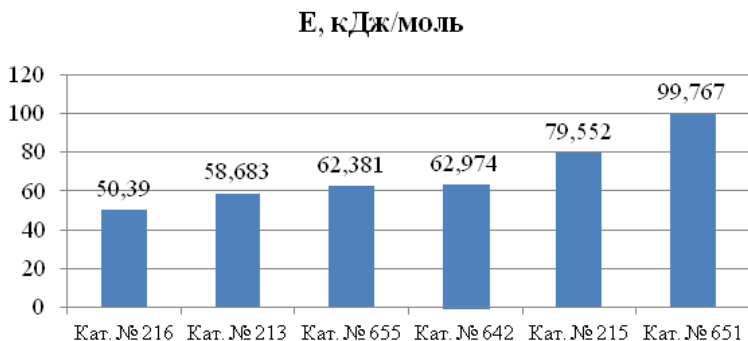


Рис. 3. Диаграмма сравнения расчетных энергий активаций реакции в присутствии различных катализаторов

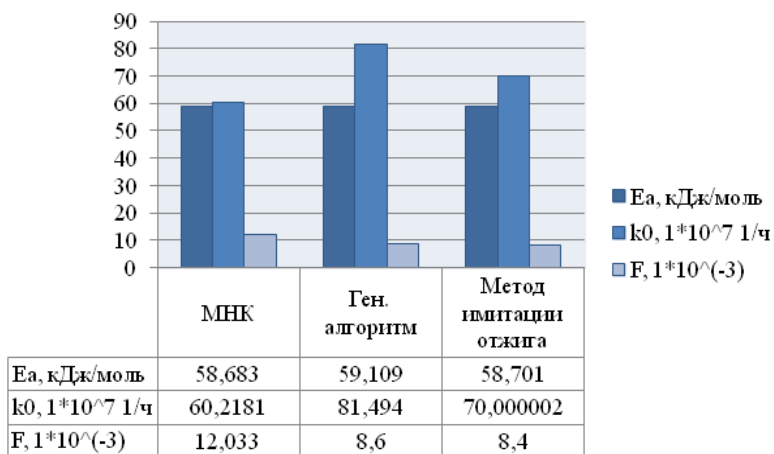


Рис. 4. Кинетические параметры реакции, найденные различными алгоритмами.

На рисунке 4 показано сравнение вычисленных кинетических параметров E, k<sub>0</sub> и значений функционала минимизации F на примере катализатора № 213 (S<sub>уд.</sub> = 402 м<sup>2</sup>/г). Наименьшее значение функционала достигается при использовании метода имитации отжига по схеме отжига Коши. В качестве начального приближения

использовался набор:  $E = 50$  кДж/моль (данное значение энергии активации предложено экспериментаторами),  $k_0 = 7 \cdot 10^8$  1/ч (среднее значение предэкспоненциальных множителей, полученных МНК и генетическим алгоритмом).

### **Заключение**

В результате данного исследования проведена первичная оценка активности металлосиликатных катализаторов в реакции разложения перекиси водорода. Выявлены образцы, проявляющие наибольшую активность в реакции.

Оптимизационная задача решена методами имитации отжига, генетическим алгоритмом, а также методом наименьших квадратов. Наименьшее значение функционала минимизации расчетных и экспериментальных данных достигается при использовании метода имитации отжига по схеме отжига Коши.

Разработан программный модуль для моделирования каталитической активности металлосиликатов в реакции разложения перекиси водорода, предоставляющей доступ удаленному пользователю к программному обеспечению.

Таким образом, изучив реакцию разложения перекиси водорода, можно приступить к оптимизационной задаче общей схемы превращения окисления фенолов, а именно, максимизации выхода продуктов реакции, выбора наиболее эффективного катализатора и других технологических показателей.

### **Литература**

1. Н.Н. Трухан, Исследование реакций селективного окисления органических соединений пероксидами в присутствии титан- и ванадий-содержащих мезопористых силикатных катализаторов, Дис. ... канд. хим. Наук, Новосибирск, с.129.
2. М.Е. Позин Перекись водорода и перекисные соединения, М.: Госхимиздат, 1957. с. 477.
3. Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Сайфуллина Л.В. WEB-моделирование процесса окислительной регенерации катализаторов // Наука и образование. - № 12, декабрь 2012 г. <http://technomag.edu.ru/doc/507309.html>.
4. <http://www.flotcharts.org/>
5. Масков Д.Ф., Губайдуллин И.М. Проектирование базы данных кинетических исследований // Вестник Омского университета. 2012. № 2 (64). С. 182-184.

© Еникеева Л.В., Мурзашева Н.Ф., 2013г.



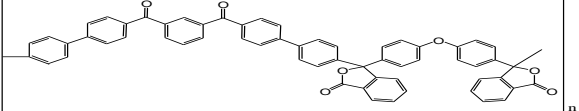
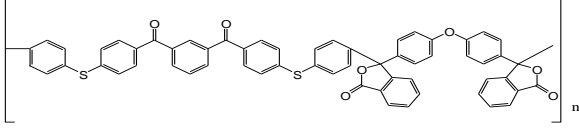
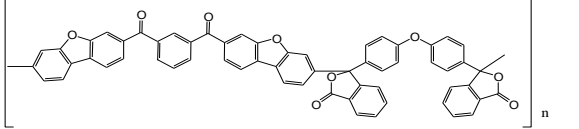
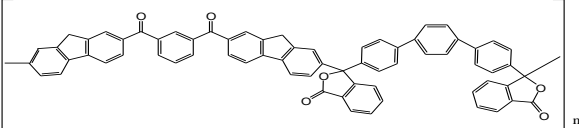
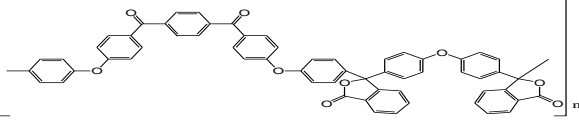
**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ  
АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ  
ЭЛЕКТРОДАХ (СУЭ)**

Зильберг Р.А., Латыпов Т.Р., Сидельников А.В.  
Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрические, обладают рядом преимуществ перед другими методами анализа. Они универсальны, не требуют сложных и дорогих приборов, просты в использовании и способны обеспечить крайне низкую стоимость анализа. Развитие вольтамперометрических методов, с использованием химически модифицированных электродов является актуальным как в научном, так и в практическом плане, поскольку расширяет возможности метода при контроле качества разнообразной продукции, технологических сред, сточных вод, биологических жидкостей. Мультисенсорная система представляет собой массив сенсоров перекрестной чувствительности в сочетании с хемометрическими методами обработки экспериментальных данных системы сенсоров. В качестве единичных сенсоров мы использовали пять стеклоуглеродных электродов, модифицированных полимерными пленками полиариленфталидкетонов (ПАФК). Фрагменты звеньев ПАФК представлены в таблице 1. Полимеры позволяют накапливать исследуемые ароматические нитросоединения на электроде при разомкнутой цепи и регистрировать вольтамперограммы.

В данной статье приведены результаты исследования влияния температуры на электрохимическое восстановление ароматических нитросоединений на модифицированных ПАФК электродах. Зависимость высоты пика от температуры – важный диагностический критерий при определении характера электродного процесса. На рис. 1. приведены температурные зависимости токов пиков нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах для *o*-НФ. Из зависимости величины тока в пике от температуры для *o*-НФ видно, что с уменьшением температуры величина пика несколько увеличивается, что свидетельствует о преимущественно физическом характере взаимодействия *o*-НФ с поверхностью полимерного модификатора.

Таблица 1. Химический состав модификаторов

Обозначение	Графическая формула
ПАФК-I	
ПАФК-II	
ПАФК-III	
ПАФК-IV	
ПАФК-V	

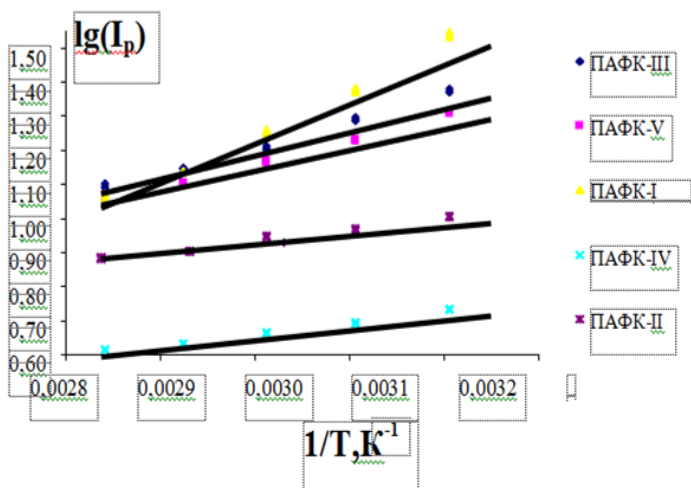


Рис. 1. Зависимости логарифма тока пика *o*-НФ от обратной температуры при накоплении на СУЭ, модифицированных пленками ПАФК.

Из логарифмических зависимостей величин токов пиков от обратной температуры были рассчитаны кажущиеся энтальпии, энтропии и энергия Гиббса процессов восстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах (табл.2-4).

Таблица 2. Кажущиеся энтальпии процессов восстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах

Пленка	– ΔH, кДж/моль			
	<i>o</i> -НФ	<i>n</i> -НФ	<i>o</i> -НА	<i>n</i> -НА
ПАФК-III	6.4	2.1	3.3	2.3
ПАФК-V	5.7	4.1	4.4	2.6
ПАФК-I	5.8	4.6	2.4	1.4
ПАФК-IV	2.7	0.3	5.0	3.9
ПАФК-II	2.4	4.9	4.3	1.5

Полученные значения кажущихся энтальпий свидетельствуют

об экзотермическом характере процесса накопления нитросоединений на пленочных электродах. Такой характер процесса характерен для физической адсорбции электроактивных компонентов. Теплота физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации и составляет для простых молекул 4,2—21 и для больших молекул 42—82 кДж/моль. Теплота хемосорбции составляет 42—420 кДж/моль. Физическая адсорбция и хемосорбция различаются прочностью связи между адсорбируемым веществом и адсорбентом, обратимостью (физическая) и необратимостью (химическая) адсорбции. При физической адсорбции силы, возникающие между молекулами адсорбента и адсорбата, имеют электрическую природу, зависят от расстояния  $r$  между молекулами и складываются из трех составляющих – ориентационной, индукционной и дисперсионной, а также сил отталкивания между заполненными электронными оболочками атомов молекул.

Таблица 3. Кажущиеся энтропии процессов восстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах

Пленка	$\Delta S$ , Дж/моль·К			
	<i>o</i> -НФ	<i>n</i> -НФ	<i>o</i> -НА	<i>n</i> -НА
ПАФК-III	-9.3	1.4	-3.2	-0.7
ПАФК-V	-7.4	-3.6	-5.9	-1.6
ПАФК-I	-10.1	-4.9	0.8	1.5
ПАФК-IV	-2.7	5.9	-6.6	-3.9
ПАФК-II	0.6	-7.2	-4.9	3.0

Отрицательные значения  $\Delta S$  (табл. 3) в данном процессе свидетельствуют об упорядочении системы нитросоединение-полимер по мере приближения молекул нитросоединения к поверхности модифицированного электрода и формирования адсорбционного слоя.

Энергии Гиббса процессов восстановления нитросоединений (табл. 4) на модифицированных стеклоуглеродных электродах во всех случаях имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности протекания указанных процессов.

Таблица 4. Энергии Гиббса процессов электровосстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах

Пленка	-ΔG, кДж/моль			
	<i>o</i> -НФ	<i>n</i> -НФ	<i>o</i> -НА	<i>n</i> -НА
ПАФК-III	3,7	2,5	2,3	2,1
ПАФК-V	3,5	3,1	2,6	2,1
ПАФК-I	4,3	3,2	2,6	1,9
ПАФК-IV	1,9	2,1	3,1	2,7
ПАФК-II	2,6	2,7	2,8	2,4

Соотношение между энтальпийным ( $\Delta H$ ) и энтропийным ( $\Delta S$ ) вкладами в энергию Гиббса процессов электровосстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах показано на рисунке 2. Обнаружена линейная зависимость между изменением энтальпии и изменением энтропии процессов электровосстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах, что свидетельствует о наличии компенсационного эффекта: изменение величины тока в пике, вызванное изменением энтальпии, компенсируется изменением энтропии в ряду родственных соединений. Следовательно, не смотря на разнообразие термодинамических данных, полученных для процессов электровосстановления различных нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах, во всех случаях образуются связи, родственные по своей природе.

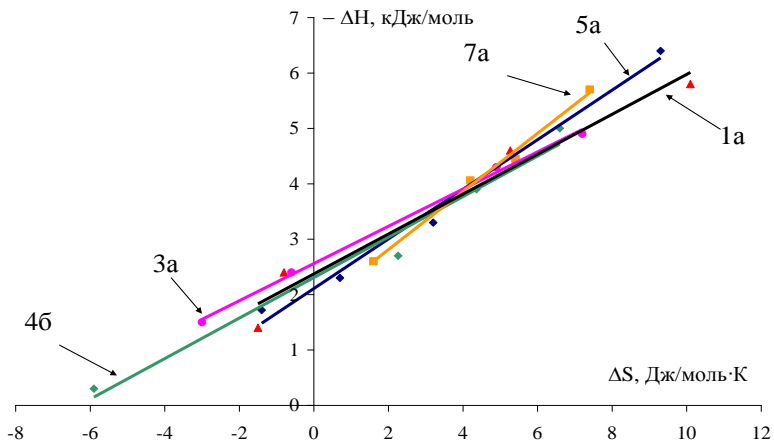


Рис. 2. Зависимость энтальпии от энтропии электровосстановления нитросоединений на модифицированных стеклоуглеродных электродах.

© Зильберг Р.А., Латыпов Т.Р., Сидельников А.В., 2013 г.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГИСТРАЦИИ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ (СУЭ) НА ВЕЛИЧИНЫ ТОКОВ**

Зильберг Р.А., Латыпов Т.Р., Сидельников А.В.  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Развитие аналитических методов, с использованием химически модифицированных электродов является актуальным как в научном, так и в практическом плане, поскольку расширяет ассортимент доступных и эффективных методов контроля разнообразной продукции, технологических сред, сточных вод. При построении экспресс-аналитических мультисенсорных вольтамперометрических систем мы использовали пять стеклоуглеродных электродов, модифицированных полимерными пленками полиариленфталидкетонов (ПАФК). ПАФК представляют собой сополимеры, синтезированные с участием производных дифенилоксида, терфенила, изофталоилхлорида и мономеров дифенил, дифенилсульфид, дифениленоксид и флуорена. Полимеры позволяют накапливать исследуемые ароматические нитросоединения на электроде при разомкнутой цепи и регистрировать вольтамперограммы.

Для выбора оптимальных условий эксперимента были исследованы параметры, влияющие на величину сигнала: скорость развертки потенциала, время накопления нитросоединения на СУЭ, концентрация нитросоединения.

### **Зависимость величины тока в пике от скорости развертки потенциала**

С использованием критерия Семерано нами определены вклады различных токов и лимитирующие стадии определяющие величину тока в пике при определении *o*,*p*-нитрофенолов и *o*,*p*-нитроанилинов.

Показано, что модифицирование СУЭ пленками ПАФК приводит к заметному увеличению адсорбционной составляющей тока. Данный эффект наиболее заметен в случае *o*-НФ -  $i_{адс}$  составляет 36-66%. Наибольшее увеличение этой составляющей наблюдается при использовании ПАФК-III. Наименьший вклад адсорбционной составляющей – 8-14% определен для *o*-НА.

Таблица 1. Значения критерия Семерано и вклад адсорбционных токов ( $i_{\text{адс}}$ ) при определении нитросоединений на СУЭ/ПАФК электродах

Модификатор ПАФК	<i>o</i> -НФ		<i>n</i> -НФ		<i>n</i> -НА		<i>o</i> -НА	
	$\Delta \lg i_p / \Delta \lg V$	$i_{\text{адс}}, \%$	$\Delta \lg i_p / \Delta \lg V$	$i_{\text{адс}}, \%$	$\Delta \lg i_p / \Delta \lg V$	$i_{\text{адс}}, \%$	$\Delta \lg i_p / \Delta \lg V$	$i_{\text{адс}}, \%$
I	0,68	36	0,62	24	0,63	26	0,58	8
II	0,68	36	0,58	16	0,68	36	0,54	8
III	0,83	66	0,69	38	0,63	26	0,57	14

Очевидно, что степень увеличения адсорбционной составляющей тока может обуславливаться структурным сходством адсорбируемого нитросоединения и модификатора.

### Кинетика накопления нитросоединений на модифицированных стеклогуглеродных электродах

На токи электровосстановления нитросоединений существенное влияние оказывает время накопления деполяризатора на СУЭ. Зависимости токов пиков от времени накопления нитросоединений на СУЭ (рис. 1) показывают, что величина тока возрастает в течение 6-8 минут, достигает максимального значения, а затем практически не изменяется. Поэтому время концентрирования нитросоединений в 0,1 моль/л HCl на данных электродах должно быть не менее 8 минут.

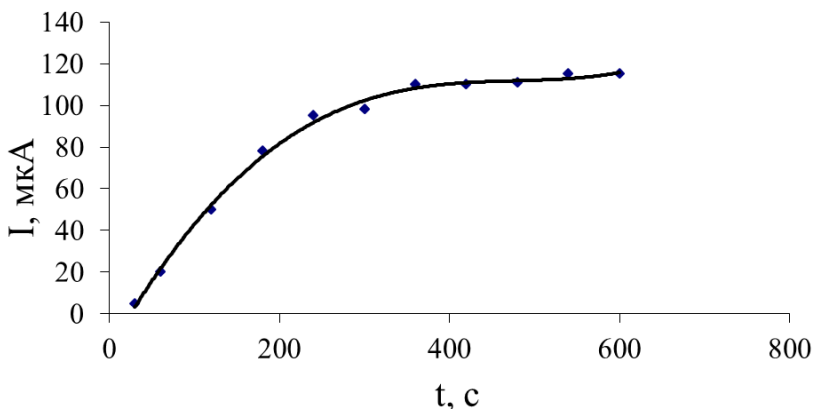


Рис. 1. Зависимость максимального тока пика электровосстановления *o*-НА при pH 1 от времени накопления на СУЭ модифицированном пленкой полимера ПАФК - V.



## Зависимость тока в пике от концентрации нитросоединения

Концентрационные зависимости максимальных токов пиков для изученных соединений линейны в диапазоне концентраций  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  моль/л.

Из максимальных токов пиков на вольтамперограммах были рассчитаны величины констант токов ( $K_i$ ), характеризующие чувствительность сенсоров к различным изомерам при электровосстановлении нитросоединений в водных растворах. Расчеты проводили по зависимости максимального тока пика от концентрации изомера по формуле:

$$K_i = \frac{i_p}{S_q \times c} \cdot \left[ \frac{\text{мкА} \cdot \text{л}}{\text{мм}^2 \cdot \text{моль}} \right]$$

где  $i_p$  – сила тока в пике, мкА;  $S_q$  – площадь электрода, мм<sup>2</sup>;  $c$  – концентрация деполяризатора, моль/л.

Таблица 2. Константы токов нитросоединений на модифицированных СУЭ при pH 1.

Модификатор ПАФК	$K_i, \text{мкА} \cdot \text{л} / \text{мм}^2 \cdot \text{моль} \cdot 10^{-1}$			
	<i>o</i> -НА	<i>n</i> -НА	<i>n</i> -НФ	<i>o</i> -НФ
I	256	169	200	87
II	226	140	193	300
III	381	101	337	251
IV	367	173	428	270
V	136	230	151	245
СУЭ	6,34	4,95	4,39	5,57

В таблице 2 приведены константы токов восстановления нитросоединений на фоне 0,1 М HCl. Заметное изменение высоты пиков при увеличении pH раствора наблюдается только на электродах, модифицированных плёнками ПАФК-II и ПАФК-V, поэтому для этих электродов были определены константы токов и получены концентрационные зависимости для нитрофенолов и нитроанилинов, а также для 2,4-DM-6-НА и 2,4-ДНФ, которые имеют ярко выраженные основные и кислотные свойства, при pH 11.

В таблице 3 приведены константы токов нитросоединений при рН 11 (уксусно-аммиачный буфер) на стадии накопления.

Таблица 3. Константы токов нитросоединений на модифицированных СУЭ при рН 11.

Модификатор ПАФК	$K_i, \text{мкА} \cdot \text{л} / \text{мм}^2 \cdot \text{моль} \cdot 10^{-1}$					
	2,4-ДМ-6-НА	2,4ДНФ	о-НА	п-НА	п-НФ	о-НФ
I	620	5	406	103	15	11
V	339	8	346	246	12	21

Поскольку, исследуемые соединения являются протолитами и способны участвовать в реакциях обмена протонами, то можно ожидать, что их накопление на пленке взаимосвязано с кислотно-основным характером функциональных групп. На рис.2 представлен график, иллюстрирующий что нитросоединения, содержащие аминогруппу (акцептор протонов) имеют большие значения констант токов  $K_i$  по сравнению с нитросоединениями содержащими гидроксильную группу. Мы предполагаем, что в щелочной среде происходит раскрытие цикла в полимере и образуются анионные кислотные центры. В свою очередь нитрофенол в щелочной среде так же находится в анионной форме и уменьшение констант токов может говорить о наличии селективности по зарядам. Анилины же в щелочной среде является нейтральными и для них эффект селективности по зарядам при рН>7 играет меньшую роль при накоплении на поверхности электрода, а для полимеров ПАФК-V и ПАФК-II в щелочной среде наблюдается увеличение тока.

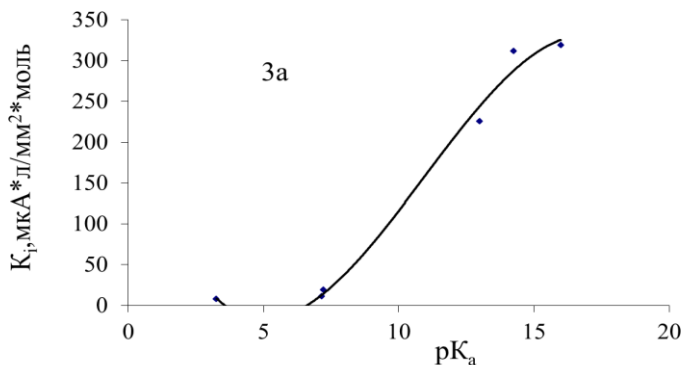


Рис.2. Зависимость констант токов нитросоединений на СУЭ, модифицированном пленкой ПАФК-II, от pK<sub>a</sub>

Таким образом, стеклоглеродные электроды, модифицированные полимерными пленками полиариленфталидкетонов проявляют высокую чувствительность по отношению к указанным нитросоединениям и могут быть рекомендованы в качестве вольтамперометрических сенсоров при их определении.

© Зильберг Р.А., Латыпов Т.Р., Сидельников А.В., 2013 г

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ**

Крупеня И.В., Лаздин Р.Ю., Валиев Д.Р., Базунова М.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Проблема придания биоразлагаемости хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам занимает важное место в современных исследованиях. Для создания биоразлагаемых экологически безопасных полимерных материалов перспективно использование смесей синтетических полимеров с природными, которые могут играть как роль наполнителя, так и модификатора, обеспечивая при этом фрагментацию макромолекулы синтетического полимера за счет собственной биодеструкции.

Модифицирование синтетического полимера природным может быть достигнуто при их совмещении в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Использование данного способа получения полимерных композитов позволит решить сразу несколько задач. Во-первых, при одновременном воздействии высокого давления и сдвиговой деформации могут быть получены ультрадисперсные порошковые материалы с высокой степенью гомогенизации компонентов, облегчающей технологический процесс получения изделий на их основе [1]. Во-вторых, процесс упруго-деформационного воздействия на полимерный материал может привести к химическому модифицированию макромолекул синтетического полимера блоками природного полимера за счёт процессов рекомбинации образующихся макрорадикалов, а следовательно, обеспечить процесс биоразложения полимерного материала. И, в третьих, подбор оптимальных условий воздействия высокого давления и сдвиговой деформации на полимерную смесь (степени модифицирования, температуры процесса, давления в рабочей зоне диспергатора, величины напряжения сдвига и т.д.), может привести к созданию экологически безопасных биоразлагаемых полимерных композиционных материалов, перерабатываемых в изделия традиционными способами.

Следовательно, целесообразной является разработка способа получения биоразлагаемых полимерных плёнок на основе ультрадисперсных порошков полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), модифицированного природным полимером в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. В данной работе в качестве полимера природного

происхождения был использован полисахарид природного происхождения хитозан (ХТЗ).

### Экспериментальная часть

В качестве компонентов при получении биоразлагаемых полимерных плёнок использованы ПЭНП марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77, молекулярная масса 90000, степень кристалличности 53 %, плотность 0,917 г/см<sup>3</sup>) и образцы ХТЗ производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученные щелочным дезацетилизацией крабового хитина (степень дезацетилирования ~84%), с  $M_{sd}=115000$ .

Исходные высокодисперсные порошки ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов получены методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ) в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации в аппарате экструзионного типа с диаметром шнека 32 мм конструкции ИХФ РАН [2, 3]. Температуры в камерах пластикации, сжатия и диспергирования составляли 150 °С, 150 °С и 70 °С, соответственно.

Размеры частиц порошков ПЭНП, ХТЗ и ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов определены на анализаторе размеров частиц «Shimadzu Salid – 7101».

Формование плёнок проведено методом ротационного формования [4] при температуре 135 и 150 °С. Толщина плёночных образцов составляла 100 мкм и 800 мкм.

Коэффициент поглощения сконденсированных паров летучей жидкости (воды, n-гептана)  $K'$  в статических условиях определен методом полного насыщения сорбента парами адсорбата в стандартных условиях при 20°С [5] и рассчитан по формуле:

$$K' = \frac{m_{\text{поглощённжидкости}}}{m_{\text{образца}}} \times 100\%, \text{ где } m - \text{масса поглощённых}$$

сконденсированных паров летучей жидкости, г;  $m_{\text{образца}}$  - масса навески осушенного образца, г.

С целью определения коэффициента водопоглощения пленочные образцы выдерживались в водной среде и в среде ферментного препарата длительное время, в течение которого определялась масса поглощенной воды. Коэффициент водопоглощения плёночных образцов ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов

определён по формуле:  $K = \frac{m_{\text{поглощённ. воды}}}{m_{\text{образца}}} \times 100\%$ , где  $m_{\text{поглощённ. воды}}$

– масса воды, удерживаемой образцом,  $m_{\text{образца}}$  – масса образца. Для предотвращения микробного заражения в раствор ферментного препарата добавлялся азид натрия. Каждые три дня на протяжении всего испытания и водная среда, и раствор ферментного препарата, менялись. В качестве ферментного препарата использовали фермент «Лириза» концентрацией 1 г/дл (производства ГУП «Иммуноперепарат, г. Уфа).

В опытах по определению коэффициента поглощения сконденсированных паров летучей жидкости и коэффициента водопоглощения при доверительной вероятности 0,95 и количестве повторных опытов 5 погрешность эксперимента не превышает 7 %.

Для оценки способности к биоразложению (по потере массы) полученные пленочные образцы выдерживались в почве, согласно методики [6]. Влажность почвы поддерживалась на уровне 50 – 60 %. Контроль влажности почвы осуществлялся измерителем влажности (влажмером) ЕТР-310. Кислотность используемой почвы близка к нейтральной,  $\text{pH} = 5,6 - 6,2$  (контроль с помощью рН метра Зв1Ph). При доверительной вероятности 0,95 и количестве повторных опытов 5 погрешность определения разрывной прочности и относительного удлинения не превышает 5 %.

Механические свойства плёнок (разрывную прочность ( $\sigma$ ) и относительное удлинение ( $\epsilon$ )) определяли на разрывной машине ZWIC Z005 при скорости растяжения 50 мм/мин. При доверительной вероятности 0,95 и количестве повторных опытов 5 погрешность определения разрывной прочности и относительного удлинения не превышает 5 %.

### **Обсуждение результатов**

Известно, что процессу высокотемпературного измельчения подвергаются аморфно-кристаллические полимеры, за счет сдвигового воздействия на полимер. Например, при ВТСИ ПЭНП всегда достигается практически значимый результат [2]. Несмотря на то, что один из компонентов композиций – ХТЗ, в отличие от ПЭНП, является неплавким полимером, после их совмещения в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации на выходе из роторного диспергатора образовался ультрадисперсный порошок с размерами частиц около 6–60 мкм (табл. 1). В процессе ВТСИ удалось получить порошки смесей ПЭНП/ХТЗ с содержанием ХТЗ, не превышающим 60% масс. Распределение по размерам частиц порошков смесей ПЭНП/ХТЗ практически не зависит от соотношения компонентов смеси, а также мало отличается от

распределения частиц по размерам порошка индивидуального ПЭНП, полученного методом ВТСИ.

Скорость гидролитической деструкции полимерных материалов тесно связана с их способностью к набуханию (водопоглощению). Для ряда образцов порошков смесей ПЭНП/ХТЗ были определены значения их адсорбционной ёмкости по парам воды и гептана (табл. 1) и установлено, что коэффициент поглощения сконденсированных паров воды практически напрямую зависит от содержания хитозана.

Таблица 1. Коэффициент поглощения сконденсированных паров летучей жидкости (воды, н-гептана) (К) порошков ПЭНП/ХТЗ при 20 °С

№ п/п	Содержание хитозана в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	Размер частиц, мкм	К по парам воды, %	К по парам н-гептана, %
1	0	5,5-8,0; 10,0-80,0	1,10±0,08	17,8±1,25
2	20	6,5-63,0	12,3±0,9	11,6±0,8
3	40	6,5-50,0	20,1±1,4	5,4±0,4
4	50	4,3-63,0	25,4±1,8	4,1±0,3
5	60	6,5-63,0	35,3±2,5	4,1±0,3

Так же как и исходные порошки, пленки, полученные методом ротационного формования, с высоким содержанием ХТЗ хорошо поглощают воду (табл.2). При этом пленки малой толщины быстрее и в большей степени поглощают воду.

В том случае, когда пленочные образцы помещались не в водную среду, а в раствор ферментного препарата, характер водопоглощения несколько менялся. Во-первых, можно отметить, что равновесные значения коэффициента водопоглощения плёнок в ферментной среде несколько выше, чем при использовании в качестве среды воды (табл. 2). Но самое главное то, что именно в случае использования в качестве среды ферментного препарата, более длительная выдержка пленок (более 30-40 дней) сопровождалась потерей массы пленочных образцов. Более того, после 40 дней испытаний, пленка с содержанием ХТЗ 50 масс. % и толщиной 100 мкм, потеряла целостность. Пленки толщиной 800 мкм с содержанием ХТЗ 50 и 60 масс. % потеряли

целостность после двух месяцев контакта в растворе ферментного препарата. Данные факты можно понять, если учесть, что используемая в качестве ферментного препарата «Лириза» способна к разрыву  $\beta$ -гликозидной связи, имеющейся в ХТЗ. Таким образом, разрушение целостности пленки вызывается протекающим процессом биодеструкции. Протеканием процесса ферментативной деструкции цепей ХТЗ, можно объяснить и более высокие значения коэффициента водопоглощения, вследствие некоторого разрыхления структуры пленочного материала (табл. 2).

Таблица 2. Значения равновесных коэффициентов водопоглощения К (%) плёнок ПЭНП/ХТЗ при 20 °С

№ п/п	Содержание хитозана в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	К, %			
		Среда - вода		Среда – фермент лириза (1 г/л)	
		Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм	Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм
1	20	5,2	2,9	5,4	4,2
2	40	10,3	3,8	13,5	6,6
3	50	38,0	13,8	40,0	45,2
4	60	-	30,7	-	95,8

О протекании процесса биодеструкции полученных пленочных образцов свидетельствуют и испытания по выдерживанию образцов в почве. Установлено, что в течение первых двух месяцев масса пленок уменьшается на 2 – 4 %. При этом наибольшая потеря массы наблюдается для образцов, содержащих 50 – 60 масс. % ХТЗ.

Введение ХТЗ в полиэтиленовую матрицу сопровождается изменением физико-механических свойств пленочных материалов (табл.3). Как следует из данных таблицы 3, введение полисахарида в композицию с ПЭНП, в общем, приводит к небольшому снижению предела прочности плёнок. При этом, количество введенного ХТЗ практически не сказывается на прочности композиций. Однако, плёнки ПЭНП/ХТЗ имеют гораздо меньшие значения величины относительного удлинения по сравнению с ПЭНП-плёнками, полученными в тех же условиях. Следовательно, можно говорить о том, что плёнки, полученные на основе ультрадисперсных порошков



ПЭНП, модифицированного ХТЗ, обладают меньшей пластичностью при сохранении удовлетворительных прочностных характеристик.

Таблица 3. Физико-механические свойства плёнок ПЭНП/ХТЗ

№ п/п	Содержание хитозана в плёнке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	σ, МПа		ε, %	
		Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм	Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм
1	0	13,3	40,1	460	125
2	20	5,4	22,7	24,3	13,2
3	40	7,5	25,8	12,5	7,6
4	50	11,1	29,8	6,0	6,2
5	60	11,6	30,6	5,2	4,8

Таким образом, разработан способ получения композиций на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированного ХТЗ в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Полученные образцы обладают приемлемыми прочностными характеристиками, хорошей водопоглощающей способностью и способны к биоразложению.

#### Литература

1. Базунова М.В., Бабаев М.С., Вильданова Р.Ф., Прочухан Ю.А., Колесов С.В., Ахметханов Р.М. Порошково-полимерные технологии в создании сорбционно-активных композиционных материалов // Вестник Башк. ун-та, 2011, Т. 16, № 3, С. 684-688.
2. Ениколопян Н.С., Фридман М.Л., Кармилов А.Ю., Ветшева А.С., Фридман Б.М. Упруго-деформационное измельчение смесей термопластичных полимеров// Доклады АН СССР, 1987, Т. 296, №1, С. 134-138.
3. Ахметханов Р.М., Минскер К.С., Заиков Г.Е. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при упруго-деформационном воздействии // Пластические массы, 2006, № 8, С. 6-9.
4. Шерышев М.А. Формование полимерных листов и пленок. Под редакцией Брагинского В.А. Л. Изд-во Химия, 1989, 120 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, 592 с.
6. Ермолович О.А., Макаревич АВ., Гончарова Е.П., Власова Ф.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов. // Биотехнология, 2005, № 4, С. 47 - 54.

© Крупеня И.В., Лаздин Р.Ю., Валиев Д.Р., Базунова М.В. 2013 г.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА С ТРУБЧАТЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ**

Крымова А.З., Бикмеев Д.М., Сидельников А.В.,

Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Анализ научной литературы по использованию проточных трубчатых электродов свидетельствует о возможности их применения для вольтамперометрического определения электроактивных веществ в потоке жидкости. При разработке проточных мультисенсорных систем с трубчатыми электродами актуальными остаются проблемы улучшения воспроизводимости аналитического сигнала, полученного на массиве сенсоров и повышения информативности вольтамперометрических данных путем правильного выбора хемометрических методов обработки данных [1-2].

Целью настоящей работы явилось изучение вольтамперометрического поведения электроактивных соединений в системе с трубчатым электродом, а также идентификация многокомпонентных растворов с использованием принципов хемометрики. Для математической обработки массива экспериментальных данных предложено использовать хемометрические методы, широко применяемые в вольтамперометрических «электронных языках»:

- метод главных компонент (МГК);
- метод формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA) [3-4].

В качестве исследуемых электроактивных соединений выбрали ароматические нитросоединения (*o*-нитроанилин (*o*-НА), *o*-нитробензойная кислота (*o*-НБ), 2,4-динитрофенол (ДНФ)) и их смеси в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$  М на фоне 0.1 М HCl.

В качестве исследуемых многокомпонентных растворов использовали 7 образцов водок различных марок и 40% водный раствор этилового спирта, приготовленный на дистиллированной воде.

В работе использовали вольтамперометрический анализатор ИВА-5 с программным обеспечением и мультисенсорную вольтамперометрическую систему с трубчатым электродом. В качестве вспомогательного электрода использовали стеклоуглеродный электрод, электрода сравнения – хлоридсеребряный.

Вольтамперограммы маркеров регистрировали при постоянной скорости пропускания исследуемых растворов через ячейку с трубчатым электродом (рис. 1). Скорость развертки потенциала 0.1 В/с, диапазон потенциалов от 0.0 до -1.0 В. Чистоту трубчатого электрода контролировали регистрацией вольтамперограмм фонового электролита. Отсутствие пиков восстановления свидетельствовало о чистоте внутренней поверхности трубки.

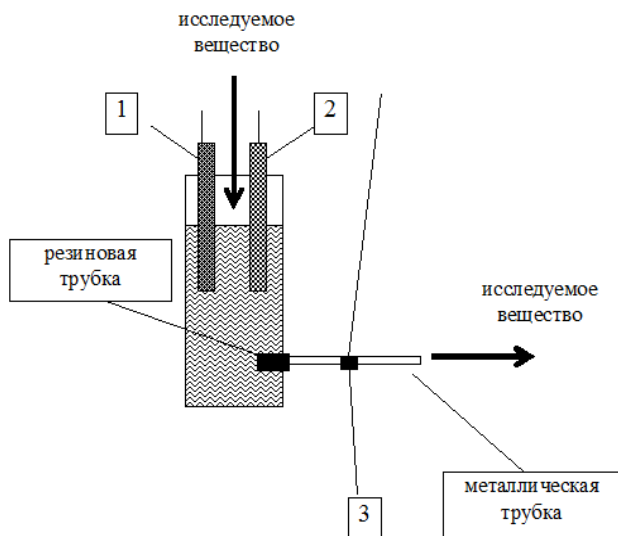


Рис. 1. Схема вольтамперометрической проточной ячейки с трубчатым электродом. 1 – электрод сравнения, 2 – вспомогательный электрод, 3 – индикаторный электрод

Для оценки схожести и различия в поведении маркеров использовали метод главных компонент.

Исследуемые электроактивные нитросоединения восстанавливаются в проточной ячейке с трубчатым электродом в рабочем диапазоне потенциалов с образованием четких пиков (рис. 2).

Результаты преобразования вольтамперограмм методом главных компонент представлены на рис. 3.

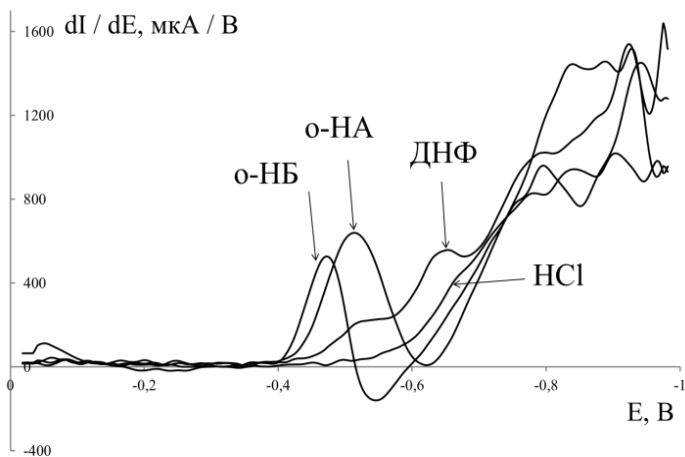


Рис. 2. Дифференциальные вольтамперограммы электровосстановления  $1 \cdot 10^{-2}$  М стандартных растворов о-НА, о-НБ, ДНФ на фоне 0.1 М HCl в проточной ячейке с трубчатым электродом при скорости развертки потенциала 0.1 В/с

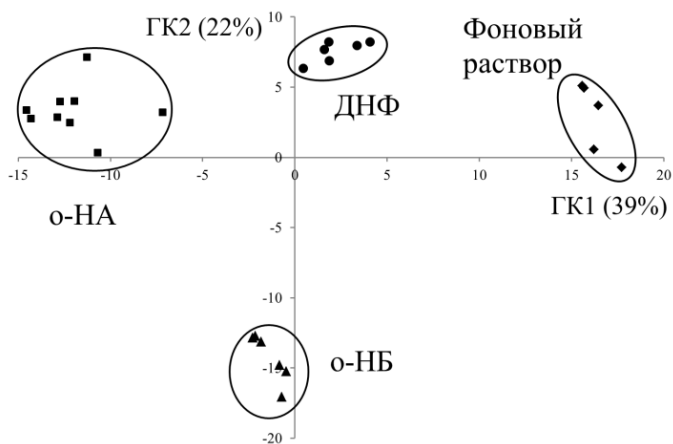


Рис. 3. График счетов ГК1-ГК2 МГК-моделирования дифференциальных вольтамперограмм электровосстановления  $1 \cdot 10^{-2}$  М стандартных растворов о-НА, о-НБ, ДНФ на фоне 0.1 М HCl в проточной системе трубчатых электродов при скорости развертки потенциала 0.1 В/с

Из рис. 3 видно, что на графике счетов МГК-моделирования вольтамперограмм в координатах ГК1-ГК2 вольтамперограммы группируются в кластеры в зависимости от нитросоединения, при этом катодные вольтамперограммы фонового раствора расположены отдельным кластером на плоскости главных компонент.

Таким образом, в исследуемой проточной ячейке с трубчатым рабочим электродом электроактивные соединения восстанавливаются подобно тому, как и в стандартной электрохимической ячейке, а полученные вольтамперометрические данные можно использовать для последующей идентификации или определения концентрации электроактивных веществ.

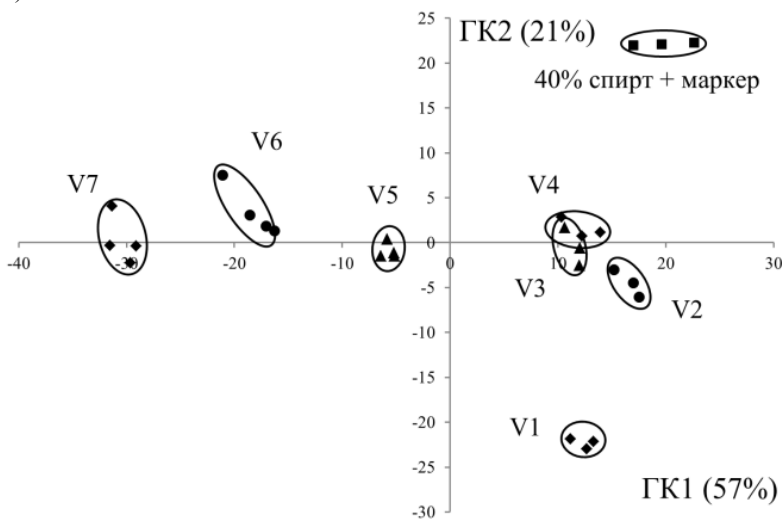
Идентификация основана на добавлении трехкомпонентной смеси маркеров к исследуемым неэлектроактивным растворам – водкам.

Для установления влияния природы многокомпонентных растворов на восстановление смеси маркеров провели МГК-моделирование вольтамперограмм смеси нитросоединений для различных марок водок (рис. 4).

Из графика счетов видно, что в пространстве первых трех главных компонент наблюдается четкое разделение образцов водок и стандартного 40%-го раствора чистого этилового спирта. Объясненная дисперсия по первым трем компонентам составляет 84%. Это свидетельствует о наличии трех обобщенных переменных (главных компонент), с помощью которых можно отличить водки друг от друга по взаимному расположению на графике счетов.

Таким образом, можно сделать вывод о возможности использования трех маркеров нитросоединений для идентификации водок. Правильность идентификации водок с использованием метода SIMCA оценивали по числу правильно и неправильно распознанных тестовых образцов. Результаты представлены в табл. 1.

А)



Б)

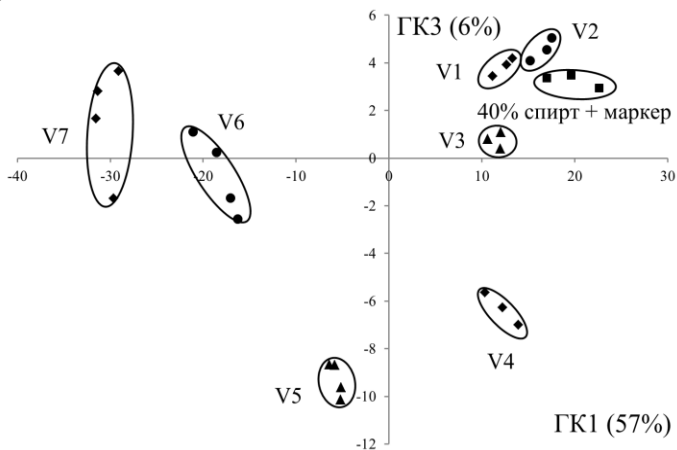


Рис. 4. График счетов МГК-моделирования вольтамперограмм электровосстановления  $1 \cdot 10^{-2}$  М стандартного раствора смеси о-НА, о-НБ, ДНФ на фоне исследуемых образцов водок и образца стандартного 40%-го раствора этилового спирта в системе с трубчатый электродом. а) ГК1-ГК2, б) ГК1-ГК3

Таблица 1. Результаты идентификации исследуемых образцов водок с применением SIMCA-классификации

*ОС **ТО	Процент тестовых образцов, отнесенных к образцам сравнения						
	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7
V1	100	0	0	0	0	0	0
V2	0	80	20	0	0	0	0
V3	22	33	45	0	0	0	0
V4	0	0	0	100	0	0	0
V5	0	0	0	0	100	0	0
V6	0	0	0	0	0	100	0
V7	0	0	0	0	0	0	100

\*ОС – образцы сравнения, \*\*ТО – тестовые образцы

Из табл. 1 видно, что 5 водок из 7 безошибочно идентифицируются с использованием трех главных компонент. Ошибки при идентификации образцов V2 и V3 связаны с близким расположением их кластеров на графике счетов (рис.4).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения проточной системы с трубчатым электродом для идентификации как электроактивных, так и неэлектроактивных соединений в водных растворах с использованием методов хемометрики. При идентификации более сложных растворов для повышения разрешающей способности имеется возможность увеличения числа электроактивных маркеров и варьирования условий регистрации вольтамперограмм, скорости развертки потенциала, режима наложения потенциала и выбора хемометрических методов обработки данных.

#### Список литературы

1. W. J. Blaedel, C. L. Olson, L. R. Sharma // Anal. Chem., 1963, 35, pp. 2100–2103.
2. I. M. Kolthoff, Joseph Jordan // J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, pp. 3843–3845.
3. Эсбенсен К. Анализ многомерных данных. Черноголовка: Изд-во ИПХФ РАН, 2005. 158 С.
4. Brereton R. G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester, West Sussex, England: John Wiley, 2003. 489 p.

© Крымова А.З., Бикмеев Д.М., Сидельников А.В., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н., 2013 г.

**ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ МОТОРНЫХ МАСЕЛ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Кутлугильдина А.З., Бикмеев Д.М., Сидельников А.В.,

Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Для контроля качества вязких технических жидкостей, таких как моторные и трансмиссионные масла, необходимо применять экспрессные методы анализа, которые напрямую позволяют получать информацию о природе жидкости и ее качественных характеристиках как товарного продукта. Эта задача становится все более актуальной в связи с возрастающей долей контрафактной продукции ненадлежащего качества, попадающей потребителям. Многие из существующих методик оценки качества требуют проведения специального физико-химического анализа, который включает пробоотбор, пробоподготовку и определение химического состава смесей по основным компонентам, микропримесям, а также определение некоторых физических характеристик.

Современные методы аналитической химии, основанные на использовании методов хеометрики, позволяют снизить трудоемкость, уменьшить время химического анализа жидкостей и расширяют круг аналитических задач, которые можно решить с применением хеометрики. Один из таких подходов основан на использовании мультисенсорных систем типа «электронный язык», которые представляют собой сочетание массива химических сенсоров различного типа (электрохимических, оптических и др.) с математической программой обработки экспериментальных данных.

В работе предложена трехэлектродная система с угольно-пастовыми электродами (УПЭ), в качестве связующего компонента в которых используется сам аналит – вязкая органическая жидкость (моторные масла различных производителей: синтетические, полусинтетические, минеральные). Многомерный образ аналита формируется при хеометрической обработке вольтамперограмм маркеров, способных накапливаться и восстанавливаться на угольно-пастовых электродах. Расположение вольтамперограмм на оси потенциалов, форма и высота пиков зависят от природы связующего (моторного масла). При наличии набора неселективных маркеров (*o*-нитроанилин (*o*-НА), *n*-нитроанилин (*n*-НА), *o*-нитробензойная кислота (*o*-НБ)) обеспечивается условие перекрестной чувствительности



электродов, необходимое для функционирования мультисенсорной системы типа «электронный язык».

Регистрацию вольтамперограмм проводили после предварительного накопления маркеров различной природы при интенсивном перемешивании растворов на УПЭ в области потенциалов от 0.0 до -1.0 В, скорости развертки потенциала – 0.1, 1, 5 В/с (рис. 1). Видно, что форма вольтамперограмм изменяется в зависимости от природы маркера (расположение пиков, мгновенные значения токов и др.).

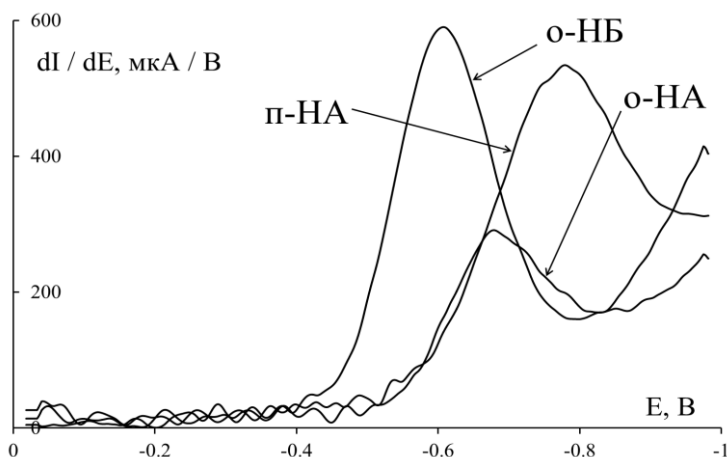


Рис. 1. Дифференциальные вольтамперограммы электровосстановления  $1 \cdot 10^{-4}$  М стандартных растворов маркеров п-НА, о-НА и о-НБ на фоне 0.01 М HCl на УПЭ, модифицированном полусинтетическим маслом Shell 10 W-40; скорость развертки потенциала 1 В/с

На рис. 2 в качестве примера представлены дифференциальные вольтамперограммы электровосстановления смеси маркеров на УПЭ, модифицированных различными моторными маслами.

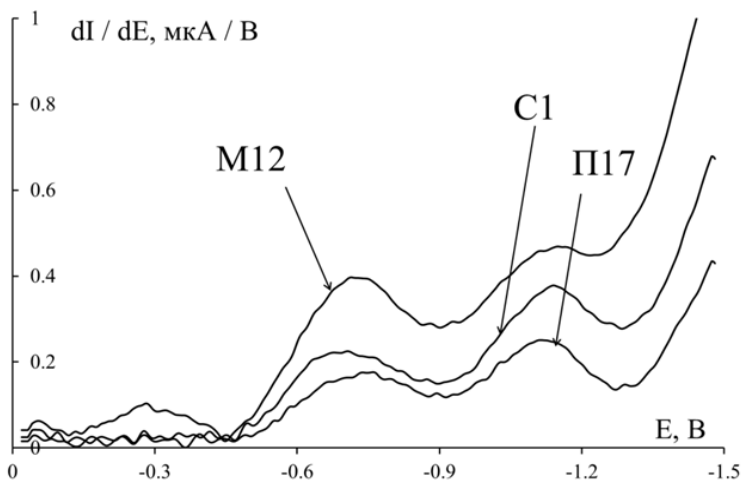


Рис. 2. Дифференциальные вольтамперограммы электровосстановления  $1 \cdot 10^{-4}$  М стандартного раствора смеси маркеров п-НА, о-НА и о-НБ на фоне 0.01 М HCl на УПЭ, модифицированных различными моторными маслами; скорость развертки потенциала 1 В/с

Из рис. 2 видно, что в зависимости от типа масла наблюдаются различные формы вольтамперограмм восстановления одной и той же смеси маркеров – они различаются величиной пика, а также мгновенными значениями силы тока на протяжении всей развертки потенциала. Это может быть объяснено различным характером взаимодействия маркеров со связующим пасты, а также с конкурирующим накоплением и восстановлением маркеров на поверхности УПЭ.

Для оценки схожести и различий между вольтамперограммами использовали метод главных компонент, позволяющий преобразовать вольтамперограмму в точку на плоскости главных компонент. При этом вольтамперограммы, полученные на УПЭ, содержащих близкие по природе моторные масла, группируются в кластеры на указанной плоскости. О различиях и схожести между исследуемыми и стандартными образцами масел можно судить по взаимному расположению кластеров на плоскости главных компонент.

На рис 3. в качестве примера представлен график счетов МГК-моделирования вольтамперограмм электровосстановления раствора смеси маркеров п-НА, о-НА и о-НБ на фоне 0.01 М HCl на УПЭ, модифицированных различными моторными маслами.

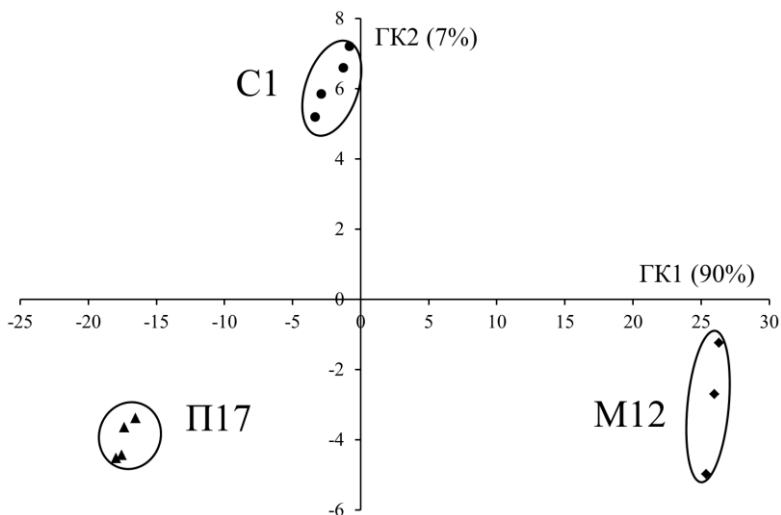


Рис. 3. График счетов МГК-моделирования вольтамперограмм электровосстановления  $1 \cdot 10^{-4}$  М раствора смеси маркеров п-НА, о-НА и о-НБ на фоне 0.01 М HCl на УПЭ, модифицированных различными моторными маслами, при скорости развертки потенциала 1 В/с

Из рис. 3 видно, что преобразованные методом МГК вольтамперограммы группируются в кластеры на плоскости главных компонент в зависимости от природы масла, входящего в качестве связующего в состав УПЭ.

Методом SIMCA-классификации рассчитаны показатели сходимости результатов идентификации индивидуальных образцов масел: при использовании трехкомпонентного раствора маркеров процент ошибочно распознанных масел не превышает 1%, а при использовании однокомпонентного раствора процент ошибочно распознанных масел варьирует около 9 %.

© Кутлугильдина А.З., Бикмеев Д.М., Сидельников А.В., Кудашева Ф.Х.,  
Майстренко В.Н., 2013 г.

УДК 661.183.544.732.212

## **КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

Назарова А.Ю., Шарипова Э.А., Хайруллина А.И., Базунова М.В.  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Для предотвращения поражения семян и их всходов используются композиционные составы, содержащие активные компоненты и плёнообразующие вещества (имеющие, обычно, полимерную природу). Обработка семян с использованием жидких плёнообразующих протравителей по сравнению с сухим (пудривание ядохимикатами) и полусухим (водной суспензией ядохимикатов) способами обладает рядом преимуществ: улучшаются санитарные условия труда, уменьшается дозировка протравителя.

В качестве плёнообразующей основы композиций для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур представляют интерес низкомолекулярные полимергомологи природного полимера хитозана и его производных [1].

Важным моментом является то, что как и сам хитозан, так и его производные зачастую плохо растворяются в воде, что затрудняет их применение. Этому недостатка лишены карбоксиметилированные, сукцинированные производные, четвертичные аммонийные соли хитозана, растворимые при рН выше 7-8 [1].

В связи с этим, целесообразным является сравнительное исследование различных способов деструкции растворов хитозана и сукцината хитозана для получения низкомолекулярных гомологов.

В работе использованы образцы хитозана со степенью деацетилирования 82% и М.м.=80000 а.е.м. и сукцината хитозана с М.м. = 207 к Да и степенью замещения 75 %. Вязкость растворов хитозана (концентрация 1 г/дл) в 1 %-ой уксусной кислоте, сукцината хитозана (концентрация 2-5 г/дл) в воде и продуктов деструкции измеряли на реометре Haake Mars III при 20<sup>0</sup>С в режиме постоянного напряжения сдвига со скоростью сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup>.

Установлено, что динамическая вязкость растворов хитозана и сукцината хитозана и в случае кислотного гидролиза (в присутствии 0,005 н HCl при 70<sup>0</sup> С), и в случае радикально-цепной деструкции (инициатор – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,01 моль/л) резко уменьшается в первые 60-70 мин процесса (рис. 1, 2). Изменение вязкости, которое для растворов хитозана и ряда его производных в области малых концентраций обычно коррелирует с изменением молекулярной массы, подчиняется уравнению первого порядка.

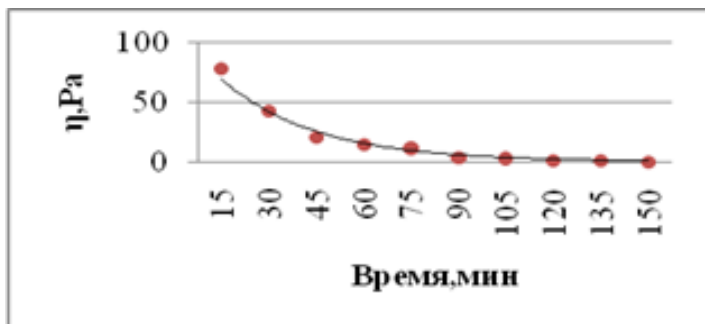


Рис. 1. Зависимость наибольшей динамической вязкости от времени процесса деструкции в присутствии 0,01 моль/л  $H_2O_2$  для 5%-го раствора сукцината хитозана ( $20\text{ }^{\circ}C$ )

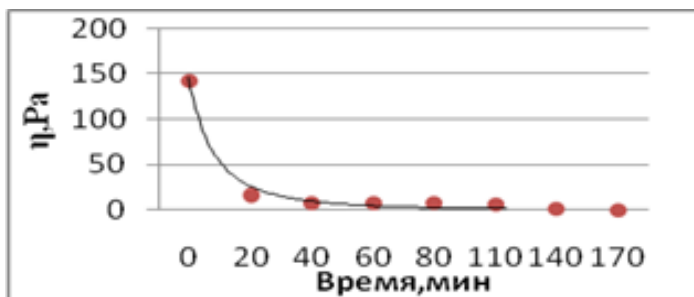


Рис. 2. Зависимость наибольшей динамической вязкости от времени процесса кислотного гидролиза в присутствии 0,005 н  $HCl$  для 5%-го раствора сукцината хитозана ( $70\text{ }^{\circ}C$ )

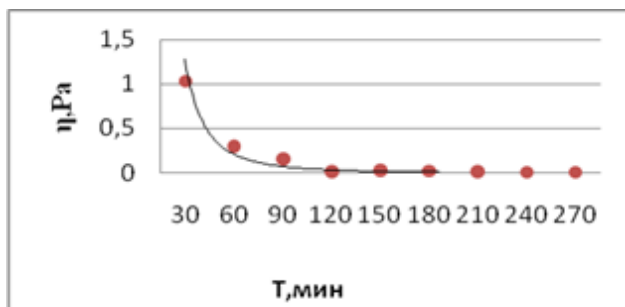


Рис. 3. Зависимость наибольшей динамической вязкости от времени процесса деструкции в присутствии 0,01 моль/л  $H_2O_2$  для 1%-го раствора хитозана в 1 %-ой уксусной кислоте ( $20\text{ }^{\circ}C$ )

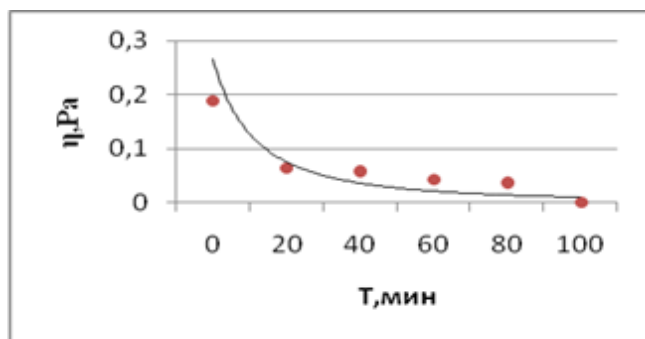


Рис. 4. Зависимость наибольшей динамической вязкости от времени процесса кислотного гидролиза в присутствии 0,005 н HCl для 1%-го раствора хитозана в 1 %-ой уксусной кислоте (70 °C)

Оптимальная концентрация продуктов деструкции хитозана и сукцината хитозана в составе плёнкообразующей композиции для предпосевной обработки семян определена по результатам биологических испытаний в пределах концентраций плёнкообразующей основы от  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  г/л. Обработанные семена пшеницы высевались в чашки Петри диаметром 15 см по 20 семян в каждый. В течение трех дней проводились визуальные наблюдения (см. табл. 1).

Установлено, что 0,001 %-ные растворы продуктов деструкции хитозана (в 1 %-ной уксусной кислоте) и сукцината хитозана (в воде) оказывают положительное влияние на энергию роста семян пшеницы сортов «Экада-70» и «Башкирская».

Данные, приведённые в таблице 1 показывают, что производные хитозана стимулируют начальные процессы роста растений пшеницы, значительно увеличивая всхожесть семян.

Таблица 1. Влияние хитозана и его производных на энергию роста семян пшеницы

Плёнкообразующая основа	Конц. в рабочем растворе, г/л	Длина стебля, см	Длина корня, см	Всхожесть семян, %	Зараженность семян, %
Контроль	вода	3,3	6,3	82	23
Хитозан	0,1	1,8	1,1	35	18
	0,01	6,6	11,9	87	6
	0,001	5,5	9,7	87	23
	0,0001	4,2	6,2	83	10
Продукт кислотного гидролиза хитозана	0,1	2,5	1,9	70	0
	0,01	6,6	9,0	78	3
	0,001	9,0	12,0	87	5
	0,0001	6,7	9,2	78	1
Продукт кислотного гидролиза сукцината хитозана	0,1	3,9	5,0	82	0
	0,01	3,0	4,0	72	3
	0,001	4,5	8,8	92	0
	0,0001	4,3	5,8	85	0
Продукт радикально-цепной деструкции хитозана	0,1	0	0	0	25
	0,01	6,0	8,5	88	1
	0,001	5,9	8,1	87	1
	0,0001	4,8	6,3	85	1
Продукт радикально-цепной деструкции сукцината ХТЗ	0,1	0	0	0	15
	0,01	5,5	9,6	82	11
	0,001	5,4	8,3	87	6
	0,0001	6,1	8,7	78	13

Далее проведено изучение влияние на начальные этапы роста растений композиционного состава продуктов деструкции хитозана и сукцината хитозана и янтарной кислоты. Янтарная кислота

активизирует процессы обмена веществ, ускоряет рост и развитие растений.

Опыт по определению эффективности композиционного состава был проведён на пшенице сорта «Башкирская». Семена в течение трех дней замачивали в растворе продуктов деструкции хитозана концентрацией от 0,01 до 0,0001 г/л, содержащем 2,5 мг/л янтарной кислоты, в чашках Петри. Через 2 дня провели подсчёт всхожести семян, замеры длины стебля и корней проростков (см. табл. 2).

Таблица 2. Влияние композиции продукта деструкции хитозана и янтарной кислоты на энергию роста семян пшеницы

Конц. продукта деструкции хитозана в рабочем растворе, г/л	Длина стебля, см	Длина корня, см	Всхо- жсть семян, %	Заражен- ность семян, %
0,1	3,9	3,5	77	5
0,01	11,0	12,4	90	5
0,001	11,6	13,9	88	5
0,0001	7,4	10,9	82	3

Результаты опыта свидетельствуют о том, что композиционный состав деструктированного хитозана с янтарной кислотой значительно стимулирует все показатели роста семян пшеницы в сравнении с контрольным вариантом, где семена обрабатывались водой.

Таким образом, результаты предварительных биологических испытаний продуктов деструкции хитозана и сукцината хитозана показали их положительное влияние на энергию роста семян пшеницы сорта Экада-70, следовательно, их можно рекомендовать в качестве плёнкообразующей основы композиций для предпосевной обработки семян сельскохозяйственных культур.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, мероприятие 1.1 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров» XIII очередь, Шифр заявки 2012-1.1-12-000-1015-540, соглашение 844 от 31.08.12.

© Назарова А.Ю., Шарипова Э.А., Хайруллина А.И., Базунова М.В., 2013г.



## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН**

Султанова А.Х., Валинурова Э.Р., Фазылова Г.Ф.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Активированные углеродные волокнистые материалы (АУВМ), получаемые в виде тканей, являются сравнительно новыми промышленными адсорбентами [1-3]. Основное преимущество этих сорбентов – сочетание большой удельной поверхности и пористости с высокой термической и механической прочностью, а также способность к регенерации, делает их перспективными для доочистки загрязненных вод и позволяет их рассматривать как альтернативу по отношению к применяемым активированным углям [4]. Последние используются во многих случаях, когда требуется очистка воды или других жидкостей (спирта, крахмальной патоки, соков, различных кислот, растительных и минеральных масел), очистка воздуха, газов, регенерация растворителей и летучих углеводородов [5].

Однако для разработки новых направлений использования АУВМ и обоснованного выбора адсорбентов для конкретных технологических целей необходимо знание их пористой структуры и химии поверхности. Наиболее эффективным методом позволяющим осуществить такие исследования является метод инверсионной газовой хроматографии, который имеет преимущества перед другими физическими методами: возможность работы в широком интервале температур, экспрессность измерений, возможность применения простой и доступной аппаратуры. И наконец, благодаря высокой чувствительности является незаменимым методом при изучении адсорбции очень малых количеств сорбата, что позволяет эффективнее исследовать взаимодействие сорбент-сорбат в широких температурных диапазонах.

Существует огромное множество различных активированных углеродных материалов (АУМ), отличающихся происхождением и способом активации, причем до настоящего времени конкретная область применения каждого нового материала подбирается только опытным путем, а единого подхода для прогноза свойств и поведения АУМ в конкретных системах не существует [6].

Целью настоящей работы было исследование сорбционных и термодинамических свойств активированного углеродного волокна модифицированного различными реагентами с помощью

инверсионной газовой хроматографии. Модифицированные углеродные волокна получали путем жидкофазного окисления кипячением в течение 1 часа в концентрированной азотной (60%) кислоте, и обработкой активированного углеродного волокна насыщенной водно-спиртовой суспензией меламина. Промытый и высушенный образец подвергали термической обработке при 300 °С в течение 1 часа [7].

Анализ проводили в температурном интервале 260-300<sup>0</sup>С на чешском газовом хроматографе «CHROM-5» с использованием стеклянной насадочной колонки (0,5 м X 3 мм) и пламенно-ионизационного детектора. Хроматографическая колонка, заполненная анализируемом образцом сорбента предварительно подвергалась кондиционированию в потоке газа-носителя азота при 300<sup>0</sup>С в течение 8 часов. В колонку вводили тест-сорбаты, моделирующие различные виды межмолекулярных взаимодействий - алканы, арены, спирты, эфиры, ацетонитрил. Объем вводимых проб меняли от 0,6 до 2,6 мкл.

На рис.1 представлены изотермы сорбции пропанола-1 на модифицированных углеродных волокнах при различных температурах.

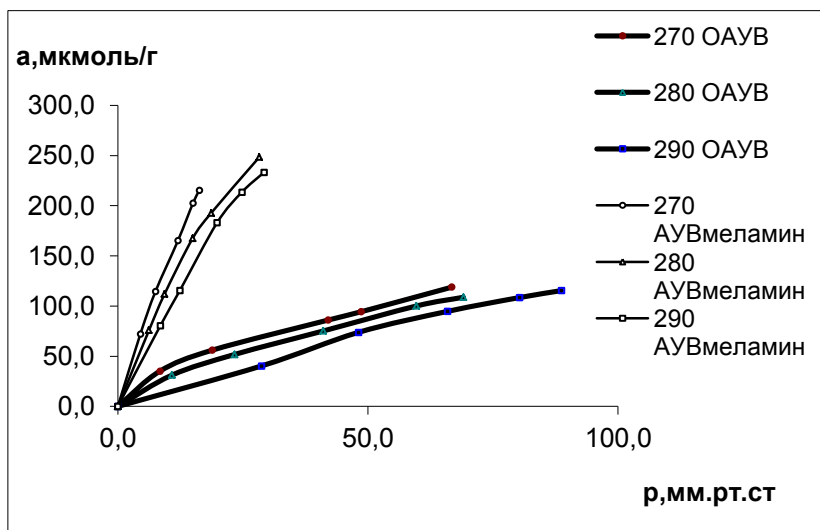


Рис.1 Изотермы сорбции пропанола-1 на ОАУВ и АУВ<sub>меламин</sub> при различных температурах

Снижение величины адсорбции пропанола-1 при повышении температуры свидетельствует о физическом характере адсорбции. Изотермы прямолинейны в области низких значений давления паров сорбатов, что свидетельствует о достижении области Генри. Изогнутость изотерм к оси адсорбции свидетельствует о микропористости адсорбентов. Для окисленных углеродных волокон характерна большая сорбционная активность к полярным молекулам, о чем свидетельствуют изотермы адсорбции всех тест-сорбатов при 300<sup>0</sup>С, приведенные на рис.2.

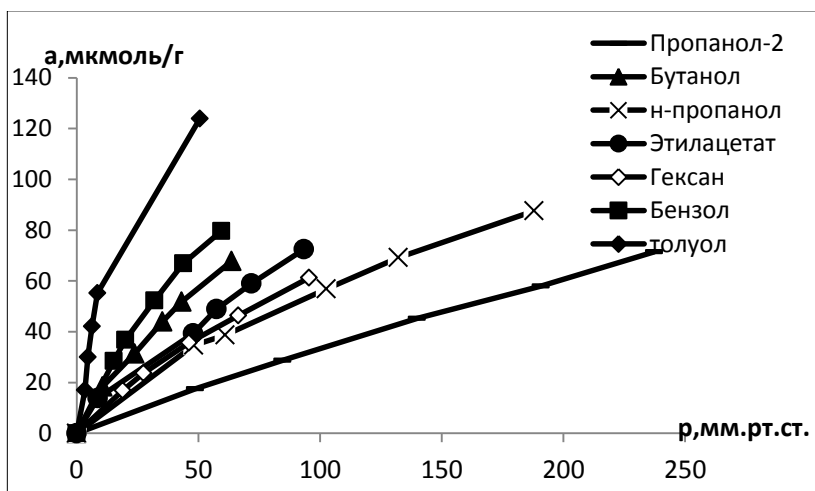


Рис.2 Изотермы адсорбции тест-сорбатов на ОАУВ при 300<sup>0</sup>С

Хорошо сорбируются ароматические углеводороды, образующие  $\pi$ -комплексы с карбоциклическим углеродным скелетом волокон. Высокие параметры удерживания характерны также и для алканов, средний диаметр молекул которых близок к размеру пор адсорбентов. Для соединений одного гомологического ряда характерно возрастание удельного удерживаемого объема с ростом числа углеродных атомов и молярной массы.

Были рассчитаны изменения внутренней энергии и энтропии сорбции тест-сорбатов на углеродных волокнах (табл.1).

Таблица 1. Значения теплот сорбции и изменения энтропии при адсорбции молекул сорбатов на углеродных волокнах

Адсорбат	Q, кДж/моль		-ΔS, Дж/моль*К	
	АУВ	ОАУВ	АУВ	ОАУВ
Ацетон	22	35	30	29
Ацетонитрил	42	26	110	13
Бензол	36	48	60	39
Бутанол	50	55	180	243
Гексан	55	65	130	70
Пропанол	40	45	120	160
Пропанол-2	26	38	100	60
Толуол	79	70	220	73
Циклогексан	31	45	70	35
Этанол	35	38	110	42
Этилацетат	67	51	80	48

Высокие значения теплот сорбции гексана и спиртов объясняется соизмеримым диаметром молекулы гексана со средним диаметром микропор адсорбентов, и возрастом химической неоднородности поверхности адсорбента после модифицирования кислотой. Окисление поверхности волокна способствует появлению кислородсодержащих функциональных групп, способных вступать в специфические электронно-акцепторные взаимодействия со спиртами и эфирами сопровождающиеся образованием водородных связей.

Импрегнирование углеродного волокна меламином с последующей высокотемпературной обработкой способствует появлению основных поверхностных азотсодержащих групп и возможно, внедрению азота в углеродную матрицу [7]. В результате теплоты сорбции тест-сорбатов существенно возрастают. Теплота сорбции, например, пропанола возрастает на 35 кДж/моль и достигает 80 кДж/моль.

Для расчёта полярности адсорбентов применяли метод линейного разложения параметров удерживания [8]. Метод основан на разложении индексов Ковача или теплот сорбции сорбатов в виде суммы вкладов различных межмолекулярных взаимодействий:

$$-\Delta U = K_1 \alpha_B + K_2 \left( \frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5$$

где  $K_1 - K_5$  – коэффициенты, характеризующие свойства поверхности сорбента, соответственно, дисперсионные, индукционные

и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные. Коэффициент  $K_5$  также характеризует дисперсионные взаимодействия;  $\alpha_B$ ,  $\mu_B$ ,  $W_B^a$ ,  $W_B^d$  – соответственно, поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата;  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $K$ .

Данное уравнение для множества сорбатов представляют собой систему уравнений с несколькими неизвестными. Решение данной системы проводилось методом линейного многофакторного регрессионного анализа с помощью программы Регрессия 2.3. Полученные в результате решения коэффициенты  $K_1 - K_5$  позволили определить вклад каждого межмолекулярного взаимодействия в энергию сорбции всех сорбатов.

Вклады различных видов межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбции приведены в табл. 2.

Таблица 2. Вклад различных видов взаимодействий в общую энергию сорбции тест-сорбатов на углеродистых адсорбентах (1 – АУВ, 2 – ОАУВ) (%)

Адсорбат	Дисперсионно е		Индукционно- ориентационно е		Электроно- донорное		Электроно- акцепторно е	
	1	2	1	2	1	2	1	2
н-Гексан	97	85	3	15	0	0	0	0
Циклогексан	97	85	3	15	0	0	0	0
Бензол	92	73	3	12	0	0	5	15
Толуол	91	69	4	16	0	0	5	15
Этанол	71	34	12	31	16	35	0	0
н-Пропанол	75	-	11	-	14	-	0	-
Изопропанол	75	38	12	30	13	31	0	0
Изобутанол	78	42	10	28	12	29	0	0
Этилацетат	75	39	11	30	0	0	14	30

Как видно из таблицы основной вклад в межмолекулярные взаимодействия сорбент-сорбат вносит дисперсионная составляющая. После модифицирования волокна азотной кислотой дисперсионная составляющая падает, возрастают индукционно-ориентационные и электронно-донорные и акцепторные взаимодействия.

При окислении исходного волокна концентрированной азотной кислотой происходит окисление углеводородных радикалов по периферии карбоциклического каркаса углеродного волокна преимущественно до карбоксильных групп.

Таким образом активированные углеродные волокна проявляют высокую сорбционную активность по отношению к органическим соединениям и могут быть использованы для извлечения последних из различных сред.

#### Список литературы:

1. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.:Химия, 1990. 256с.
2. Ануров С.А., Кутлаева Т.В. Каталитическая активность углеродных адсорбентов при окислении диоксида серы// Изв.вузов. Сер. Химия и химическая технология. 1997. Т.40. С.71-73.
3. Хохлова Г.П., Петров И.Я., Сенкевич С.И., Кантеева Н.И., Сивакова Л.Г., Кряжев Ю.Г. Углеродно-волоконистые сорбенты с катионообменными свойствами// ХТТ. 1998. №1. С.49-51.
4. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Ковалева Н.В.//Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Хим. 1995. Т.36. №3. С.211-215.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.:Химия, 1984. 216с.
6. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский. 2005. 500 с.
7. Ю.А.Тарасенко, С.В.Журавский, И.Н.Духно, Н.Т.Картель, В.Д.Хаврюченко Моделирование взаимодействия меламина с поверхностью активных углей// Вестник Харьковского университета. 2010. №932. Химия. Вып.19(42). С.129-138.
8. Ларионов О.Г., Петренко В.В., Платонова Н.П. Описание межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент в газоадсорбционной хроматографии на пористых полимерных сорбентах методом линейного разложения параметров удерживания// Журн. физ. хим. 1989. Т.63, №9. С. 2533-2535.

© Султанова А.Х, Валинурова Э.Р, Фазылова Г.Ф., 2013г.

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, МОДИФИЦИРОВАННОГО  
НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА**

Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

Наночастицы металлов являются новым типом ультрадисперсных материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Получаемые в обратных мицеллах радиохимически с помощью использования сильных восстановителей [1], наночастицы металлов обладают собственным спектром [2-3], а также стабильны во времени и под действием кислот и щелочей. Представляет интерес исследование способности наночастиц металлов к межмолекулярным взаимодействиям. Для этого наночастицы могут быть нанесены на уже изученные сорбенты. Сорбционные свойства макропористого полимерного сорбента, модифицированного наночастицами серебра, исследованы нелинейной газовой хроматографией Котельниковой и сотр. в [4]. Показано, что нанесение микрочастиц серебра на поверхность гидрофобного полимера увеличивает сорбцию воды, спиртов, делает полимер каталитически активным. Ранее нами в [5] были исследованы свойства пористого сорбента, модифицированного наночастицами серебра. Установлено, что в результате модифицирования поверхность полимера становится полярной, способной к донорно-акцепторным взаимодействиям, что связано с механизмом адсорбции наночастиц серебра на поверхность полимера. Однако, на настоящий момент неизвестно будет ли сохраняться данный механизм при абсорбции наночастиц других металлов на поверхность сорбента. Поэтому представляет интерес исследование влияния модифицирования мицеллярными наночастицами платины на сорбционные и термодинамические свойства пористого полимерного сорбента.

**Эксперимент**

Исходным сорбентом является Dowex L-285, представляющий собой пористый полимер на основе стирола и дивинилбензола с удельной поверхностью  $800 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним диаметром пор  $25 \text{ \AA}$ .

Модифицирование сорбента осуществлялось мицеллярными наночастицами платины, растворенными в изо-октане. Модифицирование проводилась из расчета 1 мл раствора наночастиц на 1,5 г. пористого полимера в среде 25 мл изо-октана. Степень поглощения сорбентами наночастиц контролировалась

спектрофотометрически по изменению поглощения раствора при длине волны 280 нм. По достижении одного часа было достигнуто 100% поглощение наночастиц. Полученный сорбент был исследован методом обращённой газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления.

Исследования проводились на хроматографе «Агат» с детектором по теплопроводности в диапазоне температур 180-200°C. Применялась стальная колонка длиной 0,3м, внутренним диаметром 3мм, скорость газа-носителя азота составляла 60 мл/мин. Сорбент кондиционировался в колонке в токе азота в течение 10 часов при температуре 200 °С.

Из хроматограмм были рассчитаны значения удельных удерживаемых объемов ( $V_g$ ). В области малых загрузок молекулы адсорбата реагируют только с поверхностью адсорбента. Таким образом, удельный удерживаемый объем будет равен константе Генри.

Из зависимости  $\lg V_g$  от  $1/T$  по формуле:

$$\ln V_g = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT}$$

были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ ) и энтропии ( $-\Delta S$ ) кДж/моль и Дж/моль\*К соответственно. Расчёт проводился по методу наименьших квадратов с помощью программы Advanced Grapher.

### **Обсуждение результатов**

В таблице 1 приведены значения удельных удерживаемых объёмов на модифицированном наночастицами платины и исходном сорбентах. Из таблицы видно, что значения удельных удерживаемых объёмов для полярных молекул падают, для неполярных практически не меняются. Следовательно, можно утверждать, что поверхность становится менее полярной.

Рассчитанные по уравнению термодинамические характеристики адсорбции приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, для всех полярных молекул наблюдается существенный рост  $-\Delta U$  и  $-\Delta S$  сорбции по сравнению с исходным образцом. Наибольший рост наблюдается для наиболее полярной молекулы этанола. Для ряда n-спиртов наблюдается уменьшение энергий сорбции с увеличением длины углеводородного радикала. Данный эффект ранее наблюдался на сорбентах, модифицированных наночастицами серебра [5]. Это говорит о доступности наночастиц для адсорбции полярных молекул спиртов. Таким образом, механизм адсорбции наночастиц платины на поверхности пористого полимера будет аналогичным таковому для молекул серебра.



Таблица 1

Значения  $V_g$  при 180 - 200°C на модифицированном пористом полимере Dowex L-285

Адсорбат	$V_g$			
	180 °C	195°C	200°C	Исходный
Этанол	47	23	11	26
Пропанол	137	68	47	79
Бутанол	382	216	165	195
Изопропанол	93	49	44	60
Изобутанол	278	173	133	171
Циклогексан	169	152	-	184
Этилацетат	2067	155	123	165
Гексан	163	-	156	161
Гептан	405	411	411	427
Октан	1194	1112	-	994
Бензол	191	161	145	181
Толуол	409	332	-	368

Таблица 2

Мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ ), кДж/моль и энтропии ( $-\Delta S$ ), Дж/моль\*К сорбции, а также коэффициенты линейной корреляции на модифицированном и немодифицированном образцах

Dowex L-285	Модифицированный			Немодифицированный		
	$-\Delta U_{\text{mod}}$	$-\Delta S_{\text{mod}}$	r	$-\Delta U_0$	$-\Delta S_0$	r
этанол	133	261	0,9826	43	63	0.9974
н-пропанол	92	163	0,9884	46	60	0.9995
н-бутанол	71	108	0,9850	59	80	0.9997
изо-бутанол	65	96	0,9845	50	63	0.9986
пиридин	101	165	0,8688	58	73	0.9998

Таким образом, в результате модифицирования наблюдается два процесса: поверхность будет становиться в целом более неполярной, за счёт покрытия её углеводородными радикалами мицелл, в то время как для спиртов наблюдается взаимодействие непосредственно с наночастицей, что приводит к существенному росту энергии сорбции. Наличие возможности для взаимодействия как с углеводородным радикалом мицеллы, так и с наночастицей объясняет нелинейность зависимости  $\ln V_g$  от  $1/T$  для широкого круга сорбатов, кроме молекул спиртов.

Между двумя модифицированными сорбентами имеется существенное отличие в условиях достижения уменьшения энергий сорбции с увеличением длины углеводородного радикала.

Для пористого полимера с нанесёнными мицеллярными наночастицами серебра при прогреве при 200 и 300°C зависимости уменьшения энергий сорбции с увеличением длины углеводородного радикала не наблюдалось, что объяснялось наличием мицеллы на поверхности. Такая зависимость наблюдалась только при прогреве до 400°C, что было связано с выгоранием мицеллы на поверхности сорбента. Можно сделать вывод, что мицеллы с наночастицами платины будут менее устойчивы, чем с серебром. Это может быть связано со степенью гидратации молекулы АОТ, то есть, с количеством молекул воды, находящихся внутри мицеллы. Для наночастиц платины это значение  $\omega_0 = [H_2O]/[AOT] = 3$ , а для наночастиц серебра  $\omega_0 = 8$ , что приводит к дополнительной устойчивости мицеллы.

## **Заключение**

Показано, что модифицирование наночастицами платины протекает по механизму, аналогичному при модифицировании наночастицами серебра. Показано, что мицеллярные наночастицы платины менее устойчивы на поверхности, чем наночастицы серебра, и для термической деструкции мицелл с поверхности требуется меньшая температура.

Установлено, что в результате модифицирования для сорбатов появляется возможность взаимодействия как с углеводородным радикалом мицеллы, так и с наночастицей. А поверхность полимера становится менее полярной, но способной к донорно-акцепторным взаимодействиям с молекулами спиртов.

## Список литературы

1. Ревина А.А. Система модифицирования объектов наночастицами. Патент РФ № 2212268
2. Ларионов О.Г., Волков А.А., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Коломиец Л.Н. Использование метода ВЭЖХ для исследования обратно-мицеллярного раствора наночастиц никеля // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10. Вып. 5. с. 729-735
3. Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Кезиков А.Н. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 2. с. 265-272
4. Котельникова Т.А., Кузнецов Б. В., Морева А. А., Муравьева Г. П. Сорбционные свойства макропористого полимерного сорбента, модифицированного наночастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11 Вып. 3 с. 398-406
5. Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., Сухарева Д.А. Адсорбционные и термодинамические свойства пористого полимера, модифицированного мицеллярными наночастицами серебра // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 4. с. 568-574

© Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., 2013 г.

## О НЕКОТОРЫХ НЕКОРРЕКТНО СОСТАВЛЕННЫХ ЗАДАНИЯХ В ПОСОБИЯХ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЕГЭ ПО ХИМИИ

Уманский Ю.И., Алехина И.Е.

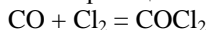
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Введение ЕГЭ позволило освободить абитуриентов от сдачи вступительных экзаменов в ВУЗы, возможно, уменьшило коррупцию, однако есть и негативные последствия. Главное из них, по нашему мнению, состоит в том, что у выпускников школ, которые не сдавали ЕГЭ, скажем, по химии, знания по этому предмету минимальны, недостаточны для успешного обучения в ВУЗе. Это подтверждают результаты тестирования первокурсников инженерного факультета Башгосуниверситета (направление «Материаловедение и технология материалов»). Если учащиеся, которые этот экзамен сдали, в основной массе легко адаптируются к новым требованиям, то у не сдававших его возникает много проблем при изучении химических курсов. Основная причина очевидна – у них нет базовых знаний по химии, они совсем не владеют химическим языком (терминологией, номенклатурой, символикой), не имеют никаких навыков расстановки стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций и т.п. А часто у таких студентов не сформировано и понятие о химической реакции. Это один из самых печальных итогов введения ЕГЭ.

Некоторые требования к сдающим ЕГЭ по химии выходят за пределы школьных программ и учебников. Эти требования авторов-разработчиков контрольно-измерительных материалов излагаются во всевозможных учебно-тренировочных материалах. Возьмем для примера требование о расстановке коэффициентов в уравнениях некоторых окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ. На практике такие реакции чаще записываются в сокращенном виде. Но только не на государственном экзамене, о чем с некоторой неловкостью пишут и авторы пособия-репетитора, характеризуя задания с номером С3, в которых необходимо «решить цепочку» из пяти реакций с участием органических веществ: «Если реакция окислительно-восстановительная, то требуется писать формулы абсолютно всех реагентов и продуктов и расставлять коэффициенты, а не ограничиваться схемами процессов. Кстати говоря, это типичная ошибка участников экзамена. При обучении, как в школе, так и на подготовительных курсах в высших учебных заведениях на этом не акцентируется внимание, поскольку подбор коэффициентов довольно сложен (особенно если в качестве окислителя

используют перманганат калия)» [1]. Если при этом использовать изучаемый в школе алгоритм определения степени окисления атома в органическом веществе, это приведет к ошибке. У выпускников школ с углубленным изучением химии в запасе есть ионно-электронный метод расстановки коэффициентов, но и он окажется в данном случае бесполезным. А те приемы, которые дают положительный результат, в школе не изучаются. Отметим, что в том же пособии [1] реакции этилена и муравьиной кислоты с перманганатом калия в кислой среде записаны как раз в виде рациональной схемы. Как видим, не только участники экзамена «ошибаются», приводя рациональные схемы некоторых реакций. Но в пособиях для абитуриентов, написанных в спешке, попадаются и грубые ошибки, связанные с расстановкой коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях с участием органических веществ. Так, в пособии, изданном от имени федерального института педагогических измерений (ФИПИ) [2] в ответе на задание С3 варианта 4 приведена реакция окисления толуола перманганатом калия в кислой среде. В ней, как и требуют чиновники, «написаны формулы абсолютно всех реагентов и продуктов и расставлены коэффициенты». Нам не известно, каким способом найдены эти коэффициенты, однако, они неверны, в чем может убедиться любой школьник. Возможно, с дидактическим принципом доступности в этом вопросе не все в порядке.

Мы считаем, что запись уравнений рассматриваемых реакций в виде упрощенной схемы не может считаться «типичной ошибкой» при сдаче ЕГЭ. Этот рациональный подход выработали химики, и он не приводит к ошибкам. Тогда как некоторые упрощенные утверждения, приводимые авторами пособий для подготовки к ЕГЭ, могут привести к ошибочным ответам, т.е. они не являются правильными. Так, одна из важнейших в химии закономерностей – зависимость скорости реакции от концентрации реагентов в одном из пособий изложена следующим образом: «Скорость прямо пропорциональна концентрации реагентов» [1]. В действительности это может быть так в одних случаях, и совсем иначе в других. Например, для газовой реакции образования фосгена

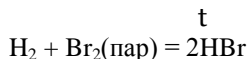


эта зависимость, найденная экспериментально, выражается уравнением:

$$v = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

Как видим, в начальный период времени скорость этой обратимой (двухсторонней) реакции прямо пропорциональна концентрации оксида углерода (II) и концентрации хлора в степени 3/2.

Еще пример. Скорость реакции термического образования бромоводорода



В начале процесса, когда продукта HBr еще нет, описывается уравнением:

$$v = k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2},$$

т.е. она прямо пропорциональна величине  $[\text{H}_2]\sqrt{[\text{Br}_2]}$ . Можно сослаться и на материалы из другого пособия, также составленного для сдающих ЕГЭ [3]. Задание №138 (с.133) «Во сколько раз изменится скорость элементарной реакции  $2\text{A} + \text{B} = \text{A}_2\text{B}$ , если концентрацию вещества А уменьшить в 2 раза?» Ответ: уменьшится в 4 раза.

Если руководствоваться формулировкой закона действующих масс, взятой из книги-репетитора [1], то ответ должен быть таким: уменьшится в 2 раза. На самом деле в этом случае необходимо применить основной закон химической кинетики, так как реакция элементарная (тримолекулярная):

$$v = k[\text{A}]^2[\text{B}].$$

Исходя из этого кинетического уравнения, мы и получаем правильный результат (скорость уменьшится в 4 раза, а не в 2). Как видим, в этом случае скорость реакции прямо пропорциональна квадрату концентрации вещества А.

Таким образом, для решения подобных задач требуется знание основного закона (постулата) химической кинетики, называемого также законом действующих масс. Именно этот закон выражает зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов. И относится он лишь к элементарным (одностадийным) реакциям. В случае сложных реакций, протекающих в две несколько или много элементарных стадий, этот закон применяется для каждой стадии в отдельности. Если, конечно, удастся эти стадии обнаружить. А вообще кинетические уравнения любых реакций находятся опытным путем.

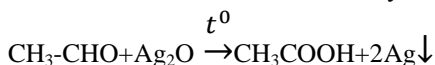
В школьную программу по химии закон действующих масс ранее вошел и был изложен удовлетворительно в старом учебнике [4]. Затем авторы школьных книг взяли из устаревших учебников по общей химии для ВУЗов упрощенную, неудовлетворительную формулировку этого закона [5]. И вскоре обнаружили многочисленные ошибки, получающие при решении кинетических задач с использованием этой формулировки. После дискуссии в журнале «Химия в школе» даже было предложено закон действующих масс в школе не рассматривать.

Без иронии невозможно читать такие фразы из книги «Интенсивная подготовка. ЕГЭ 2010. Химия. Репетитор» [1]: «По

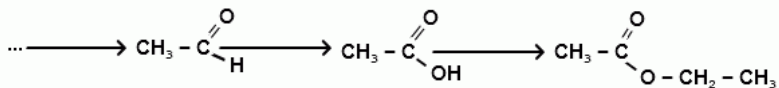
таблице растворимости определим, что заряд иона аммония равен +1»(с.21). «Издание окажет помощь учителям, репетиторам и родителям...»(с.2). «...на состояние равновесия можно влиять – отодвигать во времени или приближать к началу реакции момент наступления равновесия...»(с.63). Хотя, как известно, в равновесной термодинамике время как параметр не используется. «Оставьте все шаргалки дома, потому что периодическую систему...вы получите на экзамене» (с.5). «...на оформление бланка ответов. А это совсем не просто!» (с.5). «Если учащиеся немного ориентируются в материале химии, то заметят, что...» (с.95). На той же странице: «Если вы немного ориентируетесь в химии, то для вас очевидно, что...»

Обобщая опыт участия в ЕГЭ по химии в качестве эксперта, автор статьи «О типичных ошибках на экзамене по химии» [6] указывает на «наиболее типичную ошибку», допускаемую школьниками «из года в год» при выполнении задания С3. Речь идет о реакции серебряного зеркала, которую многие учащиеся записывают так же, как и в ряде учебных пособий, т.е. в виде схемы. Например, взаимодействие уксусного альдегида с аммиачным раствором оксида серебра описывают схемой, в которой одним из продуктов реакции указана уксусная кислота вместо ее аммиачной соли. Оценка при этом снижается из года в год.

Другие эксперты по ЕГЭ [3,с.57,94] считают, что реакция серебряного зеркала вполне может быть записана следующим образом:



т.е. в виде той схемы, которая использовалась в старом школьном учебнике [7, с.123]. Получается, что Каверина А.А., Медведев Ю.Н. и их соавторы [3] сами рекомендуют абитуриентам пользоваться этой схемой. А в одном из указанных случаев [3, с.94] эти эксперты делают ту самую типичную ошибку: им по заданию требуется осуществить превращение



а по предлагаемой ими реакции уксусного альдегида с аммиачным раствором оксида серебра вместо уксусной кислоты будет ее соль, и синтезировать этилацетат в одну стадию не получится!

Однако возмущение вызывают ошибки другого рода, когда нарушается дидактический принцип научности. Например, в задании №64 на с.58 [3] дается матрица из трех аминов аммиака, а необходимо указать строчку, в которой эти вещества расположены в порядке уменьшения основных свойств. Абитуриенту дается правило, составленное авторами пособия: «Основные свойства убывают в ряду: алифатические амины – аммиак – ароматические амины. Чем больше предельных радикалов, тем более сильным основанием является амин».

Возникает вопрос – правильны ли оба эти утверждения или только одно из них? Откроем старую добрую умную книгу по химии для средней школы [8] на с.161: «Влияние алкильных радикалов на основность аминов двоякое. С одной стороны, действие их + I – эффекта приводит к повышению электронной плотности на атоме азота (это способствует присоединению протона), но, с другой стороны, неполярные алкильные группы затрудняют сольватацию катиона полярными молекулами растворителя. Поэтому основность первичных и вторичных аминов несколько выше, чем у аммиака, а третичных, наоборот, немного ниже». Из чего вытекает, что амин с тремя алкильными радикалами (например  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  является более слабым основанием, чем амин с двумя  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ). Вопреки утверждению авторов работы [3]. Чтобы убедиться в сомнительности этого утверждения, возьмем из справочника [9] константы диссоциации некоторых оснований в воде при  $25^\circ\text{C}$ :

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,38 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Как видим, у амина с двумя метильными группами константа диссоциации  $5,2 \cdot 10^{-4}$ , а с тремя  $5,45 \cdot 10^{-5}$ , т.е. введение третьей метильной группы уменьшает основность амина.

Приведем также суждение специалистов: «Увеличение основности, которое наблюдается при введении в аммиак первых двух алкилов, объясняется индуктивным эффектом (+I) алкильной группы. Уменьшение основности при введении третьего алкила (как в



триметилаmine) по-видимому, вызывается состоянием «напряжения», в котором может оказаться молекула после присоединения трех алкилов» [10]. Там же приводятся и другие попытки объяснить этот факт.

А какие знания или, может быть, умения и навыки, хотим проверить авторы пособия [8, с.129], составляя следующее задание:

«Основные свойства соединений в ряду  
 $C_6H_5NH_2 \rightarrow CH_3NH_2 \rightarrow C_2H_5NH_2$

1) усиливаются 2) ослабевают

3) не изменяются 4) изменяются не монотонно »

и сообщая в ответе, что эти свойства «усиливаются»?

Судя по приведенным в таблице константам диссоциации, при переходе от метиламина к этиламину основность несколько уменьшается. По другим данным расхождение в этих величинах лежит в пределах ошибки эксперимента [10]: «Если в аммиак ( $pK_a$  сопряженной кислоты равно 9,25) ввести одну алкильную группу, то  $pK_a$  повысится до 10,6, причем, это значение остается приблизительно постоянным, как бы ни была велика алкильная группа» [10]. В частности:  $pK_a (CH_3NH_2)=10,62$ ;  $pK_a (C_2H_5NH_2)=10,63$ , т.е. различие в них превышает ошибки эксперимента.

Вспру припомнить эпиграф к ранее процитированной статье [3]: «Знание некоторых принципов легко возмещает незнание некоторых фактов К.Гельвеций». Нам кажется, что сочинение и неиспользование ряда таких «принципов» и приводит, например, к наличию безграмотных формулировок кинетического закона действующих масс в пособиях как для подготовки к ЕГЭ по химии [1], так и для средней школы [11]. В курсе химии действительно есть много обобщений, но всегда необходимо учитывать границы их применимости, чтобы не игнорировать факты.

## Литература

1. Оржековский П.А., Богданова Н.Н. Интенсивная подготовка. ЕГЭ 2010. Химия. Репетитор. М. Эксмо. 2009.
2. Медведев Ю.Н. Химия. ЕГЭ. Типовые тестовые задания. М. Экзамен. 2011.
3. Каверина А.А., Добротин Д.Ю., Корощенко А.С., Медведев Ю.Н. Учебно-тренировочные материалы для подготовки к ЕГЭ. Химия. М. Интеллект-Центр. 2005.
4. Ходаков Ю.В., Энштейн Д.А., Глориозов П.А. Неорганическая химия. Учебник для 7-8 классов. 11-е изд. М. Просвещение. 1979.

5. Фельдман Ф.Г., Рудзитис Г.Е. Основы общей химии. М. Просвещение.1989.
6. Миренкова Е.В. О типичных ошибках на экзамене по химии. Химия в школе. 2011.№7 с.36-38.
7. Цветков Л.А. Органическая химия. Учебник для 10 кл. 21-е изд.М. Просвещение. 1982.
8. Химия. Справочные материалы. Учебное пособие для учащихся. Под ред.Третьякова Ю.Д.М. Просвещение. 1984.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. 4-е изд. М.,Л. Химия. 1965.
10. Альберт. А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.,Л. Химия.1964.
11. Габриелян и др. Учебник для 11 кл.

© Уманский Ю.И., Алехина И.Е., 2013 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОГО ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Кинзябулатова Г.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Биохимия и физиология животных предъявляют к составу и физико-химическим свойствам фосфатов более высокие требования, чем земледелие и растениеводство. Физиологическое действие всех минеральных элементов основано на тесной взаимосвязи их между собой в определенных пропорциях. Особого внимания заслуживает при составлении рациона кормления животных соотношение фосфор – кальций, которое должно быть близким отношению этих элементов в костях животных (1 : 1,5-2,0) [1].

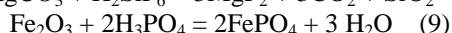
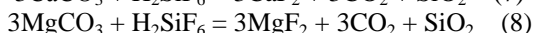
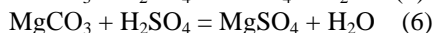
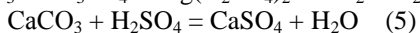
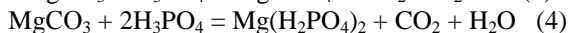
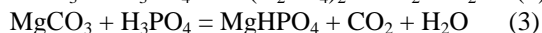
Согласно требованиям ГОСТ 23999-80 (Кальция фосфат кормовой) и ТУ 113-80-416-87 (Преципитат кормовой из экстракционной фосфорной кислоты), получаемый кормовой дикальцийфосфат должен соответствовать следующим нормам: массовая доля (м.д.) общего фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  -  $44 \pm 1\%$ , м.д. кальция – не менее 23%, м.д. фтора – не более 0,2%, м.д. свободной кислоты – отсутствие, м.д. мышьяка – не более 0,002% [2].

Исходное сырье – обесфторенная экстракционная кислота характеризуется содержанием в %: фосфорной кислоты в пересчете на  $P_2O_5$  – 48-52%, серной кислоты в пересчете на  $SO_3$  – 2,5-5%, железа – 0,4-0,5%, алюминия – 0,5-0,6%, 0,15-0,2% фтора, 0,1-0,3% кальция, 0,04-0,06% магния и не более 0,002% мышьяка в осветленной части, а также содержит до 1% твердых веществ. При этом вещественный состав ЭФК выражается следующим образом в %: 66-72  $H_3PO_4$ , 2,7-5,4  $H_2SO_4$ , 0,57-0,72  $Fe_2O_3$ , 0,94-1,13  $Al_2O_3$ , 0,19-0,25  $H_2SiF_6$ , 0,34-1,0  $CaSO_4$ , 0,06-0,1  $MgO$  и 0,002  $As$ , остальное – вода.

В качестве кальцийсодержащего реагента в производстве кормового дикальцийфосфата (ДКФ) используют известняк Тургорякского месторождения, содержащий не менее 53%  $CaO$ , не более 1,0%  $MgO$  и 1,5% нерастворимого остатка (н.о.). Вещественный состав известняка: 95,6%  $CaCO_3$ , 2,1%  $MgCO_3$ , 1,5% н.о., 1,8% влаги.

Процесс получения кормового ДКФ включает измельчение известняка, смешение фосфорной кислоты и известняка при 60-80°C в безретурном режиме в двух последовательно соединенных двухвальных смесителях в течение 4-8 мин, дозревание и сушку продукта топочными газами 120-145°C до остаточного содержания влаги 1,5-2,5% [3].

Производство кормового ДКФ основано на следующих химических реакциях:



Готовый продукт представляет собой смесь соединений как,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , твердых веществ (из ЭФК), нерастворимого остатка (из известняка), избыточного количества известняка и влаги.

Чистое вещество дикальцийфосфат кальция  $\text{CaHPO}_4$  содержит 52,16%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 29,46% Ca. Монокальцийфосфат кальция  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$  содержит 17,12% кальция и 60,65%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Присутствие сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$  и избытка карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  в продукте приводит к повышению содержания кальция и уменьшению содержания фосфатов. Присутствие полуторных оксидов в исходной ЭФК обуславливает снижение содержания кальция в продукте, а серной кислоты – уменьшение фосфатов в ДКФ. Наличие твердых веществ в ЭФК и нерастворимого остатка в известняке однозначно приводят к снижению питательных элементов в получаемом продукте.

Возможность получения дикальцийфосфата необходимого качества определяется содержанием примесей в исходной ЭФК и известняке, а также соотношением содержания моно- и дикальцийфосфата, содержанием избытка известняка в продукте.

Для определения количественного влияния каждого фактора на конечный результат рассчитан материальный баланс процесса и составлена программа расчета на MicroSoft Office Excel 2007.

В основе расчета взяты следующие закономерности в математическом выражении:

- состав ЭФК рассматривается как смесь фосфорной и свободной серной кислот, оксидов железа и алюминия, сульфата кальция, оксида магния, фторокремниевой кислоты, твердых веществ и воды [4]. При этом принимается, что кальций содержится в виде растворимого сульфата кальция, а содержание свободной серной кислоты

рассчитывается как разность общего содержания  $SO_3$  в пересчете на  $H_2SO_4$  и расхода серной кислоты на образование сульфата кальция. Для упрощения расчетов содержание железа, алюминия и магния пересчитывают на соответствующие оксиды. Тогда состав кислоты с учетом факторов пересчета выражается как:

$$1,38075 * C_{P_2O_5} + [1,225 * C_{SO_3} - 2,447 * C_{Ca}] + 1,4297 * C_{Fe} + 1,89 * C_{Al} + 3,397 * C_{Ca} + 1,658 * C_{Mg} + 7,584 * C_F + 100 / (100 - C_{ТВ}) * C_{ТВ} + C_{As} + C_{H_2O} = 100,00 \quad (11)$$

- состав известняка рассматривается как смесь карбонатов кальция и магния, нерастворимого остатка и влаги, рассчитывается по уравнению:

$$1,785 C_{CaO} + 2,092 C_{MgO} + C_{н.о} + C_{H_2O} = 100,00 \quad (12)$$

- состав готового продукта (в виде смеси ди- и монокальцийфосфата, ди- и мономагнийфосфата, фосфата железа, фосфата алюминия, сульфата кальция, сульфата магния, фторида кальция, фторида магния, диоксида кремния, карбоната кальция и магния, твердых веществ, нерастворимого остатка и влаги) выражается уравнением:

$$C_{CaHPO_4} + C_{Ca(H_2PO_4)_2} + C_{MgHPO_4} + C_{Mg(H_2PO_4)_2} + C_{FePO_4} + C_{AlPO_4} + C_{CaSO_4} + C_{MgSO_4} + C_{CaF_2} + C_{MgF_2} + C_{SiO_2} + C_{CaCO_3} + C_{MgCO_3} + C_{ТВ} + C_{н.о} + C_{влага} = 100,00 \quad (13)$$

- массовая доля общего фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  в целевом продукте рассчитывается по формуле:

$$X_{P_2O_5} = 0,522 C_{CaHPO_4} + 0,590 C_{MgHPO_4} + 0,606 C_{Ca(H_2PO_4)_2} + 0,650 C_{Mg(H_2PO_4)_2} + 0,471 C_{FePO_4} + 0,582 C_{AlPO_4} \geq 44 \quad (14)$$

- массовая доля фосфора, растворимого в 2%-ном растворе лимонной кислоты определяется по формуле:

$$Y_{P_2O_5} = 0,522 C_{CaHPO_4} + 0,590 C_{MgHPO_4} + 0,606 C_{Ca(H_2PO_4)_2} + 0,650 C_{Mg(H_2PO_4)_2} \quad (15)$$

$$\text{При этом } m_{ДКФ} * X_{P_2O_5} = m_{ЭФК} * C_{P_2O_5}, \quad (16)$$

где  $m_{ДКФ}$  – масса дикальцийфосфата,  $m_{ЭФК}$  – масса исходной экстракционной фосфорной кислоты.

$$m_{ДКФ} = C_{P_2O_5} * 100 / C_P \quad (17)$$

где  $C_P$  – содержание общего фосфора в пересчете на  $P_2O_5$  в ДКФ.

- массовая доля кальция в целевом продукте рассчитывается по формуле:

$$X_{Ca} = 0,294 C_{CaHPO_4} + 0,171 C_{Ca(H_2PO_4)_2} + 0,294 C_{CaSO_4} + 0,400 C_{CaCO_3} \geq 23 \quad (18)$$

При этом не учитывается кальций, связанный в фторид кальция. Содержание кальция в продукте определяется по ГОСТ 24596.4-81

«Фосфаты кормовые. Методы определения кальция» комплексометрическим методом.

- количество избытка известняка и его концентрация в продукте  $C_{CaCO_3}$  рассчитывается на основе выражения  $m_{ДКФ} - m_{ГР}$ , (19) где  $m_{ГР}$  рассчитывается по уравнениям реакций 1-8 с учетом количеств внесения в технологическую систему твердых с фосфорной кислотой и нерастворимого остатка с известняком.

Алгоритм программы расчета строится таким образом, что можно менять все показатели состава ЭФК и известняка, влаги в продукте, а также закладывается возможность задавать значения содержания  $C_p$  и концентрации монокальцийфосфата  $C_{Ca(H_2PO_4)_2}$  в целевом продукте. Программа создана путем решения системы уравнений 11-19.

Проведенные расчеты для экстракционной фосфорной кислоты, полученной из хибинского апатитового концентрата дигидратным способом, состава в %:  $P_2O_5 - 50,0$ , железа - 0,5, алюминия - 0,5, фтора - 0,18, кальция - 0,2, магния - 0,05, мышьяка 0,002 в осветленной части 1% твердых веществ, показывают, что:

- оптимальное содержание монокальцийфосфата в готовом продукте составляет 15-25%;

- оптимальное содержание избытка известняка в продукте 8-12%;

- повышение содержания  $P_2O_5$  в продукте с 44 до 45% приводит к незначительному снижению содержания кальция (на 0,2-0,3%) в продукте;

- имеет место некоторое снижение содержания фтора в продукте (около 0,02%) за счет уменьшения присутствия фосфатов в ДКФ по сравнению с ЭФК;

- содержание в исходной ЭФК серной кислоты в пересчете на  $SO_3$  в пределах от 0,5 до 5,0% обеспечивает получение продукта с содержанием кальция в пределах нормы (25,0-23,5%). Таким образом, для получения качественного продукта нет необходимости предварительного обессульфачивания исходной ЭФК.

Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными лабораторных опытов и промышленного производства, тем подтверждается полнота математического моделирования процесса получения кормового дикальцийфосфата.

### Литература

1. Производство кормовых фосфатов в СССР. Обз. информация. – М.: НИИТЭХИМ, 1976. – 36 с.

2. Кармышов, В.Ф. Производство и применение кормовых фосфатов / В.Ф. Кармышов, Б.П. Соболев, В.Н. Носов. – М.: Химия, 1987. – 272 с.

3. Патент 2411222 Российская Федерация. МПК C05B3/00, C01B25/32. Способ получения дикальцийфосфата / Шарипов Т.В., Мустафин А.Г. – № 2009109920; заяв. 18.03.2009; опубл. 10.02.2011. Бюл. № 4. – 5с.

4. Борисов, В.М. Физико-химические основы получения сложных фосфорсодержащих удобрений / В.М. Борисов, Ю.В. Ажикина, А.В. Гальцев. – М.: Химия, 1983. – 142 с.

5. Аммодикальцийфосфат – новая минеральная подкормка для животноводства: перспективы производства и применения / И.А. Гришина, Г.А. Зарубина, И.А. Спиридинова, М.Н. Аргунов // Труды НИУИФ. – М.: Баз. лаб. НТИ, 1992. – Вып. 262. – С. 55-63.

© Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Кинзябулатова Г.С., 2013 г.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАБУХАНИЯ ГЛИН КОМПОНЕНТА БУРОВОГО РАСТВОРА**

Ялалова Р.А., Бапанина Г.Н., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х.  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В процессе химического производства образуется побочный продукт, основными компонентами которого являются метасиликат натрия и некоторое количество фторида натрия.

Согласно литературным данным [1], метасиликаты широко используются в практике бурения в качестве компонента буровых растворов. Основным компонентом буровых растворов является глина, а глинистые минералы обладают преимущественно гидрофильной поверхностью и способны к сорбции и ионному обмену. При взаимодействии глин с водой вследствие расклинивающего воздействия гидратных слоев, образовавшихся вокруг частиц при смачивании, происходит увеличение их объема. Ингибирование набухания глин достигается различными путями, например, применением специальных добавок в составе бурового раствора.

Буровые растворы с содержанием метасиликата натрия отличаются способностью очистки забоя от шлама, повышают устойчивость стенки скважины к коррозии и являются также ингибиторами набухания глин и глинопоршков.

В этой связи апробировалась возможность использования метасиликатного отхода химического производства, где основным компонентом является метасиликат натрия до 83 %, с примесью фторида натрия до 17 % масс. в составе глинистых буровых растворов, а именно определялись коэффициенты набухания глин растворов с концентрациями метасиликатного отхода – 1%, 5% и 10%. Готовились водные растворы, последовательно добавляя метасиликат натрия, фторид натрия, дистиллированную воду в колбу на 500 мл, при этом интенсивно перемешивали. Растворы опытных образцов с различной концентрацией в объеме 350 мл затем помещали в стакан, чтобы уровень исследуемой жидкости соответствовал 1-1,5 см выше поршня.

Для измерения коэффициента набухания глин использовался метод, основанный на определении объема сухого глинопорошка по мере набухания его в исследуемой жидкой среде.

Измерения проводились по методике Городного одновременно на четырех приборах Жигача-Ярова, представленном на рис. 1.1.

Перед выполнением измерений индикатор устанавливают в нулевое положение передвижением скобы. На дно каждого



измерительного цилиндра укладывают два кружка фильтровальной бумаги диаметром 24,8 мм, устанавливают поршень и крышку, при этом бумага уплотняется.

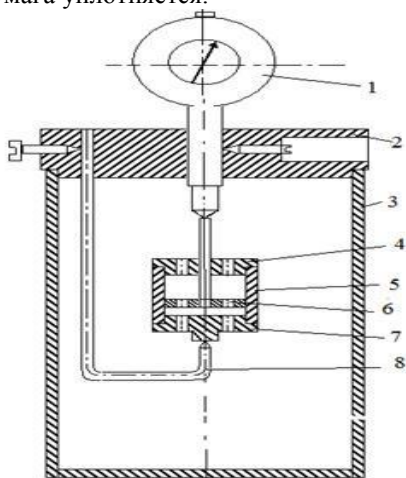


Рисунок 1.1. Схема прибора Жигача-Ярова

1 – индикатор; 2 – крышка прибора; 3 – стакан; 4 – крышка цилиндра; 5 – цилиндр; 6 – поршень; 7 – дно цилиндра; 8 – скобка.

Цилиндр помещают в мерное устройство и снимают показания индикатора до 0,01 мм, соответствующие незаряженному прибору и записывают их.

Из цилиндра вынимают один кружок фильтровальной бумаги, на оставшемся размещают ровным слоем навеску глины (глинопорошка) массой 1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, покрывают сверху кружком фильтровальной бумаги, медленно усаживают поршень и крышку цилиндра.

При помощи ручного пресса уплотняют глину (глинопорошок), контролируя степень уплотнения по индикатору (до получения стабильных показателей) при установке цилиндра в мерное устройство. Снимают показания индикатора до 0,001 мм, соответствующие заряженному прибору.

Цилиндр (5), устанавливают в мерное устройство, помещают в стакан (3), заполненный исследуемой жидкостью в таком количестве, чтобы уровень соответствовал 1-1,5 см выше поршня. Жидкость через отверстия в дне цилиндра поднимается к фильтровальной бумаге и через нее подходит к пробе исследуемого материала, постепенно

вытесняя воздух и смачивая весь слой порошка. Начало смачивания фиксируется рывком стрелки индикатора – это начало отсчета времени эксперимента.

По мере набухания глинистых частиц, объем пробы изменяется. В процессе опыта снимают показания индикатора с точностью до 0,01 мм через 1, 3, 5, 10, 20, 25, 30 минут, затем через 1, 2, 3, 4, 5, 6 часов и через 1, 2, 3, 4, 5, 6 суток.

Коэффициент набухания глины или глинопорошка определяют по формуле:

$$K = \frac{V_{\text{наб}}}{V_{\text{нач}}},$$

где:  $V_{\text{наб}}$  - объем набухшего материала,

$V_{\text{нач}}$  – начальный объем навески исходного материала, которые рассчитываются по формулам:

$$\begin{aligned} V_{\text{наб}} &= H_{\text{н}} \cdot 490,625 \\ V_{\text{нач}} &= H \cdot 490,625, \end{aligned}$$

где: 490, 625 – площадь занимаемая навеской порошка, мм<sup>2</sup> (величина постоянная, определяемая геометрическими размерами прибора);

$H_{\text{н}}$  – высота набухания навески глины (глинопорошка), мм;

$H$  – высота навески глины (глинопорошка) до начала эксперимента, мм.

Высота навески  $H$  определяется по разности показаний индикатора заряженного и незаряженного прибора по формуле:

$$H = h_{\text{зар}} - h_0 \quad (4)$$

Высота набухания глины (глинопорошка)  $H_{\text{н}}$  определяют по разности показаний индикатора после завершения набухания (через 6 суток) и заряженного прибора по формуле:

$$H_{\text{н}} = h_{\text{н}} - h_{\text{зар}}.$$

Образец, для которого коэффициент набухания наименьший – является наиболее эффективным [3].

Результаты расчётов экспериментальных данных по определению коэффициента набухания представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения коэффициентов набухания опытных образцов компонента бурового раствора

Коэффициент набухания экспериментальных образцов				
Время измерения одного анализа	Вода (холостой опыт)	Метасиликатный отход		
		1% масс.	5% масс.	10% масс.
1 мин.	0,87	1,61	0,92	1,55
3 мин.	1,37	2,53	1,25	1,90
5 мин.	1,69	3,27	1,36	1,92
10 мин.	2,30	4,43	1,44	2,11
20 мин.	3,06	5,28	1,50	2,16
25 мин.	3,43	5,59	1,52	2,25
30 мин.	3,60	5,82	1,53	2,28
1 час	4,63	6,70	1,57	2,35
2 часа	6,21	7,18	1,63	2,41
3 часа	6,93	7,33	1,64	2,43
4 часа	7,55	7,38	1,66	2,45
5 часов	7,88	7,47	1,67	2,47
6 часов	8,14	7,49	1,69	2,49
1 сут.	10,1	7,69	1,72	2,49
2 сут.	11,2	7,76	1,72	2,49
3 сут.	11,4	7,77	1,74	2,49
4 сут.	11,8	7,78	1,74	2,49
5 сут.	<b>11,9</b>	<b>7,78</b>	<b>1,74</b>	<b>2,49</b>

Таким образом, определены значения коэффициента набухания глин с использованием в качестве компонента бурового раствора метасиликатного отхода химического производства, при использовании компонента с концентрацией 1% масс. коэффициент соответствует 7, 78; 5% масс. – 1,74, 10% масс. – 2,49. Наилучшим результатом, согласно литературным данным [3], является наименьшее значение, соответствующее 5% масс., вводимого опытного компонента.

### Литература

1. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург: изд-во «Летопись», 2005. – 663 с.
2. Городнов В.Д. К оценке набухания дисперсоидов. Изв. ВУЗов «Нефть и газ», 1964, №2. – С. 31-33.
3. Жигач К.Ф., Яров А.,Н. Об оценке набухаемости глин. Изв. ВУЗов «Нефть и газ», 1959, №10. – С. 31-33/

© Ялалова Р.А., Баланина Г.Н., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., 2013 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Бапанина Г.Н., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х. ....</b>	<b>3</b>
СОСТАВЫ ДЛЯ НЕФТЕВЫТЕСНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ	
<b>Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф. Х. ....</b>	<b>8</b>
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАЦИЛОМ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ	
<b>Галяутдинова А.А., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Галяутдинов А.А. ....</b>	<b>15</b>
ИМИДАЗОЛИНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ	
<b>Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н. ....</b>	<b>19</b>
ОСОБЕННОСТИ ТЕСТОВОГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ	
<b>Григорьева А.В., Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х., Камалтдинов И.М., Мавлетов М.В., Ахатов И.Ш. ....</b>	<b>28</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХРОМА С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ	
<b>28</b>	
<b>Дашкина Э.Ф., Кузьмичева Е.О., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. ....</b>	<b>34</b>
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ P-30 И СРАВНЕНИЕ ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТИ С АНАЛОГИЧНЫМИ ПАВ	
<b>Диннахметова Д.Р., Фризен А.К. ....</b>	<b>40</b>
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C <sub>60</sub> С ПОЛИСТИРОЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ	
<b>Елисеева С. М., Галимов Д. И., Булгаков Р. Г. ....</b>	<b>45</b>
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА «EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O – ТГФ – Bu <sup>i</sup> <sub>2</sub> AlH – O <sub>2</sub> », ПЕРСПЕКТИВНАЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИКОМОЛЯРНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ ЕВРОПИЯ И СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ КИСЛОРОДА	
<b>Еникеева Л.В., Мурзашева Н.Ф. ....</b>	<b>52</b>
МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТИТАНОСИЛИКАТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА	

<b>Зильберг Р.А., Латыпов Т.Р., Сидельников А.В. ....</b>	<b>58</b>
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ (СУЭ)	
<b>Зильберг Р.А., Латыпов Т.Р., Сидельников А.В. ....</b>	<b>64</b>
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕГИСТРАЦИИ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ (СУЭ) НА ВЕЛИЧИНЫ ТОКОВ	
<b>Крупеня И.В., Лаздин Р.Ю., Валиев Д.Р., Базунова М.В. ....</b>	<b>69</b>
БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ	
<b>Крымова А.З., Бикмеев Д.М., Сидельников А.В., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н. ....</b>	<b>75</b>
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА С ТРУБЧАТЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ СПИРТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ	
<b>Кутлугильдина А.З., Бикмеев Д.М., Сидельников А.В., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н. ....</b>	<b>81</b>
ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ	МОТОРНЫХ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
<b>Назарова А.Ю., Шарипова Э.А., Хайруллина А.И., Базунова М.В. ....</b>	<b>85</b>
КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРЕДПОСЕВНОЙ ОБРАБОТКИ СЕМЯН НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ХИТОЗАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	
<b>Султанова А.Х., Валинурова Э.Р., Фазылова Г.Ф. ....</b>	<b>90</b>
ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН	
<b>Сухарева Д.А., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х. ....</b>	<b>96</b>
СОРБИЦИОННЫЕ	СВОЙСТВА,
НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА	
	<b>97</b>
<b>Уманский Ю.И., Алехина И.Е. ....</b>	<b>101</b>
О НЕКОТОРЫХ НЕКОРРЕКТНО СОСТАВЛЕННЫХ ЗАДАНИЯХ В ПОСОБИЯХ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЕГЭ ПО ХИМИИ	

**Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Кинзябулатова Г.С. ....108**  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОГО  
ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТА

**Ялалова Р.А., Бапанина Г.Н., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х. ....114**  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАБУХАНИЯ ГЛИН КОМПОНЕНТА  
БУРОВОГО РАСТВОРА

*Научное издание*

**VI Международной школы-конференции  
для студентов, аспирантов и молодых ученых**

**«ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА  
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВОЗНАНИИ»**

**(Уфа, 9-13 октября 2013 г.)**

**Сборник трудов**

**Том III**

**Химия**

Научные статьи