

• ISSN 2072-8158 •



ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№5, 2023



г. Москва



Всероссийский научно–практический журнал «Вода: Химия и Экология» публикует оригинальные научные статьи и обзоры теоретического и практического характера, посвященные:

- ✓ органической химии;
- ✓ биорганической химии;
- ✓ неорганической химии;
- ✓ процессов химической, мембранной технологии
- ✓ экологии;
- ✓ гидробиологии;
- ✓ исследованию новых перспективных материалов для химической и микробиологической очистки воды;
- ✓ технологическим инновациям в сфере промышленной и бытовой очистки вод;
- ✓ исследованиям в области гидробиологии;
- ✓ мониторингу водных объектов, экономике водной отрасли;
- ✓ обзору передовых российских и зарубежных разработок, существующих патентов и нормативной документации;
- ✓ чрезвычайным экологическим ситуациям;
- ✓ совершенствованию и разработке аналитических приборов;
- ✓ методическому и математическому обеспечению образования в области химии и экологии воды;

Миссия журнала: развитие фундаментальных и прикладных исследований в области химических, биологических наук и экологии, а также распространение оригинальных исследований в этих областях наук.

К публикации принимаются оригинальные исследования российских и зарубежных ученых, преподавателей, научных работников, аспирантов высших учебных заведений и научных организаций Российской Федерации, стран СНГ и дальнего зарубежья, ранее не опубликованные.

Настоящее издание включено в Перечень ведущих научных изданий, реферируемых Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации.

Согласно паспорту Высшей аттестационной комиссии (ВАК) при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации, журнал рекомендован для публикации результатов научных исследований, выполняющихся в рамках подготовки диссертационных работ по следующим специальностям:

- | | |
|---|---|
| ✓ 1.4.3. Органическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки), |
| ✓ 1.4.9. Биорганическая химия (химические науки), | ✓ 2.6.15. Мембраны и мембранная технология (химические науки) |

Редакция журнала ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ в том числе принимает оригинальные научные труды, касающиеся сферы биологических наук и экологии.

Язык: Русский, английский **Количество статей в журнале:** до 15.

Количество выпусков в год: 12, Журналу присвоен ISSN, 2072–8158

Регистрация СМИ: серия ПИ № ФС 77 – 31640 10.04.2008

Ссылка РИНЦ – https://www.elibrary.ru/title_about.asp?id=28251

Журнал печатается в г. Москве

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Адрес: 127473, Москва г., 3–й Самотечный пер., д. 23, кв. 48, **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Типография и издательство: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

Каленский Александр Васильевич: Доктор физико–математических наук, профессор, заведующий кафедрой химии твердого тела и химического материаловедения, чл корр РАЕН, один из ведущих преподавателей КемГУ, За многолетний плодотворный труд был награжден: почетными грамотами АКО, благодарностями ГОУ ВПО КемГУ, медалью «За веру и добро»

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Будко Елена Вячеславовна: ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет» Доктор фармацевтических наук, профессор

Данилов–Данильян Виктор Иванович: Доктор экономических наук, Российский учёный, экономист, эколог, гидролог, член–корреспондент РАН. Специалист в области экономики природопользования, экономико–математического моделирования, теории устойчивого развития, Институт водных проблем РАН (Москва)

Еременко Игорь Леонидович: Советский и Российский химик, доктор химических наук член–корреспондент РАН с 1997 года, академик РАН с 2006 года, лауреат Государственной премии Российской Федерации, институт общей и неорганической химии им. н.с. курнакова РАН (Москва)

Койфман Оскар Иосифович, Доктор химических наук, Российский химик, специалист в области синтеза, изучения физико–химических свойств и практического использования порфиринов, металлопорфиринов, их структурных аналогов и жидкокристаллических соединений, ректор Ивановского государственного химико–технологического университета, Ивановский государственный химико–технологический университет (Иваново)

Колесников Владимир Александрович: Доктор технических наук, Российский учёный в области промышленной электрохимии, безопасности и ресурсосбережения применительно к процессам обработки современных материалов, создания экологически безопасных, ресурсосберегающих процессов в гальванотехнике, переработке жидких техногенных отходов и водообработке, Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва)

Мухин Виктор Михайлович: Доктор технических наук, профессор по специальности «Экология», лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, заслуженный изобретатель РФ, Почетный эколог (МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЭКОЛОГИИ, БЕЗОПАСНОСТИ ЧЕЛОВЕКА И ПРИРОДЫ), Почетный профессор Санкт–Петербургского государственного технологического института (технического университета), начальник лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «Электростальское НПО «Неорганика» Ростеха (Москва)

Пчелинцева Нина Васильевна: Доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Саратовский национальный исследовательский государственный

университет имени Н.Г.Чернышевского, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии СГУ

Фролова Алла Константиновна: *Советский и российский химик, доктор технических наук, МИРЭА–Российский технологический университет (Москва)*

Хацаева Раиса Мусаевна: *Доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, зав. кабинетом электронной микроскопии*

EDITOR-IN-CHIEF:

Kalensky Alexander Vasilyevich, Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, one of the leading teachers of KemSU, For many years of fruitful work was awarded: honorary diplomas of the AKO, commendations of the State Educational Institution of KemSU, the medal "For Faith and Kindness"

EDITORIAL BOARD:

Budko Elena Vyacheslavovna: Kursk State Medical University, Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor

Danilov–Danilyan Viktor Ivanovich: Doctor of Economics, Russian scientist, economist, ecologist, hydrologist, corresponding Member of the Russian Academy of Sciences. Specialist in the field of environmental economics, economic and mathematical modeling, theory of Sustainable Development, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Eremenko Igor Leonidovich: Soviet and Russian chemist, Doctor of Chemical Sciences Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences since 1997, Academician of the Russian Academy of Sciences since 2006, laureate of the State Prize of the Russian Federation, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow)

Koifman Oskar Iosifovich, Doctor of Chemical Sciences, Russian chemist, specialist in the field of synthesis, study of physico–chemical properties and practical use of porphyrins, metalloporphyrins, their structural analogues and liquid crystal compounds, Rector of Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemical Technology (Ivanovo)

Kolesnikov Vladimir Aleksandrovich: Doctor of Technical Sciences, Russian scientist in the field of industrial electrochemistry, safety and resource conservation in relation to the processes of processing modern materials, creating environmentally safe, resource–saving processes in electroplating, processing of liquid technogenic waste and water treatment, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology (Moscow)

Mukhin Viktor Mikhailovich: Doctor of Technical Sciences, Professor in the specialty "Ecology", laureate of the prize of the Government of the Russian Federation in the field of science and technology, Honored Inventor of the Russian Federation, Honorary Ecologist (INTERNATIONAL ACADEMY of Sciences of Ecology, Human Safety AND NATURE), Honorary Professor of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of the Laboratory of Active coals, elastic sorbents and catalysts of Neorganika Rostec Moscow)

Pchelintseva Nina Vasilyevna: Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Organic and Bioorganic Chemistry, Associate Professor, Saratov National Research State University named after N.G.Chernyshevsky

Frolkova Alla Konstantinovna, Soviet and Russian chemist, Doctor of Technical Sciences, MIREA–Russian Technological University (Moscow)

Khatsaeva Raisa Musaevna: Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher at the Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences, Head. the electron microscopy room

СОДЕРЖАНИЕ НОМЕРА

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Будко Елена Вячеславовна, Ямпольский Леонид Михайлович, Дрючина Анастасия Александровна.**
ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОСТИ РАСТВОРОВ ДИМЕ–ТИЛСУЛЬФОКСИДА 12
- Власова Алена Юрьевна, Хаматова Ильнара Рабисовна, Кузнецов Максим Геннадьевич.**
УСТАНОВКИ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ПИТЬЕВОГО КАЧЕСТВА В ПЕРИОД ВЕСЕННЕГО УХУДШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД 20
- Гасанова Хадижат Магомедовна, Магомедзагирова Патимат Джамалудиновна.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ(II) – ИЗОНИАЗИД 27
- Уранова Валерия Валерьевна, Близняк Ольга Владимировна.**
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ЧАСТЯХ SCUTELLARIA BAICALENSIS И SCUTELLARIA GALERICULATA 33

НАУКИ ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

- Голышева Анастасия Николаевна.**
ECOMONITORING OF THE RIVERS OF THE TULA REGION 41

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ (ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

- Дорошенко Екатерина Михайловна, Дорошенко Кирил Владимирович, Остапенко Анна Борисовна, Рассказова Анна Вадимовна.**
COMPUTER MODELING OF VARIOUS SALTS INTERACTION WITH ARSENOPYRITE 48
- Дуничев Максим.Дмитриевич.**
РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ АДСОРБЕРА С ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ 55
- Заикин Никита Николаевич, Тарлаковская Елена Александровна.**
THE ROLE OF METAL IONS IN CATALYSIS: MECHANISMS AND APPLICATIONS IN INORGANIC CHEMISTRY 61

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)

Седова Наталия Андреевна, Медведев Денис Львович.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

69

CONTENTS

BIOORGANIC CHEMISTRY (CHEMICAL SCIENCES)

- Budko Elena Vyacheslavovna, Leonid Mikhailovich Yampolsky, Dryuchina Anastasia Alexandrovna.**
PHYSICO–CHEMICAL REPRESENTATIONS OF THE TRANSDERMALITY OF DIMETHYL SULFOXIDE SOLUTIONS 12
- Vlasova Alena Yurievna, Khamatova Ilnara Rabisovna, Kuznetsov Maxim Gennadievich.**
DRINKING WATER TREATMENT PLANTS DURING THE SPRING DETERIORATION OF NATURAL SURFACE WATERS 20
- Gasanova Khadizhat Magomedovna, Magomedzagirova Patimat Jamaludinovna.**
STUDY OF COMPLEX FORMATION PROCESSES IN THE COBALT (II) – ISONIAZID SYSTEM 27
- Uranova Valeria Valerievna, Bliznyak Olga Vladimirovna.**
COMPARATIVE ANALYSIS OF ASCORBIC ACID CONTENT IN VARIOUS MORPHOLOGICAL PARTS OF SCUTELLARIA BAICALENSIS AND SCUTELLARIA GALERICULATA 33

ENVIRONMENTAL SCIENCES

- Golysheva A.N.**
ECOMONITORING OF THE RIVERS OF THE TULA REGION 41

PROCESSES AND APPARATUSES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES (CHEMICAL SCIENCES)

- Doroshenko Ekaterina Mikhailovna, Doroshenko Kirill Vladimirovich, Ostapenko Anna Borisovna, Rasskazova Anna Vadimovna.**
COMPUTER MODELING OF VARIOUS SALTS INTERACTION WITH ARSENOPYRITE 48
- Dunichev M.D.**
DEVELOPMENT OF THE ADSORBER DESIGN WITH A MOVING ADSORBENT BED FOR WASTEWATER TREATMENT FROM OIL PRODUCTS 55
- Zaikin Nikita Nikolaevich, Tarlakovskaya Elena Alexandrovna.**
THE ROLE OF METAL IONS IN CATALYSIS: MECHANISMS AND APPLICATIONS IN INORGANIC CHEMISTRY 61

ELECTROCHEMICAL PROCESS TECHNOLOGY AND CORROSION PROTECTION
(CHEMICAL SCIENCES)

Sedova Natalia Andreevna, Medvedev Denis Lvovich.

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE COATINGS BASED ON
ALUMINUM ALLOYS

69

**БИООРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

УДК 542.61

DOI 10.58551/20728158_2023_5_12

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОСТИ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Будко Е. В., Ямпольский Л. М., Дрючина А. А.

Диметилсульфоксид представляет собой трансдермальный проводник, являющийся сильным апротонным растворителем, что позволяет использовать его для перемещения лекарственных препаратов на необходимую глубину в заданный тканевой регион организма. Исследованные в данной работе физико–химические характеристики смесей димексидом и воды разного состава позволяют подняться на еще одну ступень в формировании методики конструирования активных соединений лекарственных веществ с димексидом и перспективной системы мониторинга их перемещения в тканях организма. Для примерного моделирования комплексов димексидом с водой и расчетов энергий и длин межмолекулярных связей применен программный пакет расчета структуры и свойств молекулярных систем в газофазном и конденсированном состоянии. Приведенные в данной статье экспериментальные данные позволяют судить о трансдермальной активности растворов с различным содержанием димексидом.

Ключевые слова: димексид, электропроводность, спектры поглощения растворов, трансдермальная проводимость.

Актуальность темы связана с назревшей в XXI веке необходимостью снижения интенсивности аддитивного воздействия лекарственных препаратов, повышения их таргетности за счет применения трансдермального способа их введения, максимально приближаясь к зоне поражения. Применение для этих целей веществ – трансдермальных проводников известно достаточно давно, однако системного изучения, формулирования принципов конструирования систем «проводник – активное вещество» с получением практических выводов для нужд создания новых медицинских средств пока не проводилось.

Выбор димексидом в качестве проводника обусловлен его структурно – функциональной изученностью, широким его применением, как в составе ряда медицинских средств, так и в качестве самостоятельного медицинского средства противовоспалительной направленности, естественно, внесенного в Фармакопею РФ.

Димексид (ДМСО) представляет собой сильный апротонный растворитель, применяемый часто как трансдермальный транспортер, вещество, обладающее обезболивающим, сосудорасширяющим и противовоспалительным эффектами [1]. В структурной формуле ДМСО сера, в качестве центрального атома связана с кислородом и двумя метильными группами, брутто формула $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Особенности физико–химических свойств растворов димексидом обусловлены спецификой его структуры, а именно наличием неподелённых пар электронов у атома кислорода и у атома серы, что придает соединению выраженные протон – акцепторные свойства. Мезомерно – индукционный эффект обеспечивает существенную динамичную полярность диметилсульфоксидом, позволяющую растворять как полярные, так и неполярные химические соединения [2, 3].

Отметим, что димексидом обладает достаточно высокой температурой кипения, т.е. испаряется при нормальном атмосферном давлении крайне медленно. С одной стороны, это снижает скорость трансдермального перемещения самого ДМСО, но с другой, позволяет присоединять к димексидом компоненты, снижающие температуру кипения до разумных пределов

– средней температуры тела 36°C. Это также делает его очень удобным растворителем для проведения реакций при нагревании, особенно, если суммарный тепловой эффект будет значительно ниже температуры кипения самого ДМСО и позволит полученному комплексу «димексид – продукт реакции» двигаться трансдермально с большей скоростью.

Довольно высокая температура плавления ДМСО обеспечивает достаточный диапазон его применения в широком интервале температур. После проведения реакции в растворе ДМСО, реакционные смеси чаще всего разбавляют водой для осаждения органических веществ [4], что свидетельствует о гидрофобности образующихся продуктов реакции, снижении их полярности.

Стоит отметить, что большинство аспектов применения димексида основаны на его способности проникать через биологические мембраны, эпителиальные ткани, проводя за собой лекарственные вещества. Иницилируя встречное движение растворителя, прежде всего, из состава межклетника эпителиальной ткани ДМСО обеспечивает себе эффективное движение вперед, причем последовательное возникновение дефицита воды в составе межклетника обеспечивает продвижение димексиду на достаточную глубину.

Возможность усилить чрескожное проникновение местных препаратов хорошо подходит для использования димексида при различных неврологических, дерматологических заболеваниях, поскольку основным ограничением местной терапии являются защитные характеристики кожи. Было обнаружено, что ДМСО усиливает проникновение антибактериальных препаратов, противовирусных препаратов, эстрогенов, кортикостероидов, противопаразитарных средств и местных анестетиков [6]. Ряд лекарственных препаратов после разбавления димексидом могут быть использованы в меньших дозах без снижения их терапевтической эффективности, при этом уменьшаются их нежелательные побочные эффекты [7]. Димексид один из немногих продуктов, способный преодолеть гемато – энцефалический барьер, перемещая с собой некоторые лекарственные препараты. Это может сделать димексид очень ценным в лечении многих проблем с мозгом [2].

Цель исследования – для оптимизации составов систем с трансдермальной активностью изучить физико-химические свойства смесей диметилсульфоксида с водой в различных соотношениях: провести изучение параметров светопоглощения и электропроводности водных растворов димексида при разных компонентных соотношениях в сопоставлении с квантово-химическими моделями, полученными в результате квантово – механических расчетов.

Материалы и методы исследования. Димексид 99% (ООО «Йодные Технологии и Маркетинг», Россия); дистиллированная вода по ГОСТ 22340–89. Растворы сульфата цинка 20% и хлорида натрия 20%, получены массовым способом. Для измерения оптической плотности, электропроводности и плотности были приготовлены растворы димексида с объемной долей 10%, 20%, 40%, 60, 80%. Электропроводность измеряли кондуктометром ГОСТ 22171–90. Спектры поглощения получали на спектрофотометре СФ–2000 со стандартными кюветами. Для спектральных исследований готовили серии растворов в следующих пропорциях: 5 мл, 1 мл, 100 мкл, 50 мкл исходных растворов димексида доводили до 100 мл водой. Во втором опыте: по 10 мкл исходных растворов димексида доводили до 100 мл водой. Раствор сравнения – дистиллированная вода. Для исследования плотности использовали ареометр ГОСТ 18481–81. Проведен поиск литературных источников с описанием химических и биологических свойств димексида, для сравнения с экспериментально полученными данными использовалась статья с физико-химическими характеристиками димексида из журнала «National Library of Medicine» [5]. Для построения и визуализации структуры молекулы димексида, для расчета энергии и длин связей применен программный пакет Gaussian 09 с визуализатором GaussView.

Результаты и обсуждение. На первом этапе была измерена плотность ДМСО и растворов с 20%, 40%, 60, 80% ДМСО в воде. При повышении доли димексида плотность растворов увеличивалась (рис. 1).

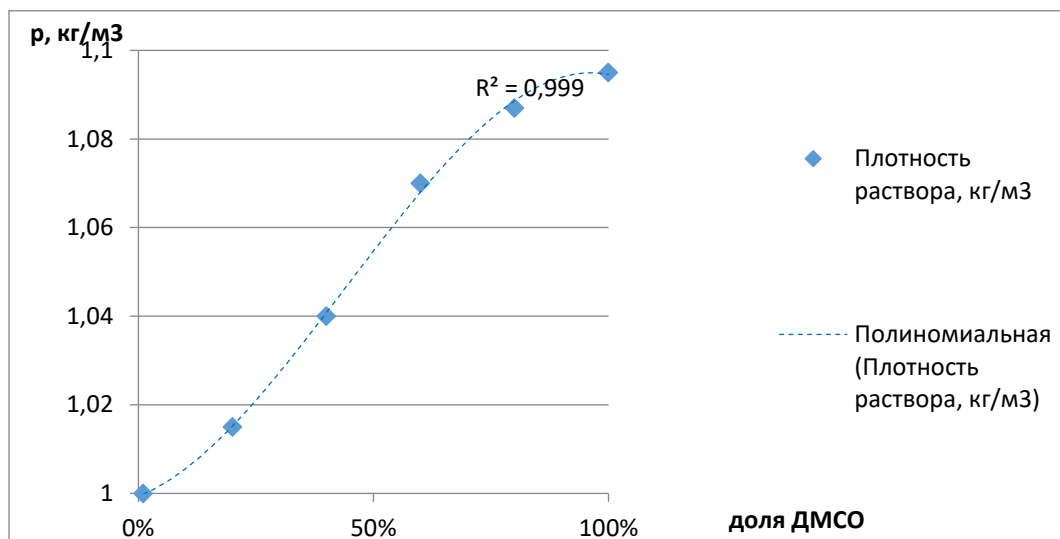


Рисунок 1. Результаты определения плотности растворов

Линейное аппроксимирование результатов на графике дало значение корреляции 0,958, при степенном и логарифмическом – значение корреляции превысило 0,98. Однако при высоких разбавлениях плотность раствора стремиться к плотности растворителя, в этом случае наиболее близко экспериментальные точки описывает полиномиальная S-образная линия.

Для изучения светопоглощения получены спектры в УФ области растворов с различным содержанием димексида. В области 200–300 нм при низком содержании ДМСО наблюдается характерное поглощение с максимумом около 210 нм (рис 2). Оптическая плотность экстремума изменяется пропорционально содержанию вещества, а линейная аппроксимация со значением корреляции 0,98 не может быть улучшена, что доказывает подчинение закону светопоглощения низких концентраций димексида.

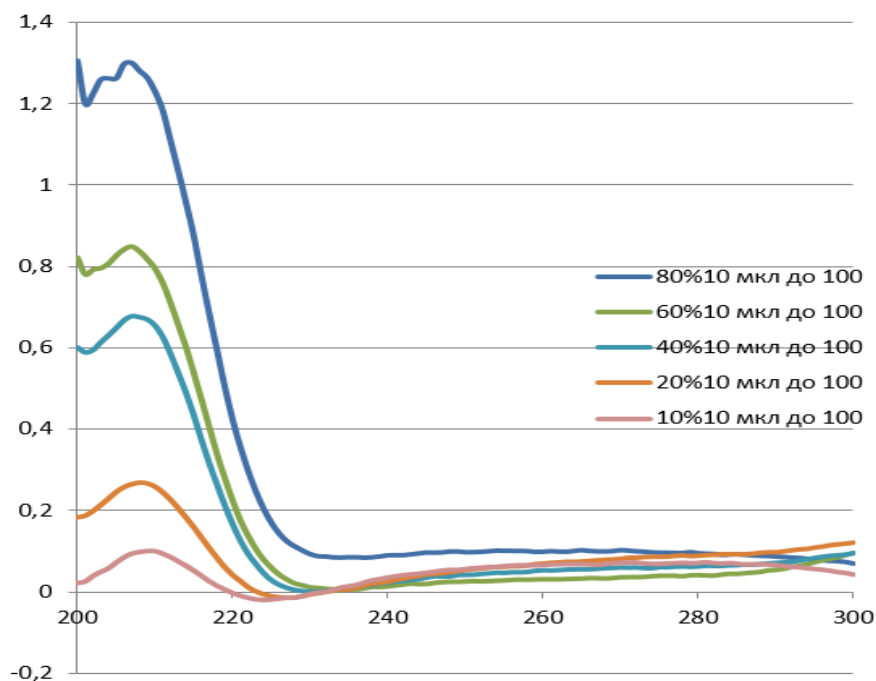


Рисунок 2. УФ Спектры растворов с низкой долей димексида

При увеличении доли ДМСО в растворах наблюдались уширенные полосы поглощения с увеличивающейся степенью слияния (рис.3), что свидетельствует о росте доли межмолекулярного взаимодействия и энергетической устойчивости системы в данном диапазоне частот.

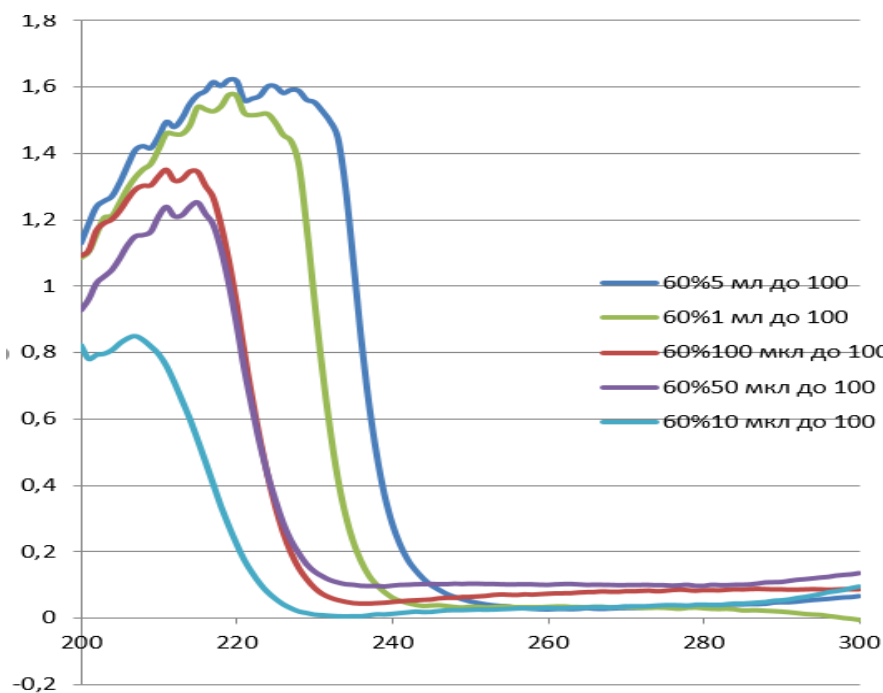
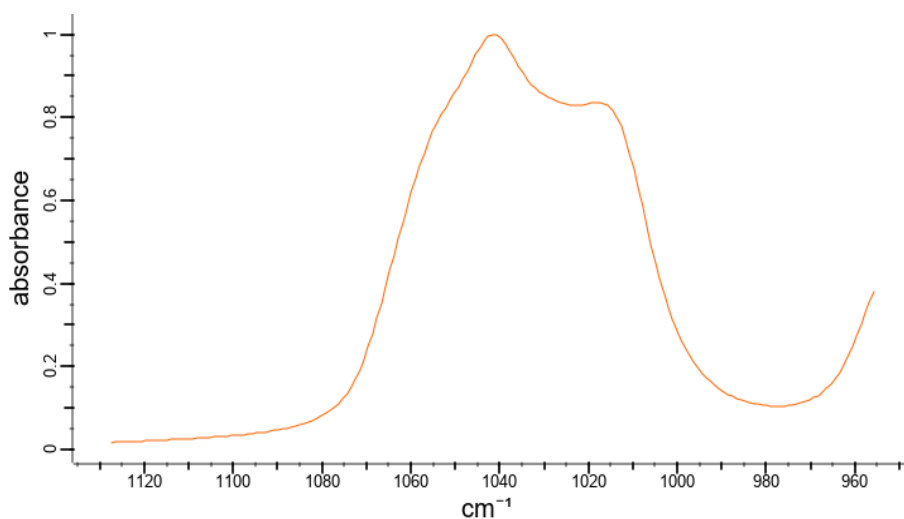


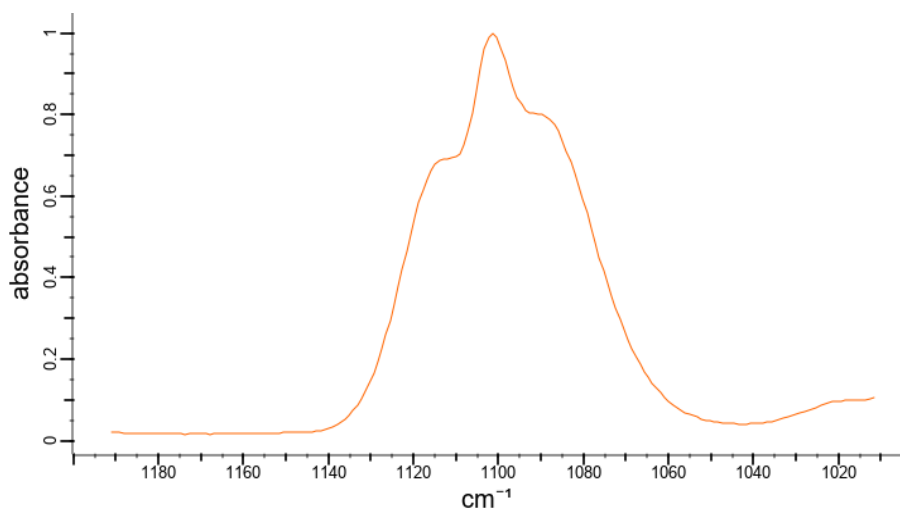
Рисунок 3. УФ Спектры растворов с высокой долей димексида

О межмолекулярном взаимодействии димексида свидетельствуют и спектры в ИК-области [5] (рис.4).

Измерение электропроводности проводили параллельно с растворами неорганических солей (20% NaCl, 20% ZnSO₄), растворы готовили разбавлением весо-объемным методом. Электропроводность в растворах натрия хлорида и цинка сульфата ожидаемо уменьшалась с уменьшением концентрации ионов в растворе. При этом на высоких концентрациях изменение электропроводности происходит более медленно (рис.5 А). Растворы димексида обладают противоположным эффектом: при увеличении концентрации электропроводность уменьшается. На графике зависимости электропроводности от доли ДМСО (рис.5 Б) растворы низких концентраций обладают большей электропроводностью и прирост происходит пропорционально до 60%. Затем изменение электропроводности резко замедляется.



А



Б

Рисунок 4. ИК-спектр ДМСО в жидком состоянии (А) и в паровой фазе (Б)

Для оценки изменения характеристик ДМСО в смеси с водой нами применены 3D моделирование и квантово – химические расчеты в программе Gaussian 09 с визуализатором GaussView. На 3D структуре ДМСО (рис.6) видно ярко выраженное симметричное строение молекулы.

Связь между кислородом и атомом серы – двойная, с высоким показателем энергии. По каноническим структурам ДМСО и H_2O были рассчитаны длины образующихся при их взаимодействии связей (табл.1), а именно длина связи между кислородом молекулы ДМСО и водородом молекулы воды, расстояние между двумя водородами, связанными с кислородом, длина связи в молекуле воды между кислородом и водородом, связанным с молекулой ДМСО, длина связи в молекуле воды между кислородом и водородом, не связанным с ДМСО. Напрашивается заключение, о стабилизирующей роли ДМСО в водных растворах, его способности повышать энергетическую устойчивость трансдермальной системы.

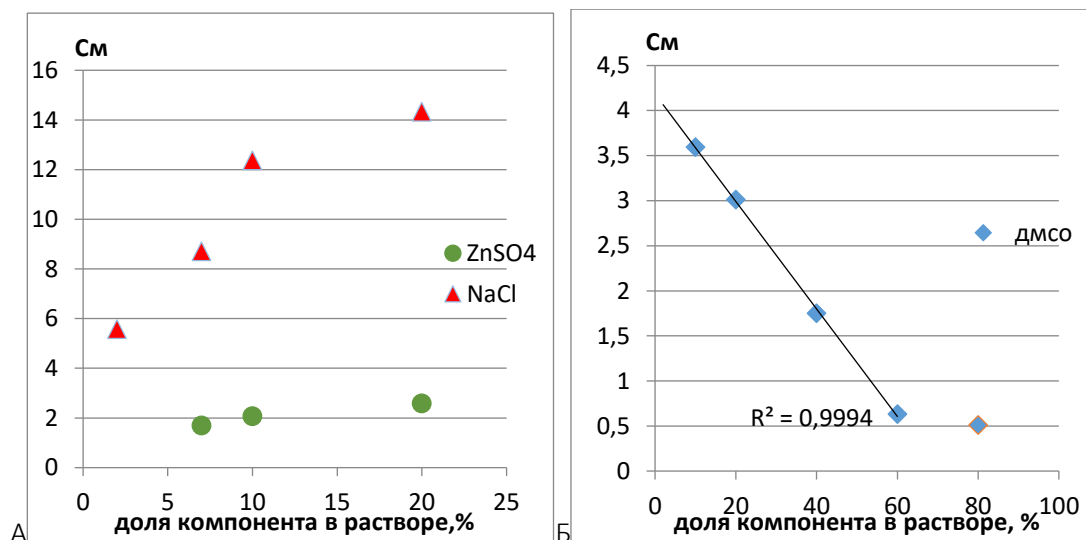


Рисунок 5. Измерение электропроводности растворов ДМСО и растворов натрия хлорида и цинка сульфата

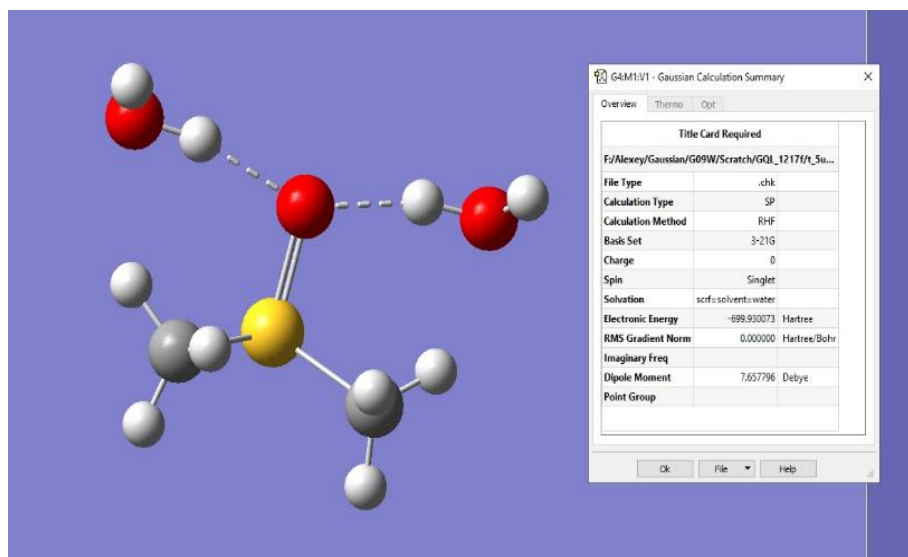


Рисунок 6. Моделирование аквакомплекса ДМСО

Энергия и дипольный момент аквакомплекса ДМСО больше характеристик чистого димексида (табл.2). Прирост энергии на 27% демонстрирует большую стабильность гетеромолекулярной структуры, а увеличение дипольного момента в 1,5 раза предполагает ее большую подвижность.

Таблица 1

Расчет длин связей в аквакомплексе ДМСО

Расстояние	Единица длины связи	Длина связи в молекуле воды между кислородом и водородом	Единица длины связи
между кислородом молекулы ДМСО и водородом молекулы воды	1,72219	связанным с молекулой ДМСО	0,98522
между двумя водородами, связанными с кислородом	3,30322	не связанным с ДМСО	0,96729

Таблица 2

Расчет энергии и дипольного момента

Вещество/раствор	Энергия, Hartree	Дипольный момент, Дебай
ДМСО	-548,679	4,9
Аквакомплекс ДМСО	-699,930073	7,66
ДМСО в воде	-548,695045	6,1991
ДМСО в среде ДМСО	-548,694824	6,18032
Вода в среде ДМСО	-76,03889	2,428013
Вода в воде	-76,039833	2,479552

Для более корректной (за счет фактора, вшитого в программу расчета) оценки влияния среды на молекулу (табл.2) нами определены энергия и дипольный момент ДМСО в воде и ДМСО в среде ДМСО. Выявлено, что ДМСО в воде имеет прирост по энергии и дипольному моменту $10^{-4}\%$ и $0,3\%$ соответственно. В обратном опыте рассмотрены те же параметры для воды. При смене растворителя энергия молекулы воды изменилась на $10^{-3}\%$, а дипольный момент на 2% . Вероятно этого достаточно для изменения силы взаимодействия между молекулами.

Важным моментом при описании свойств смесей ДМСО и воды является понимание сходства строения их молекул: угол между водородом и кислородом в молекуле воды равен 104° , угол между кислородом и метильной группой в молекуле димексида равен 105° , между

метильными группами – 98°. Димексид не является донором, но акцептирует водородные связи, что обеспечивает сильное электростатическое притяжение между молекулой димексида и молекулой воды.

Полученные нами данные говорят о более сильном притяжении молекулы димексида к молекуле воды, чем молекулы воды к молекуле воды. Еще на этапе приготовления смесей, состоящих из воды и ДМСО, мы обратили внимание на выделение большого количества теплоты, при этом смесь на некоторое время становилась вязкой. Это связано с разрушением связей между молекулами димексида и образованием структуры, включающей водородные связи димексида с молекулами воды. При понижении доли димексида плотность растворов уменьшалась нелинейно, нарушение линейности наблюдалось при переходе от 60%-ого раствора к 40%-ому. Это изменение энергии взаимосвязи между молекулами воды и ДМСО при изменении доли ДМСО подтверждается расчетами межатома расстояний в смесях.

Кроме того, оптические исследования показали значительное отклонение от вертикали линии, соединяющей спектральные максимумы при среднем содержании ДМСО (растворы с высоким содержанием димексида имеют значительное поглощение с нехарактеристичными полосами), что говорит о неподчинении закону светопоглощения в этом диапазоне концентраций и свидетельствует о значительных межмолекулярных взаимодействиях в растворах. Уникальные свойства растворов димексида подтверждает и тот факт, что дипольный момент аквакомплекса ДМСО намного больше дипольного момента чистого димексида, а вода в среде ДМСО имеет минимальный дипольный момент.

Заключение.

Изучение физико-химических характеристик смесей димексида и воды различного состава позволило подтвердить уникальность их свойств. Так, увеличение электропроводности при разбавлении ДМСО отражает рост степени поляризации, объясняет возможность его применения для трансдермального транспорта в полярных структурах, возможность направленного перемещения за счет наведенного электромагнитного поля. Молекулы ДМСО в составе высококонцентрированных растворов способны активно связывать воду в том числе, из состава эпителиальной ткани. Этот процесс увеличивает скорость перемещения препарата в ткани организма, но с другой, существенно повышает вероятность ожогов, возникающих из за спорадического местного дефицита воды.

Средне и низко концентрированные растворы ДМСО всасываются дольше, но зато способны к взаимодействию с дифильными структурами. Однако разбавленные растворы транспортируют через кожу ионизированные молекулы с низкой молекулярной массой благодаря высокому дипольному моменту аквакомплекса. Дальнейшее изучение систем ДМСО – вода позволит конструировать трансдермальные системы высокой активности.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Хренов П.А., Честнова Т.В. Вестник новых медицинских технологий / П. А. Хренов, Т.В. Честнова – Текст: электронный // Экспериментальное изучение влияния препарата «Димексид» на вирулентные свойства *Staphylococcus aureus* изолированных из ран – 2013 – Т. XX, №2–С.406– URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/eksperimentalnoe-izuchenie-vliyaniya-preparata-dimeksid-na-virulentnye-svoystva-staphylococcus-aureus-izolirovannyh-iz-ran/viewer>
2. Скотт, А. Димексид: пособие для докторов / А. Скотт – Текст: электронный // Глава 1. Вступление. –2013. – URL: <http://www.alpha-being.com/zdorov-e/knigi/archie-scott-dmso-2013/>
3. Ивкин Д.Ю., Оковитый С.В., Ивкина А.С., Анисимова Н.А. Диметилсульфоксид– вещество с плейотропными эффектами, актуальными при заболеваниях опорно–двигательного аппарата / Д.Ю. Ивкин, С.В. Оковитый, А.С. Ивкина, Н.А. Анисимова – Текст: электронный // Применение ДМСО в лечении заболеваний опорно–двигательного аппарата. – 2019. – URL: <https://www.lvrach.ru/2019/04/15437252>
4. Текст: электронный// Димексид (ДМСО). – URL: <https://biocentr.org/dimeksid-dmso.html>

5. Национальная медицинская библиотека – Текст: электронный // Диметилсульфоксид.–URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethylsulfoxide#section=FDA-Drug-Type-and-Pharmacologic-Classification>

6. Linda K. – Текст: электронный // Clinical Considerations of Dimethyl Sulfoxide.–URL: <https://dr.lib.iastate.edu/server/api/core/bitstreams/b2c09a99-f6b4-4ad9-a13e-c5e67dcc9dc6/content>

7. Текст: электронный // Димексид: удивительное вещество. – URL: https://idoorway.mirtesen.ru/blog/43203636375/Dimeksid:-udivitelnoe-veschestvo.?utm_referrer=mirtesen.ru

PHYSICO-CHEMICAL REPRESENTATIONS OF THE TRANSDERMALITY OF DIMETHYL SULFOXIDE SOLUTIONS

Budko E.V., Yampolsky L.M., Dryuchina A.A.

Dimethyl sulfoxide is a strong aprotic solvent and transdermal conductor, which allows it to be used to move medicines to the required depth in a given tissue region of the body. The physicochemical characteristics of mixtures of dimexide and water of different compositions studied in this work allow us to rise to another step in the formation of a methodology for designing active compounds of medicinal substances with dimexide and a promising system for monitoring their movement in the tissues of the body. A software package for calculating the structure and properties of molecular systems in the gas-phase and condensed state is used for approximate modeling of dimexide complexes with water and calculations of the energies and lengths of intermolecular bonds. The experimental data presented in this article allow us to judge the transdermal activity of solutions with different dimexide content.

Keywords: dimexide, electrical conductivity, absorption spectra of solutions, transdermal conductivity.

Сведения об авторах:

Будко Елена Вячеславовна

Доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет»

E-mail: budkoev@kursksmu.net

Ямпольский Леонид Михайлович

Кандидат химических наук, доцент кафедры общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО «Курский государственный медицинский университет»

E-mail: yampolsky-leonid@yandex.ru

Дрючина Анастасия Александровна

Студентка биотехнологического факультета, Курский государственный медицинский университет

E-mail: dryuchina.nastya2003@mail.ru

УДК 628.16

DOI 10.58551/20728158_2023_5_20

УСТАНОВКИ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ ПИТЬЕВОГО КАЧЕСТВА В ПЕРИОД ВЕСЕННЕГО УХУДШЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Власова А. Ю., Хаматова И. Р., Кузнецов М. Г.

В паводковый период резко меняется характеристика воды в поверхностном водоисточнике. Происходит увеличение таких показателей как: перманганатная окисляемость, цветность, мутность, содержание органических соединений, общее железо. Несвоевременное реагирование на рост данных показателей приводит к ухудшению органолептических и бактериологических характеристик воды. Поэтому для поддержания эффективности очистки необходимы дополнительные блоки подготовки воды. Наиболее простым и экономически целесообразным решением является установка дополнительных фильтров. В данной работе были проверены различные фильтрующие материалы, которые могут быть внедрены на станцию очистки. Эффективность оценивалась по показателям: содержание общего органического и неорганического углерода, перманганатная окисляемость, УФ–спектры в диапазоне длин волн 190–800 нм.

Ключевые слова: станция очистки, фильтрация, органические соединения, угольные фильтры, органопоглотитель.

В весенний период воды поверхностных источников содержат большое количество загрязнений. Как правило, это связано с тем, что водные потоки за зиму накапливают в себе множество отходов, токсинов и минералов. Плюс к этому, с весенними дождями, которые существенно увеличивают уровень воды, в реках, озерах и других водоемах, появляется большое количество загрязнений из окружающей среды. В паводковый период резко увеличиваются некоторые показатели: перманганатная окисляемость, цветность, мутность, общее железо. Увеличение данных показателей негативно сказывается на качестве очищенной воды, а именно происходит ухудшение органолептических (запах, вкус, привкус) и бактериологических показателей. Поэтому в данный период необходима более тщательная очистка природной воды. [1, 2]

Часто в паводковый период станции очистки воды работают по обычной схеме с применением привычных химических реагентов с ранее подобранными дозами. Из-за отсутствия автоматических датчиков контроля за показателями качества природной воды персонал не всегда вовремя успевает обнаружить «проскок» ухудшения параметров воды. Поэтому оперативно отреагировать на «проскок» не удается.

Недостаточная степень очистки воды на стадии отстаивания после коагулирования и флокулирования может привести к таким заболеваниям, как холера, тиф, ботулизм и другие. Существуют жесткие нормы СанПиН на ограничения по содержанию остаточного алюминия и полиакриламидных звеньев в очищенной воде. На основании этого дозу химических реагентов, коагулянтов и флокулянтов увеличивать нельзя. Но так как качество предварительной очистки методом отстаивания неудовлетворительное, то необходимо модернизировать установку очистки с включением дополнительных блоков очистки. Тема данной работы весьма актуальна, поэтому рассмотрим несколько видов установок для подготовки воды.

Одна из наиболее распространенных и эффективных установок для снижения эпизодических увеличений показателей качества воды – это система обратного осмоса. По такой системе вода проходит через полупроницаемую мембрану, которая удаляет из нее такие вредные примеси, как микроорганизмы, химические загрязнения, включая соли (кальций и магний), хлор,

пестициды и другие частицы, которые могут влиять на ее вкус и безопасность. Эта система также эффективно удаляет вирусы и бактерии, поскольку многие из них значительно больше, чем размер пор в мембране. Установки обратного осмоса чаще всего устанавливаются локализовано на один или несколько домов и является методом дополнительной очистки. Использование обратного осмоса на станциях очистки воды экономически нецелесообразно – слишком высокая стоимость мембран и нет необходимости в глубокой степени очистки воды. [3,4]

Следующим решением является установка, основанная на технологии ультрафиолетового облучения, которая убивает бактерии и вирусы с помощью ультрафиолетовых лучей. Улучшенные ультрафиолетовые системы обработки воды могут использоваться для устранения бактерий, вирусов и других микроорганизмов. Более того, эта система хорошо сочетается с другими системами подготовки воды для потребления. Данная установка не удаляет минералы и не добавляет никаких химических веществ в воду. Данные установки применимы на станциях очистки воды небольшой производительности, так как эффективность ультрафиолетового облучения зависит от времени воздействия лучей. При большой производительности станции очистки, скорости прохождения воды через лампы будут слишком высокие, поэтому эффективность ультрафиолетового облучения будет низкая.

Также существуют установки, которые используют ступенчатую очистку воды. Они включают в себя применение различных видов фильтров, таких как угольный, керамический, гранулированный и другие. Фильтры также могут использоваться для уменьшения уровня органических соединений, железа и марганца в воде. Различные фильтры удаляют различные виды примесей и загрязнений, что обеспечивает более полную очистку воды. [5]

Угольные фильтры используют для удаления органических веществ, запахов, а также хлорорганики. Они особенно полезны, когда очистка воды не поддается другой системе.

Керамический фильтр представляет собой устройство для очистки воды, состоящее из керамической колонны, в которой имеются многочисленные мелкие отверстия. Вода проходит через эти отверстия и задерживает частицы загрязнений, такие как песок, грязь, ржавчину, пыль и другие механические примеси. Керамический фильтр отличается тем, что засорение его поверхности происходит равномерно, что позволяет дольше использовать его без замены или промывки.

Гранулированный фильтр (иногда называемый гранулярным углем) – это устройство для очистки воды, состоящее из слоя гранулированного материала, как правило, это активированный уголь, расположенного внутри корпуса фильтра. Вода проходит через слой гранул, где механические примеси улавливаются гранулами угля и адсорбируются, а химические загрязнители нейтрализуются за счет химических свойств активированного угля. [6]

В настоящее время популярность набирает такой фильтрующий материал как органопоглотитель. Органопоглотители – это класс полимерных соединений, которые широко применяются в процессах очистки воды для удаления тяжелых металлов, органических соединений, масел и различных других загрязнений. Эти соединения представлены, как правило, полиамфолинами и содержат в своей структуре кислотные группы, которые могут образовывать стабильные комплексы с ионами металлов. Органопоглотители могут использоваться в сочетании с другими методами очистки воды, такими как коагуляция, флокуляция и мембранные технологии, улучшая качество очистки воды и предотвращая накопление осадков.

Выбор способа доочистки воды опирается на технологические особенности станции, а также на экономическую целесообразность внедрения данного метода. Наименьшие капитальные затраты по внедрению метода доочистки воды имеет установка фильтрации с угольной загрузкой. Активированный древесный уголь относится к недорогим фильтрующим материалам.

Основная цель данной работы заключалась в определении эффективности использования дополнительного угольного фильтра в период весеннего ухудшения показателей природных поверхностных вод. Для этого были решены следующие задачи:

- отбор проб природной воды из поверхностного источника;
- определение основных показателей качества природной воды;
- лабораторный подбор фильтрационного материала и проверка его эффективности;
- анализ полученных результатов.

Методическая часть работы заключалась в проведении пробной коагуляции с последующей фильтрацией на песчаном и угольном фильтрах. В качестве анализируемой среды выступала вода Куйбышевского водохранилища. Исходная природная вода была проанализирована по следующим показателям: перманганатная окисляемость, общий органический и неорганический углерод, снятие спектральных зависимостей в диапазоне длин волн 190–800 нм.

На сегодняшний день очистная станция работает по следующей схеме: вода после водозабора поступает на станцию, далее обрабатывается коагулянтом, флокулянтом и хлорной водой. Затем поступает в отстойник на 1–1,5 часа. Далее проходит через фильтр с загрузкой из кварцевого песка. Поэтому для того, чтобы проверить эффективность применения дополнительного угольного фильтра, необходимо воспроизвести весь процесс очистки воды и соблюсти дозу химических реагентов. В процессе исследования был смоделирован физико-химический процесс, который протекает в смесителях и отстойниках при добавлении реагентов.

В качестве коагулянта использовали полиоксихлорид алюминия (ПОХА) с дозировкой 30 мг/л (с массовой долей Al_2O_3 17,5% в товарном продукте). Температура воды составляла 5 °С, данная температура является рубежной для перехода на коагулянт сернокислый алюминий. Но при низких температурах стабильнее работает коагулянт ПОХА.

В качестве флокулянта использовался Floram AN 905 PWG с дозировкой 0,12 мг/л. Для дозирования флокулянта готовился раствор 0,2%. Данный флокулянт пригоден для очистки воды хозяйственно-питьевого назначения.

Для проведения пробного коагулирования использовались лабораторные стаканы объемом на 1 л. В стаканы наливали отобранную природную воду объемом 0,5 л. Стаканы помещались во флотатор модели 8800 фирмы Экрос. Перемешивание во флотаторе полностью имитировало движение воды в отстойниках. В первые же минуты был продозирован коагулянт, а через 5 минут дозировали флокулянт. Время коагулирования и флокулирования составило 1,5 часа.

После коагулирования осветленная вода отбиралась с верхней части и анализировалась по следующим показателям: перманганатная окисляемость, общий органический и неорганический углерод, снятие спектральных зависимостей в диапазоне длин волн 190–800 нм.

Далее осветленная вода направлялась на фильтрационный блок, с загрузкой из различных фильтрующих материалов. В качестве фильтрующих материалов отдельно были проверены: активированный древесный уголь БАУ, кокосовый уголь и органопоглотитель. После фильтрации у фильтрата были проверены следующие показатели: перманганатная окисляемость, общий органический и неорганический углерод, снятие спектральных зависимостей в диапазоне длин волн 190–800 нм.

Для определения перманганатной окисляемости использовался титриметрический метод. Для определения общего органического и неорганического углерода использовался прибор Elementar «vario TOC cube». В незагрязненных водах ТОС образуется в основном за счет гуминовых веществ и до растительных и животных частично разложившихся веществ (как правило, устойчивые к микробной деградациии). Лигнин, фульвокислоты и дубильные вещества являются наиболее распространенными соединениями; хотя и не имеют четкого химического состава, эти соединения могут рассматривать как сложные полифенолы с некоторыми признаками типично для углеводов. В неочищенных водах ТОС в основном обусловлен антропогенными факторами. Водные среды обязательно содержат также неорганический углерод (ТИС). (растворенный CO_2 , карбонат и бикарбонат), поэтому все методы должны различать неорганический углерод и CO_2 образующийся в результате окисления органических молекул в образце. [7]

Измерение ТОС может быть реализовано двумя методами. Первый метод заключается в определении ТОС путем вычитания измеренного общего неорганического углерода (ТИС) от измеренного общего углеродное число (ТС), которое представляет собой сумму органического углерода и неорганический углерод: $ТОС = ТС - ТИС$.

Для снятия спектральных зависимостей использовался прибор Shimadzu «UV-1800».

Результаты экспериментальных исследований представлены в виде таблицы и графических зависимостей. В таблице 1 представлены результаты лабораторных исследований воды после фильтрации.

Таблица 1

Результаты лабораторных исследований

Вода	ТКС, мг/л	ТС, мг/л	ТОС, мг/л	Пер. окисляемость, мг/л
исходная природная	22,7	13,5	9,2	7,76
осветленная (после коаг. и флок)	14,3	10,7	3,6	5,86
после фильтрации на кокосовом угле	7,1	5,9	1,2	2,66
после фильтрации на уголь др. ак. БАУ	6,2	5,4	0,8	2,22
после фильтрации на органопоглотителе LanXess Lewatit	5,3	2,4	2,9	1,27

Источник: Составлено автором на основании лабораторного анализа

По результатам анализов видно, что в процессе коагуляции и флокуляции происходит небольшое снижение перманганатной окисляемости, а также уменьшение концентрации общего органического углерода. Также на графиках это хорошо видно. (рисунок 1)

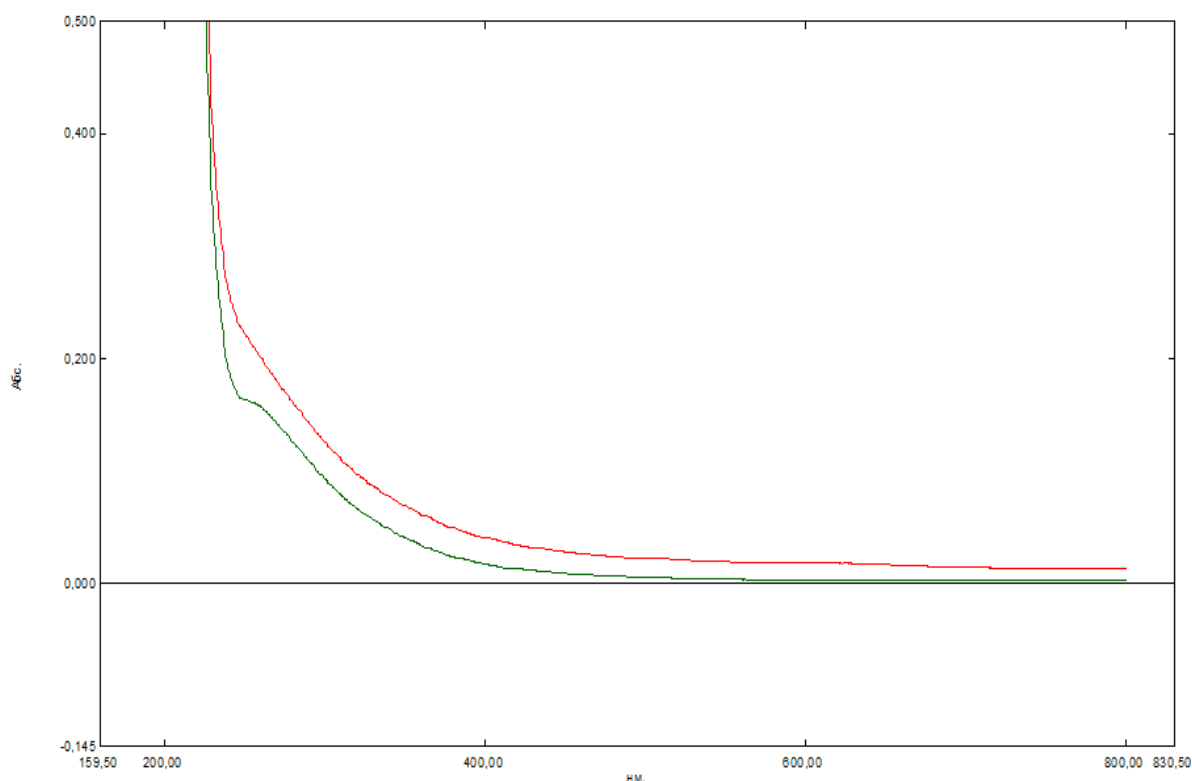


Рисунок 1. УФ спектры: 1–исходная природная вода, 2 – осветленная вода после коагулирования и флокулирования. Нумерация сверху вниз

Интерпретация спектров была интересна по трем точкам: содержание органических веществ (D254), цветность (D400), мутность (D550). По всем трем точкам видим снижение выбранных показателей.

При проверке эффективности фильтрующего материала в рамках снижения органических соединений наибольшей эффективностью обладает активированный древесный уголь БАУ, так

как происходит снижение содержания органического углерода более чем в 10 раз. Для подтверждения результатов были сняты спектральные зависимости всех исследуемых сред (рисунок 2)

По УФ–спектрам видно, что все исследуемые фильтрующие материалы хорошо снимают мутность, цветность, содержание органических соединений. Среди угольных материалов активированный древесный уголь БАУ эффективен чем кокосовый уголь. Применение органопоглощителей на станции очистки воды экономически нецелесообразно ввиду высокой стоимости. Поэтому наиболее простым решением с минимальными капитальными и материальными затратами будет частичная замена фильтрующего материала (чаще кварцевый песок) на древесный уголь, активированный БАУ.

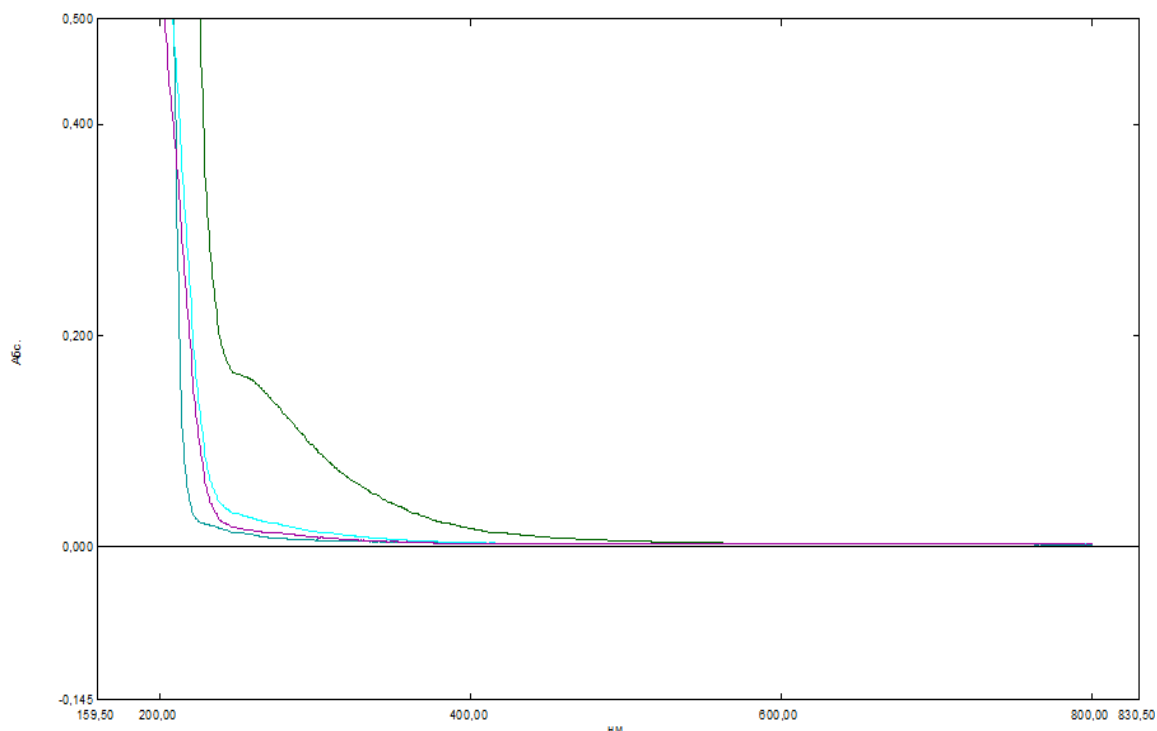


Рисунок 2 – УФ спектры: 1 – осветленная вода после коагулирования и флокулирования, 2 – осветленная вода после фильтрации на кокосовом угле; 3– осветленная вода после фильтрации на древесном угле БАУ; 4– осветленная вода после фильтрации на органопоглостителе LanXess Lewatit

На сегодняшний день в соответствии с международными и национальными стандартами нормы на концентрацию органических веществ устанавливаются ниже определенного порога. Всемирная организация здравоохранения устанавливает допустимую концентрацию органических веществ в воде питьевого качества на уровне, не превышающем 10 мкг/л, а Европейский союз – на уровне 100 мкг/л. Поэтому для соответствия данным нормам воду в паводковый период (период роста органических соединений) необходимо дополнительно очищать. В данной работе были проверены наиболее доступные фильтрационные материалы и было выявлено, что наибольшей эффективностью по снижению мутности, цветности, концентрации органических соединений обладает активированный древесный уголь БАУ. Поэтому рекомендуем реконструкцию системы очистки воды в паводковый период с помощью внедрения дополнительных угольных фильтров.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Паводочный сток на реках европейской территории России и его роль в формировании современного водного режима // М.Б. Киреева, Н.Л. Фролова, Е.П. Рец, Т.Е. Самсонов, Е.А. Телегина, М.А. Харламов, Н.Н. Езерова, О.М. Пахомова. // Водное хозяйство России № 4, 2018 г.
2. Описание изобретения к патенту RU 2 499 770 C2 // Фильтр для очистки воды на основе активированного угля и способ его регенерации // Автор(ы): Кармазинов Ф.В., Кинебас А. К., Трухин Ю. А., Мурашев С. В., Петров Е. Н.
3. Описание полезной модели к патенту RU 198 738 U1 // Установка для очистки воды // Автор(ы): Дудникова Ю.Н., Исмагилов З.Р., Хайруллин С.Р., Михайлова Е.С., Сальников А.В.
4. Шакиров А.А., Зарипова Р.С. Применение мембранных технологий в очистке воды / Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture. 2019. Т. 11. № 3–2. С.76–79.
5. Реактивация сорбента (гранулированного активированного угля) двухслойных скорых фильтров для оптимизации качества питьевого водоснабжения. // Портнова Т. М., Витковская Р. Ф., Дрегуло А. М., Кудрявцев А. В., Родионов В. З., Проценко О. В., Фуртатова А.С.
6. Анализ современных технологий водоподготовки на ТЭС // Е.Н. Бушуев, Н.А. Еремина, А.В. Жадан // Вестник ИГЭУ, выпуск 1, 2013г.
7. Canadian Water Quality Guidelines, Parameter-specific Background Information, Canadian Council of Research and Environment Ministers, 1996
8. Описание изобретения к патенту № RU 2 701 342 C1, // Способ обессоливания воды методом обратного осмоса и устройство для его осуществления. // Патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "7 Тех" // Автор(ы): Ильяшенко А. Н., Каграманов Г. Г., Лойко А. В. Заявка: 2018120002, 30.05.2018. Дата начала отсчета срока действия патента: 30.05.2018, дата регистрации: 27.09.2019.
9. Описание полезной модели к патенту № RU 190 581 U1, // Мобильная станция очистки воды. // Патентообладатель: Таламанов Алексей Валерьевич (RU), Заявка: 2018146819, 27.12.2018 Дата начала отсчета срока действия патента: 27.12.2018, дата регистрации: 04.07.2019
10. Описание полезной модели к патенту RU 94 968 U1 // Установка для очистки воды // Автор(ы): Сапов А.А.
11. Экологические проблемы городских водоёмов и пути их решения /А.Н. Бабич, Е.В. Шаповалова // Материалы национальной научно-практической конференции. – Омск, 2016

**DRINKING WATER TREATMENT PLANTS DURING THE SPRING DETERIORATION
OF NATURAL SURFACE WATERS****Vlasova A.Y., Khamatova I.R., Kuznetsov M.G.**

During the flood period the characteristics of water in surface water sources change dramatically. Such indicators as permanganate acidity, colour, turbidity, content of organic compounds and total iron increase. Untimely response to the growth of these indicators leads to deterioration of organoleptic and bacteriological characteristics of water. Therefore, additional water treatment units are required to maintain treatment efficiency. The simplest and most economical solution is to install additional filters. In this work different filter media were tested which could be introduced in the treatment plant. Efficiency was evaluated in terms of: total organic and inorganic carbon content, permanganate oxidation, and UV sprays in the wavelength range of 190–800 nm.

Keywords: treatment plant, filtration, organic compounds, carbon filters organotoxicant.

Сведения об авторах:

Власова Алена Юрьевна

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

E-mail: vlasovaay@mail.ru

Хаматова Ильнара Рабисовна

Студент магистратуры,

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

E-mail: inrgallyamova0@gmail.com

Кузнецов Максим Геннадьевич

Кандидат технических наук, доцент,

ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет;

ФГБОУ ВО Казанский государственный аграрный университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ КОБАЛЬТ(II) – ИЗОНИАЗИД

Гасанова Х.М., Магомедзагирова П.Д.

В сообщении приводятся данные по исследованию координационных соединений переходного металла кобальта(II) с биологически активным лигандом – изониазидом. Комплекс получен в растворе, а также выделен в твердом виде. Факт образования комплекса установлен спектрофотометрическим методом. Опытным путем получено, что в спектрах поглощения, снятых после смешивания растворов соли кобальта(II) и изониазида появляются характерные полосы поглощения при $\lambda_{max} = 510$ нм. В ходе исследований установлен состав комплекса, соответствующий соотношению металл:лиганд – 1:2. В работе представлена предполагаемая структура комплексного соединения кобальта(II) с изониазидом.

Ключевые слова: биолиганд, комплекс, спектральные методы, оптическая плотность, строение комплекса.

Исследования комплексных соединений переходных металлов в последние десятилетия проводятся довольно интенсивно [1–3,8,9]. Это связано с тем, что данные соединения получили широкое применение в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, медицины.

Несмотря на то, что комплексообразование кобальта(II) с биологически активными лигандами исследуется на протяжении десятилетий, ряд аспектов по составу и структуре координационных соединений остается до конца невыясненным. Это объясняется, в первую очередь, сложностью рассматриваемых систем, поскольку процессы протекают в многокомпонентных системах, часто с участием молекул – полимеров, имеющих в своем составе большое количество функциональных групп. Моделирование физиологических процессов является одним из способов решения данной задачи.

Применение спектральных методов исследования делает возможным установить или конкретизировать состав и строение комплексов образующихся в растворе. Получить химически значимую информацию из спектральных данных является непростой и чаще невыполнимой задачей [4,10]. Поэтому расширение использования спектроскопических методов исследования комплексных соединений требует усовершенствования способов обработки спектров с помощью современной вычислительной техники.

Гидразиды кислот представляют собой биологически активные вещества и в настоящее время нашли применение в фармакологии. Несмотря на то, что получено немало сведений о комплексных соединениях гидразидов некоторых кислот в твердом состоянии, процессы комплексообразования гидразидов кислот с переходными металлами в растворах недостаточно изучены, из-за их малой растворимости. Поэтому исследование комплексообразования гидразида изоникотиновой кислоты с переходными металлами является одной из актуальных задач современной химии.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию комплексообразования кобальта(II) с изониазидом в водных растворах и твердом состоянии методами электронной спектроскопии, а также разработка теоретических и экспериментальных подходов для изучения комплексообразования кобальта(II) с органическими соединениями, в частности с изониазидом.

Известно, что координационные полимеры на основе изоникотиновой кислоты, характеризуются разнообразием свойств: каталитических, люминесцентных, магнитных, а также могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных оксидов металлов и нанокомпозитов при их термическом разложении. Изоникотиновая кислота (4-пиридинкарбоновая кислота) C_4H_4NCOOH (Hnic), как дитопный лиганд (функциональные группы $COOH$ и N-пиридинового кольца), не может одновременно образовывать связи с одним металлом-ионом и поэтому склонна к образованию полимеров [5–7]. Кроме того, соединения, содержащие по крайней мере две группы изоникотиновой кислоты, способны полимеризоваться посредством межмолекулярного взаимодействия с образованием водородной связи в твердом состоянии. В известных полимерных координационных соединениях металлов координация осуществляется либо через кислород изоникотинат-иона (Inic), образующегося в результате имино-аминной таутомерии, либо через азот пиридинового кольца [4,5].

Изучение комплексообразования в растворах исследуемых систем проводили методом электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения регистрировались при помощи спектрофотометра Specord 210 Plus в области 380–690 нм.

На первом этапе исследований были сняты спектры поглощения оптической плотности от длины волны для исходного 0,2 М раствора хлорида кобальта (II). Данная концентрация подобрана опытным путем после измерения оптических плотностей 0,01; 0,1; 0,2; и 0,3 М растворов хлорида кобальта(II). Данные изменения оптической плотности для 0,2 М раствора $CoCl_2$ от длины волны представлены на рис. 1. Влияние концентрации реагентов на процесс комплексообразования изучали смешиванием растворов изониазида и хлорида кобальта(II) в соотношении M:L = 1:2. Комплексы кобальта (II) с изониазидом были получены при комнатной температуре (рис. 1).

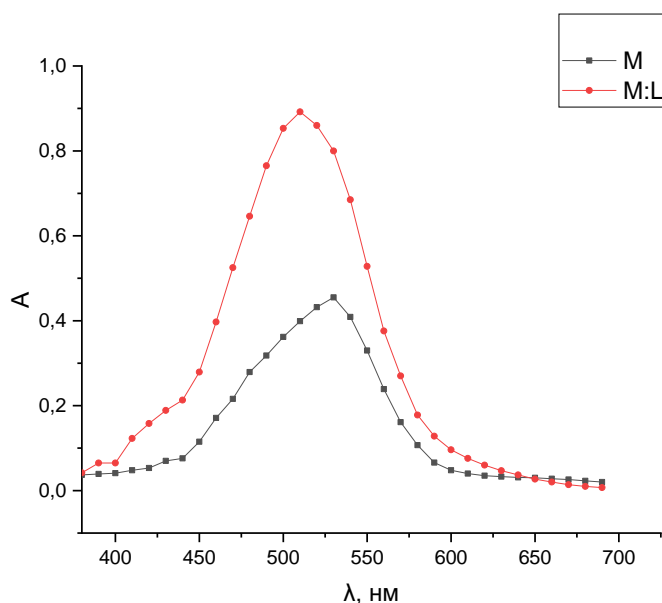


Рисунок 1. Смещение максимума оптической плотности для системы изониазид–кобальт(II) (M:L) по сравнению со значениями оптических плотностей раствора хлорида кобальта(II) (M)

Данные рис. 1 показывают, что получены изменения в интенсивности оптических плотностей исследуемых систем по сравнению со значениями оптических плотностей исходного раствора хлорида кобальта(II) $CoCl_2$. При смешивании растворов в отношении $[M]:[L] = 1:2$ наблюдается гипсохромный эффект и максимум оптической плотности приходится на длину волны $\lambda = 510$ нм. Наглядно смещение максимумов оптической плотности показано на рис.1.

Экспериментальные результаты показывают, что в спектрах поглощения, полученных после смешивания растворов соли кобальта(II) и изониазида появляются характерные полосы

поглощения при $\lambda_{\max} = 510$ нм. Появление этих полос поглощения является свидетельством образования комплексных соединений кобальта(II) с изониазидом.

Изучение комплексообразования проводили при различных значениях кислотности среды. Кислотность исследуемой системы контролировали с помощью иономер–мультитеста ИПЛ–111. Исследование зависимости комплексообразования от кислотности среды, показало, что образование комплекса происходит в широком интервале значений pH. При разработке методик определения ионов кобальта (II) с использованием изониозида отпадает необходимость доведения значений кислотности среды на pH–метре, при этом возрастает экспрессность методик. Дальнейшие исследования проводили при значении pH 6.

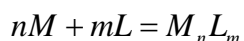
Колебательные спектры молекул чувствительны не только к изменению состава и структуры молекул, но и к изменению различных физических и химических факторов, таких как агрегатное состояние вещества, температура, природа растворителя, концентрации исследуемого вещества в растворе, различные взаимодействия между молекулами вещества, что позволяет использовать электронные спектры широко для исследования, качественного и количественного анализа разнообразных веществ. Интенсивность полосы поглощения молекулы определяется вероятностью соответствующего электронного (или колебательного) перехода.

Для определения состава комплексного соединения кобальта (II) с изониозином в работе использован метод изоляричных серий (непрерывных изменений, метод Остромысленского — Жоба) — способ определения состава соединения в растворе без выделения в кристаллическом виде, другими словами, способ нахождения стехиометрических коэффициентов при взаимодействии двух или более веществ в растворе.

При проведении эксперимента смешивали 0,2 М растворы хлорида кобальта(II) и лиганда в различных соотношениях, при условии, что сумма общих концентраций компонентов, присутствующих в растворе, остается постоянной: $V_M + V_L = V = \text{const}$. Измерение величин оптической плотности растворов комплексов проводили при значении pH 6 и длине волны 510 нм, которая соответствует максимальному поглощению.

В зависимости от состава экстремальное значение измеряемого свойства наблюдается при соотношениях концентраций компонентов, соответствующих стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции.

Принцип метода непрерывных изменений заключается в следующем. Пусть ион металла M и лиганд L образует комплексное соединение M_nL_m по следующей схеме (заряды ионов не указаны):



При определении состава проводят измерения определенного физического параметра линейно зависящего от концентрации комплекса $[M_nL_m]$ (в нашем случае оптической плотности) для серии растворов, в которых сумма концентраций иона металла (C_M) и лиганда (C_L) постоянна, а их отношение непрерывно меняется.

Для определения состава бинарных координационных соединений кобальта(II) готовили растворы данных компонентов одинаковой молярной концентрации ($C_M = 0,2$ М) и смешивали их в антибатных соотношениях (от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_M + V_R = V = \text{const}$). При этом суммарное число молей обоих компонентов в смеси всегда остается постоянным.

Измерение оптической плотности растворов комплексов проводили относительно дистиллированной воды при длине волны $\lambda = 510$ нм, соответствующей максимальному поглощению. Зависимость оптической плотности от состава изоляричного раствора для системы: кобальт(II) – изониозид представлена на рис.2.

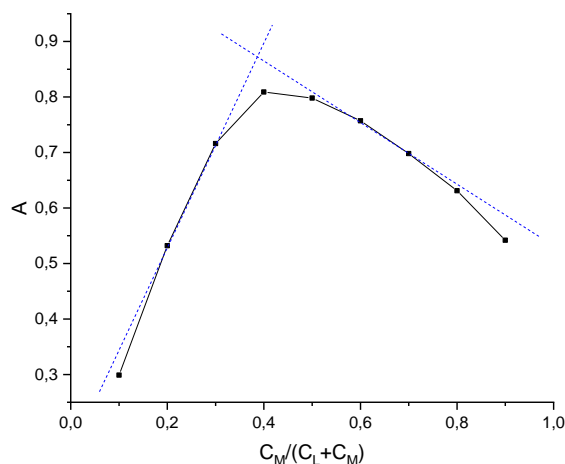


Рисунок 2. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора для системы хлорид кобальта (II) – изониазид в соотношении $M:L = 1:2$ при $pH = 6$, $C_M = 0,2 M$, $C_L = 0,2 M$

Данные рис.2 показывают, что максимальное значение оптической плотности наблюдается для координационного соединения кобальта (II) с изониазидом при соотношении $[M]:[L]=1:2$.

На основании данных полученной графической зависимости (рис.3) нами определена условная величина коэффициента молярного поглощения ϵ :

$$\epsilon = \frac{A_{\max}}{C \cdot l} = \frac{0,821}{0,07 \cdot 1} = 11,7286 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)}$$

Константа нестойкости комплекса определена по следующей формуле:

$$K_{\text{нест}} = \frac{4\alpha^3 \cdot C^2}{1-\alpha} \quad (M:L = 1:2),$$

где C – концентрация металла в растворе, соответствующая максимальной оптической плотности при найденном соотношении $M:L$; α – степень диссоциации, которая определяется из выражения:

$$\alpha = \frac{A_{\text{пр}} - A_{\max}}{A_{\text{пр}}} = \frac{0,862 - 0,821}{0,862} = 0,0476$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{4 \cdot (0,0476)^3 \cdot 0,07^2}{1 - 0,0476} = 2,22 \cdot 10^{-6}, \text{ следовательно}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}} = 4,5 \cdot 10^5.$$

Числовое значение $K_{\text{уст}}$, полученное расчетным путем на основании экспериментальных данных, указывает на стабильность полученного комплексного соединения.

С целью подтверждения результатов эксперимента нами было проведено определение состава комплекса методом переменных концентраций (молярных отношений).

Сущность метода заключается в установлении зависимости оптической плотности раствора от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот.

По данному методу в работе были измерены оптические плотности при постоянной концентрации ионов кобальта(II) и возрастающих концентрациях лиганда (изониазид). Зависимость A от C_L/C_M при постоянной концентрации C_M (кривая насыщения) изображена на рис. 4.

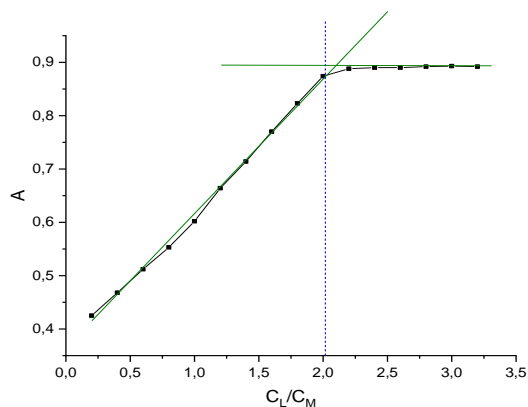


Рисунок 3. Кривая насыщения для системы: кобальт (II) – изониазид;
 $C_M = 0,2 \text{ M}$, $C_L = 0,2 \text{ M}$; $\lambda = 510 \text{ nm}$

По методу молярных отношений точка излома на кривой насыщения $A = f(C)$ определяет прочность образующегося комплекса. Резкий излом на кривой насыщения наблюдается при молярном соотношении растворов $C_M:C_L = 1:2$, что подтверждает данные, полученные методом изомолярной серии. Основываясь на результатах проведенных исследований можно предположить, что синтезированный комплекс имеет следующее строение

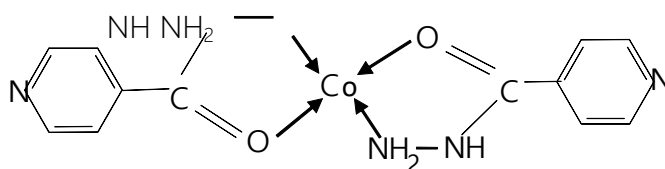


Рисунок 4. Синтезированный комплекс

Результаты проведенных нами исследований позволяют расширить области и способы применения гидразидов кислот в фармакологии, включая транспорт определенных ионов в организме человека, и представляют интерес для целей селективного связывания ряда ионов в промышленных растворах. Выявленные закономерности и некоторые особенности протекания процессов комплексообразования биологически важных металлов в воде представляют прогностическую ценность для более широкого круга объектов. Полученные сведения о лигандном обмене в системах кобальт(II) – гидразид карбоновой кислоты представляются полезными при изучении биологической активности данных соединений.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Апеньшева Т.Е. Синтез и исследование комплексных соединений меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с производными дигидробензоказина // Журнал общей химии. 2006. Т.76. №4. С. 675–679.
2. Афанасьев Б.Н., Положенцева Ю.А., Тимонов А.М. Изучение адсорбции на углеродных материалах комплекса никеля (II) с лигандом N,N'-этилен-бис (3-метоксисалицилиденимином) // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 10. С. 2944–2951.
3. Афанасьева Г.В. Комплексообразование и лигандный обмен в водных и водно-этанольных растворах меди(II) и никеля(II) с гидразидами некоторых ароматических кислот / Г.В. Афанасьева, Т.И. Бычкова, В.Г. Штырлин, А.Р. Шакирова, Р.Р. Гарипов, Ю.И. Звякина, А.В. Захаров // ЖОХ. – 2006. – Т.76, вып. 3. – С.365 – 374.

4. Бабуев М.А., Амиров А.М. Определение кобальта, никеля и железа полистирол–азохромotropовой кислотой в анализе природных вод // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследование, инновации и технологии: Материалы IV межд. конф. 20–22 апреля 2010. Астрахань, 2010. С. 27–29.
5. Кисилев Ю.М. Химия координационных соединений: Химия, 2008.728с.
6. Ромашкина, Е.П. и др. Комплексные соединения ряда р-,d- и f- металлов с 2,4,6–трис–(N,N–диметиламинометил)фенолом (HL). Кристаллическая и молекулярная структура $\text{H}_4\text{L}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_4\text{LCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. // Ромашкина, Е.П., Илюхин, А.Б., Страшнова, С.Б. и др. // Журнал неорганической химии, 2011, Том 56, №3, с.392–398.
7. Синтез, кристаллическая структура и люминисцентные свойства координационных полимеров на основе изоникотинатов кадмия / М.С. Завахина [и др] // Коорд. химия. – 2013. – №10.– С.211–217.
8. 21–ая Чугаевская конференция по координационной химии, Киев, 10–13 июня, 2003. Тезисы докладов. Киев: Киевский университет 2003,– С.356.
9. Шакирова А.Р. Комплексообразование никеля (II) и меди (II) с гидразидами бензойной, пара–метоксibenзойной и изоникотиновой кислот в водно–этанольных растворах / А.Р. Шакирова, Т.И. Бычкова, Г.В. Афанасьева, В.Г. Штырлин, А.В. Захаров // XXI Межд. Чугаевск. конференция по координационной химии. – Тез.докл. – Киев, 2003 – С. 415.
10. Payehghadr, M. Jhermolysis preparation of Cadmium(II) oxide nanoparticles from a new three–dimensional cadmium(II) supramolecular compound / M. Payehghadr, A. Mozsali // Журн.структур.химии. – 2010. – Т.51. – N1. – С.186 –191.

STUDY OF COMPLEX FORMATION PROCESSES IN THE COBALT (II) – ISONIAZID SYSTEM

Gasanova K.M, Magomedzagirova P.J.

The report provides data on the study of cobalt(II) transition metal coordination compounds with biologically active ligand – isoniazid. The complex is obtained in solution and also isolated in solid form. The fact of complex formation was established by spectrophotometric method. It was experimentally obtained that in absorption spectra taken after mixing solutions of cobalt (II) salt and isoniazid, characteristic absorption bands appear at $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$. In the course of studies, the composition of the complex corresponding to the ratio metal: ligand – 1:2 was established. This paper presents the proposed structure of the complex compound of cobalt (II) with isoniazid.

Keywords: bioligand, complex, spectral methods, optical density, complex structure.

Сведения об авторах:

Гасанова Хадиджат Магомедовна,

К.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической экологии,
Дагестанский государственный университет

E-mail: hmgas@mail.ru.

Магомедзагирова Патимат Джамалудиновна,

Магистрант кафедры неорганической химии и химической экологии,
Дагестанский государственный университет

E-mail: pat.mzagirova@mail.ru.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ЧАСТЯХ *SCUTELLARIA BAICALENSIS* И *SCUTELLARIA GALERICULATA*

Уранова В. В., Близняк О. В.

*Потребность поступления в организм витаминов и витаминоподобных соединений чрезвычайно важна на сегодняшний день для каждого человека, так как их недостаток приводит к гиповитаминозам и авитаминозам. Поэтому представленное исследование направлено на проведение сравнительного анализа содержания аскорбиновой кислоты в различных морфологических частях *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata* с целью определения ее максимального накопления. Полученные данные указывают на то, что максимальное содержание витамина С характерно для надземной части шлемника обыкновенного четвертого года сбора относительно остальных изучаемых объектов.*

Ключевые слова: витамин, аскорбиновая кислота, *Scutellaria baicalensis*, *Scutellaria galericulata*, морфологическая часть.

Введение. В эпоху XXI века проблема выявления первичных проявлений авитаминоза у городского населения имеет значимую роль [1]. Неправильное питание, хронический стресс, высокое содержание углеводов в продуктах и малоподвижный образ жизни являются основными патогенными факторами развития множества патологических состояний [2–3]. Для борьбы с несовершенством рациона питания врачи и нутрициологи советуют ежедневно употреблять либо продукты, содержащие в своём составе комплексы витаминов и макроэлементов, либо получать необходимые запасы из биологически активных добавок к пище [4–5]. Жирорастворимые витамины являются функциональной основой организма, участвующей в регулировании работы генетического аппарата клеток. Водорастворимые витаминные комплексы обеспечивают большинство биохимических процессов, благодаря своей коферментной активности, выступая в роли биокатализаторов. Важно отметить, что нарушение баланса водорастворимых витаминов наиболее частая проблема, с которой сталкиваются практикующие врачи [6]. Дело в том, что водорастворимые витамины не накапливаются в организме, а под влиянием процесса фосфорилирования приобретают коферментную форму и метаболизируются. Именно поэтому процесс поиска и обнаружения продуктов питания или же лекарственных трав, способных восполнить необходимые дефициты, является актуальным направлением науки. Одним из таких витаминов является аскорбиновая кислота (витамин С), нехватка которого влияет на антиоксидантный и прооксидантный каскад метаболических процессов [7].

Активной формой аскорбиновой кислоты является L-аскорбиновая кислота, которая применяется в медицинской практике в ходе выявления гиповитаминоза. Аскорбиновая кислота также имеет редокс-пару, которая как и основная форма обладает витаминной активностью. Процесс получения дегидроаскорбата из L-аскорбата является обратимым и протекает под действием двух катализаторов: аскорбатоксидазы и дегидроаскорбатредуктазы (рис.1.) [8].

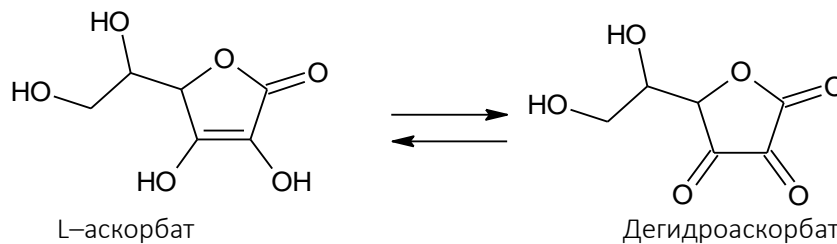


Рисунок 1. Редокс-пара аскорбиновой кислоты с дегидроаскорбиновой кислотой

Витамин С занимает лидирующую позицию среди компонентов, обладающих антиоксидантной активностью, которая реализуется через процесс передачи электронов в аскорбат–глутатионовом цикле [9]. Каскад биохимических процессов локализуется в клетке, которая подвержена потере электронов в электронтранспортных и фотосинтетических путях, что приводит к возникновению свободных радикалов. L-аскорбат способен снижать количество свободных радикалов посредством отдачи двух атомов водорода, участвующих в процессах детоксикации. Антиоксидантное свойство витамина С оказывает существенное влияние на синтез активных форм фолиевой кислоты, предотвращение процессов окисления гемоглобина и детоксикацию чужеродных веществ. L-аскорбат способствует наиболее активному всасыванию из кишечника и связыванию железа с транспортными белками, а также участвует в дыхательной цепи митохондрий, выполняя функцию донора электронов [10]. Говоря об участии аскорбиновой кислоты в биохимических процессах организма, нельзя не отметить существенное влияние L-аскорбата на реакции гидроксирования. Одними из наиболее важных для организма являются следующие процессы: гидроксирование «незрелого» коллагена; триптофана в 5-гидрокситриптофан; при биосинтезе гормонов надпочечников; р-гидроксифинилирувата в гомогентизиновую кислоту; β-бутиробетаина. Кроме этого, аскорбиновая кислота предотвращает нитрозаминовый канцерогенез [1–5].

Основным источником получения витаминов является пища, но в некоторых случаях по медицинским показаниям пациенту запрещено употреблять в своём рационе некоторые продукты. При данных обстоятельствах для восполнения дефицита витаминов и макронутриентов используются биологические добавки к пище. Они содержат в себе суточное количество необходимых витаминов, приём которых должен строго регулировать врач. В подобных ситуациях, когда пациент не может получать требуемые витамины из пищи, большую популярность имеют травяные сборы или чай. Не оказывая резкого эффекта, но имея в составе необходимое количество поливитаминных комплексов, они активно используются пациентами. Неоспоримым плюсом использования поливитаминных настоев является мягкий терапевтический эффект, продолжительность действия, отсутствие токсического эффекта, минимальные побочные реакции, доступность использования и дешевизна. Именно поэтому учеными предложена возможность исследования растений в качестве источника витаминов [6–7, 10].

Данные литературных источников позволили определить, что растения рода шлемник (*Scutellaria*) являются высокоперспективными для изучения, поскольку имеют в своем составе широкий спектр биологически активных веществ [11–14]. Для изучения было выбрано растительное сырье шлемника байкальского (*Scutellaria baicalensis*) и шлемника обыкновенного (*Scutellaria galericulata*) в виде травы и корней [15–16].

Известно, что накопление витаминов в растениях происходит неравномерно, а в зависимости от морфологической части. Наблюдается тенденция к кумуляции витаминов и витаминopodobных соединений в надземных частях растений [17]. Поэтому актуальным остается вопрос о выявлении морфологической части с максимальным содержанием того или иного активного компонента.

Цель исследования. Провести сравнительный анализ содержания аскорбиновой кислоты в различных морфологических частях шлемника байкальского (*Scutellaria baicalensis*) и шлемника обыкновенного (*Scutellaria galericulata*).

Материалы и методы исследования. В качестве изучаемого материала использовали растительное сырье в виде травы и корней шлемника байкальского и шлемника обыкновенного. Сырье было получено культивированием растений на территории Астраханской области путем посева семян в заранее подготовленный грунт. *Scutellaria baicalensis* и *Scutellaria galericulata* представляют собой многолетние растения, поэтому имело место провести сравнительный анализ содержания аскорбиновой кислоты в различных морфологических частях в зависимости от года произрастания с целью выявления времени ее максимального накопления. В эксперименте анализу подвергали заготовки с 2019 по 2022 гг., которые были собраны в сентябре каждого года из указанного интервала. Заготовку, сбор и хранение материала проводили согласно требованиям Государственной фармакопеи последней редакции. Определение содержания аскорбиновой кислоты (%) проводили методом титриметрии согласно фармакопейной статье 2.5.0106.18 Шиповника плоды [18]. Испытания выполняли в пяти повторениях, результаты которых представили в виде $\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$, где последнее представляет собой доверительный интервал среднего. Различия между содержанием аскорбиновой кислоты в группах оценивали с помощью непараметрического метода – U-критерия Манна–Уитни, учитывая статистически значимые значения при $p < 0,05$. Обработку полученных данных проводили с использованием пакета «Statistica 10».

Результаты исследования и их обсуждение. Содержание аскорбиновой кислоты определяли путем экстракции с последующим титрованием, которое основано на взаимодействии анализируемого вещества с 2,6-дихлорфенолиндофенолятом натрия, выступающего не только в качестве участника окислительно–восстановительной реакции и рабочего раствора, но и как индикатор, применяемый для фиксации конечной точки титрования (рис. 2).

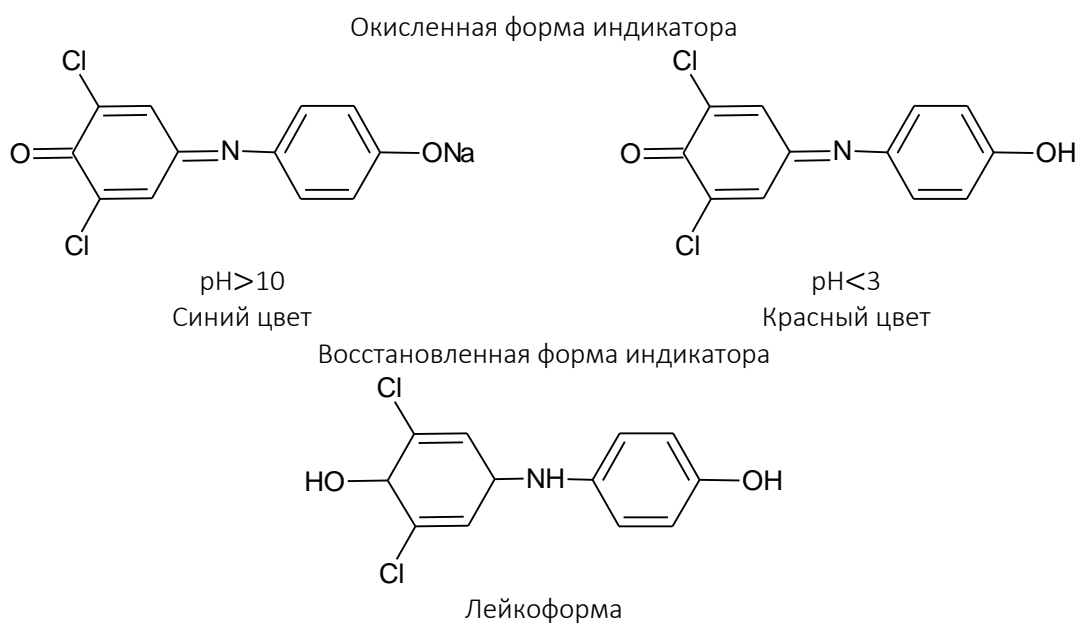


Рисунок 2. Изменение окраски индикатора

В ходе титриметрии в анализируемом растворе присутствует аскорбиновая кислота, которая при добавлении 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия переходит в восстановленную форму, поэтому титрант, реакционная среда, имеющая глубокий синий цвет, обесцвечивается за счет образования лейкоформы индикатора. В момент, когда имеющееся количество аскорбиновой кислоты в анализе окислилось до дегидроаскорбиновой кислоты, происходит изменение окраски на розовую, которая присуща окисленной форме титранта–индикатора при pH < 3 (рис. 3).

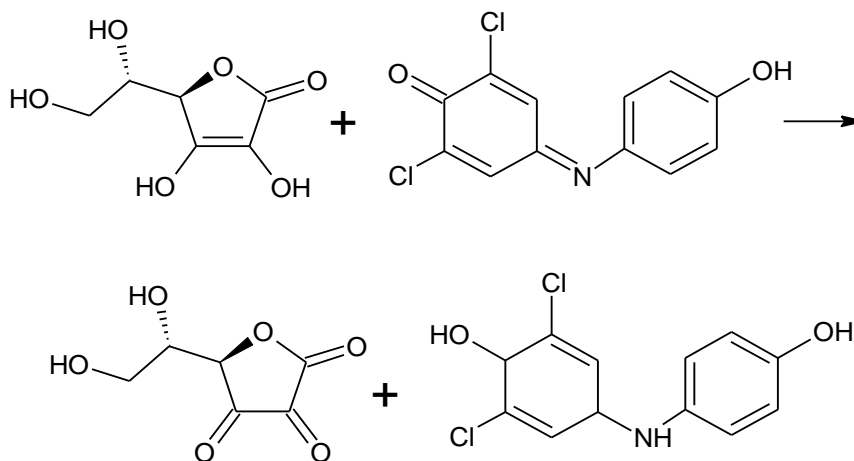


Рисунок 3. Взаимодействие аскорбиновой кислоты с 2,6–дихлорфенолиндофенолятом натрия в ходе количественного определения

Таблица 1

Содержание аскорбиновой кислоты в растительном сырье шлемника байкальского (*Scutellaria baicalensis*) и шлемника обыкновенного (*Scutellaria galericulata*)

Растение	Часть	Содержание аскорбиновой кислоты ($\bar{x} \pm \Delta\bar{x}$), %			
		2019 (1–й год сбора)	2020 (2–й год сбора)	2021 (3–й год сбора)	2022 (4–й год сбора)
<i>Scutellaria baicalensis</i>	Надземная часть	0,5±0,03 [☉]	0,8±0,05 * Δ [☉]	1,1±0,07 *• Δ [☉]	1,7±0,10 *•** Δ [☉]
	Подземная часть	0,6±0,05	0,6±0,04	0,7±0,04	0,9±0,06 *•*** [☉]
<i>Scutellaria galericulata</i>	Надземная часть	1,1±0,09 ^Δ	1,9±0,13 * Δ	2,3±0,10 *• Δ	2,8±0,17 *•*** Δ
	Подземная часть	0,5±0,02	0,5±0,03	0,6±0,05	0,7±0,06 *•

Примечание: * – достоверность различий содержания аскорбиновой кислоты относительно 2019 года сбора * – при $p < 0,05$. • – достоверность различий содержания аскорбиновой кислоты относительно 2020 года сбора • – при $p < 0,05$. ** – достоверность различий содержания аскорбиновой кислоты относительно 2021 года сбора ** – при $p < 0,05$. Δ – достоверность различий между содержанием аскорбиновой кислоты в надземной относительно подземной части Δ – при $p < 0,05$. ☉ – достоверность различий между содержанием аскорбиновой кислоты в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* относительно *Scutellaria galericulata* ☉ – при $p < 0,05$.

Основываясь на данных выполненного эксперимента, определили, что концентрация аскорбиновой кислоты статистически значимо увеличивается с каждым последующим годом для надземных частей растений рода *Scutellaria* (табл. 1). Относительно первого года сбора в изучаемом сырье *Scutellaria baicalensis* произошло увеличение содержания витамина С в 1,6 раза ($p < 0,05$) для второго года сбора, 2,2 раза ($p < 0,05$) на третий год жизни растения, 3,4 раза ($p < 0,05$) для четырехлетнего растения. Вместе с тем в траве *Scutellaria galericulata* рост количества аскорбиновой кислоты последующих лет сравнительно с 2019 годом произошел в 1,7 раза ($p < 0,05$), 2,1 раза ($p < 0,05$) и 2,6 раза ($p < 0,05$) соответственно. Анализ содержания дексозы последующих лет сбора показал повышение относительно второго года для надземной части шлемника байкальского в 1,4 раза ($p < 0,05$) и 2,1 раза ($p < 0,05$), а шлемника обыкновенного в 1,2 раза ($p < 0,05$) и 1,5 раза ($p < 0,05$). В ходе исследования определено увеличение концентрации аскорбиновой кислоты травы третьего года сбора относительно четвертого в 1,6 раза ($p < 0,05$) для *Scutellaria baicalensis* и 1,2 раза ($p < 0,05$) для *Scutellaria galericulata*.

Статистически значимое накопление витамина С в подземных частях изучаемых растений определили только на четвертый год сбора относительно 2019 и 2020 годов для шлемника байкальского в 1,5 раза ($p < 0,05$) и 1,4 раза ($p < 0,05$) для шлемника обыкновенного, а сравнительно 2021 года рост характерен только для *Scutellaria baicalensis* на 28,6% ($p < 0,05$).

Установили достоверные различия в увеличении содержания аскорбиновой кислоты надземной относительно подземной части для шлемника байкальского на второй и последующие годы сбора в 1,3 раза ($p < 0,05$), 1,6 раза ($p < 0,05$) и 1,9 раза ($p < 0,05$) соответственно, тогда, как для *Scutellaria galericulata* рост наблюдается уже с первого года жизни растения в 2,2 раза ($p < 0,05$) (2019 г.), 3,8 раза ($p < 0,05$) (2020 г.), 3,8 раза ($p < 0,05$) (2021 г.) и 4,0 раза ($p < 0,05$) (2022 г.).

Согласно результатам проведенных испытаний установили, что максимальное количество аскорбиновой кислоты характерно в большей степени для травы шлемника обыкновенного. Достоверность минимального содержания витамина С в растительном сырье *Scutellaria baicalensis* относительно *Scutellaria galericulata* сохраняется для надземной части на протяжении всего времени сбора изучаемого материала в 2,2 раза ($p < 0,05$), 2,4 раза ($p < 0,05$), 2,1 раза ($p < 0,05$) и 1,7 раза ($p < 0,05$). Касаемо корней растений рода шлемник определили достоверно большую концентрацию аскорбиновой кислоты шлемника байкальского относительно шлемника обыкновенного на четвертый год сбора в 1,3 раза ($p < 0,05$).

Закключение. Аскорбиновая кислота не является пластическим материалом или источником энергии для человека, но при этом она участвует в большинстве биохимических процессов как биокатализатор. Широкий профиль её биохимической активности, а в частности антиоксидантной, символизирует о необходимости поиска альтернативного получения и применения данного витамина. Лекарственное растительное сырьё наряду с продуктами питания может выступить в качестве источника с высоким содержанием поливитаминной активности, подлежащей дальнейшему экспериментальному изучению.

Исследование было направлено на проведение сравнительного анализа содержания аскорбиновой кислоты в различных морфологических частях шлемника байкальского и шлемника обыкновенного. Экспериментально полученные результаты по установлению количественного содержания аскорбиновой кислоты характеризуют надземные части растений рода шлемник как богатый источник данного вещества, проявляющего витаминную активность. В ходе исследования установлено, что концентрация аскорбиновой кислоты статистически значимо увеличивается с каждым последующим годом для надземных частей растений рода *Scutellaria*. Накопление витамина С в подземных частях изучаемых растений определено только на четвертый год сбора относительно 2019 и 2020 годов для шлемника байкальского и шлемника обыкновенного. Показаны достоверные различия в увеличении содержания аскорбиновой кислоты надземной относительно подземной части для шлемника байкальского на второй год сбора и последующие годы; для *Scutellaria galericulata* рост наблюдается уже с первого года жизни растения. Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о максимальном количестве аскорбиновой кислоты в траве шлемника обыкновенного. Отмечается, что корни растения шлемника байкальского характеризуются большим содержанием аскорбиновой кислоты по сравнению с той же морфологической частью шлемника обыкновенного на четвертый год сбора.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Тяпкина, Д. Ю. Идентификация и анализ вариабельности генов–гомологов биосинтеза L–аскорбиновой кислоты VTC2 у видов томата (*Solanum* секция *Lyco–persicon*) / Д. Ю. Тяпкина, Е. З. Кочиева, М. А. Слугина // Доклады Академии наук. 2018. Т. 483, № 6. с. 680–684. – DOI 10.31857/S086956520003457–5.
2. Трава будры плющевидной: определение аскорбиновой кислоты / Е. А. Василенко, Т. Д. Мезенова, О. И. Попова, А. Б. Дмитриев // Фармация. 2013. № 1. с. 16–19.
3. Тохсырова, З. М. Исследование фенольных соединений листьев и побегов розмарина лекарственного (*Rosmarinus officinalis* L.), интродуцированного в ботаническом саду Пятигорского медико–фармацевтического института / З. М. Тохсырова, И. В. Попов, О. И. Попова // Химия растительного сырья. 2018. № 3. с. 199–207. – DOI 10.14258/jcprm.2018033733.

4. Состав и антиоксидантная активность экстракта корней ели обыкновенной / Д. К. Гуляев, В. Д. Белоногова, Д. О. Боков, В. В. Бессонов // Химия растительного сырья. 2020. № 4. с. 195–202. – DOI 10.14258/jcprp.2020047676.
5. Магомедова, М. А. Биологическая роль аскорбиновой кислоты / М. А. Магомедова, З. А. Капанова, М. С. Арбуханова // The Scientific Method. 2018. Т. 1, № 19. с. 3–6.
6. Мизерницкий, Ю. Л. Эффективность биологически активных микроэлементов в комплексе восстановительного лечения рецидивирующих и хронических заболеваний органов дыхания / Ю. Л. Мизерницкий, И. М. Мельникова, Н. Л. Доровская // Consilium Medicum. 2008. Т. 10, № 3. с. 126–130.
7. Аверьянова, Е. В. Перспективы и направления использования ягодных шротов / Е. В. Аверьянова, М. Н. Школьников, Е. Д. Рожнов // Индустрия питания. 2019. Т. 4, № 2. с. 20–27.
8. Исследование биохимии окисления аскорбиновой кислоты в присутствии энтеросорбентов / А. А. Лапин, В. И. Кодолов, Р. В. Мустакимов [и др.] // Вестник медицинского института "РЕАВИЗ": реабилитация, врач и здоровье. 2018. № 6(36). с. 158–162.
9. Исследование биохимии окисления аскорбиновой кислоты в присутствии энтеросорбентов / А. А. Лапин, В. И. Кодолов, Р. В. Мустакимов [и др.] // Вестник медицинского института "РЕАВИЗ": реабилитация, врач и здоровье. 2018. № 6(36). с. 158–162.
10. Коденцова, В. М. Влияние дефицита витаминов на обеспеченность организма витамином D / В. М. Коденцова, О. А. Вржесинская // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2018. Т. 21, № 7. с. 42–46. – DOI 10.29296/25877313–2018–07–07.
11. Уранова, В. В. Определение содержания тритерпеновых сапонинов растительного сырья *Scutellaria baicalensis* Georgi и *Scutellaria galericulata* L. в зависимости от возраста растения / В. В. Уранова, И. Е. Лепехина, Н. А. Ломтева // Chemical Bulletin. 2023. Т. 6, № 1. с. 13–20.
12. Урбагарова, Б. М. Определение суммарного содержания флавоноидов, дубильных веществ и полисахаридов в *Saposhnikovia divaricata* radices / Б. М. Урбагарова, В. В. Тараскин // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2019. Т. 22, № 10. с. 25–29. – DOI 10.29296/25877313–2019–10–04.
13. Акбарова, М. Х. Обзор гербариев рода *Scutellaria*. / М. Х. Акбарова, О. Т. Тургинов // Вестник Ошского государственного университета. 2020. № 1–2. с. 14–19.
14. Определение антибактериальной активности флавоноидов из каллуса *Scutellaria galericulata* L. для разработки функционального творожного продукта / О. В. Белашова, А. В. Заушинцева, Л. А. Леванова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020. Т. 82, № 1(83). с. 178–182. – DOI 10.20914/2310–1202–2020–1–178–182.
15. Исследование флавоноидов корней *Scutellaria* / А. М. Каримов, А. С. Попков, Ю. В. Остроушко [и др.] // Химия растительного сырья. 2018. № 4. с. 89–94. – DOI 10.14258/jcprp.2018043728.
16. Каримов, А. М. Структурное разнообразие и степень изученности флавоноидов рода *Scutellaria* L / А. М. Каримов, Э. Х. Ботиров // Химия растительного сырья. 2016. № 1. с. 5–28. – DOI 10.14258/jcprp.201601962.
17. Пичугин, В. С. Особенности систематики видов рода *Scutellaria* L., произрастающих в Крыму / В. С. Пичугин // Ботанический вестник Северного Кавказа. 2015. № 2. С. 40–45.
18. Государственная фармакопея XIV издание. – 2018. – Режим доступа: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>, свободный (дата обращения 12.01.2023).

COMPARATIVE ANALYSIS OF ASCORBIC ACID CONTENT IN VARIOUS MORPHOLOGICAL PARTS
OF SCUTELLARIA BAICALENSIS AND SCUTELLARIA GALERICULATA

Uranova V.V., Bliznyak O.V.

The need for vitamins and vitamin-like compounds to enter the body is extremely important today for every person, since their deficiency leads to hypovitaminosis and beriberi. Therefore, the presented study is aimed at conducting a comparative analysis of the content of ascorbic acid in various morphological parts of *Scutellaria baicalensis* and *Scutellaria galericulata* in order to determine its maximum accumulation. The data obtained indicate that the maximum content of vitamin C is characteristic of the aerial part of the common skullcap of the fourth year of collection relative to the rest of the studied objects.

Keywords: vitamin, ascorbic acid, *Scutellaria baicalensis*, *Scutellaria galericulata*, morphological part.

Сведения об авторах:

Уранова Валерия Валерьевна

Ассистент, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: fibi_cool@list.ru

Близняк Ольга Владимировна

Студентка, ФГБОУ ВО Астраханский ГМУ Минздрава России

E-mail: olhabliznyak@yandex.ru

НАУКИ ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

ECOMONITORING OF THE RIVERS OF THE TULA REGION

Golysheva A. N.

The article discusses the results of an ecological study that assessed the quality of natural water resources in Tula Oblast. The study found that permanganate acidity and biochemical oxygen demand values in five natural water samples did not exceed the established maximum permissible concentration. However, in the Voronka River, Degotnya River and Middle Pond, exceedance of maximum permissible concentration of anionic surface activesubstances was detected, which may have a negative impact on aquatic ecosystems and living organisms. The study emphasizes the importance of regular monitoring and control of the state of water resources and their pollution by various substances, as well as the need to protect and restore rivers and ponds to maintain ecological balance in aquatic ecosystems and protect living organisms.

Keywords: *anionic surfactants, biochemical oxygen demand, permanganate oxidation, ecomonitoring, rivers*

Ecomonitoring of rivers is an important tool for monitoring and managing water resources. It involves systematic observation and analysis of various parameters, such as water quality, biological indicators, hydrological parameters and other factors that may affect river ecosystems.

The main purpose of eco-monitoring of rivers is to assess the ecological condition of water bodies, to identify and predict changes in the condition of water resources, and to monitor the effectiveness of measures to protect and restore them.

Various methods and tools are used for eco-monitoring of rivers, which make it possible to assess water quality and other parameters. For example, physico-chemical analysis of water makes it possible to determine its main characteristics such as pH, oxygen content, mineral and organic substances, content of toxic substances and other parameters. Biological monitoring includes determining the species composition and number of aquatic organisms, which are indicators of water quality and the ecological state of rivers [1, 2].

In accordance with regulatory documents, organoleptic (color, odor, transparency) and chemical (hydrogen index (pH), biochemical oxygen consumption (BOD), oxidizability, dry residue, chlorides, sulfates, total iron, ammonium ions, APAV, total hardness) indicators of water quality are determined. The aim of the work is eco-monitoring of five natural surface water samples [3].

Five samples are used for the analysis, which are taken in accordance with the requirements of the state standard 31861–2012. Water samples are taken in polyethylene bottles, pre-rinsed with sampling water. The samples are frozen to minus 20°C to increase the duration of sample storage. The method of freezing and thawing the sample is controlled to return it to its original state after thawing [4]. Samples of natural water sampled according to State Standard 31861–2012 and presented in Table 1.

Table 1

Objects to be analysed

Sample No.	Water sampling point
1	Degotnya river
2	Upa river
3	Voronka river
4	Middle pond (Serebrovka river)
5	Nepreika river

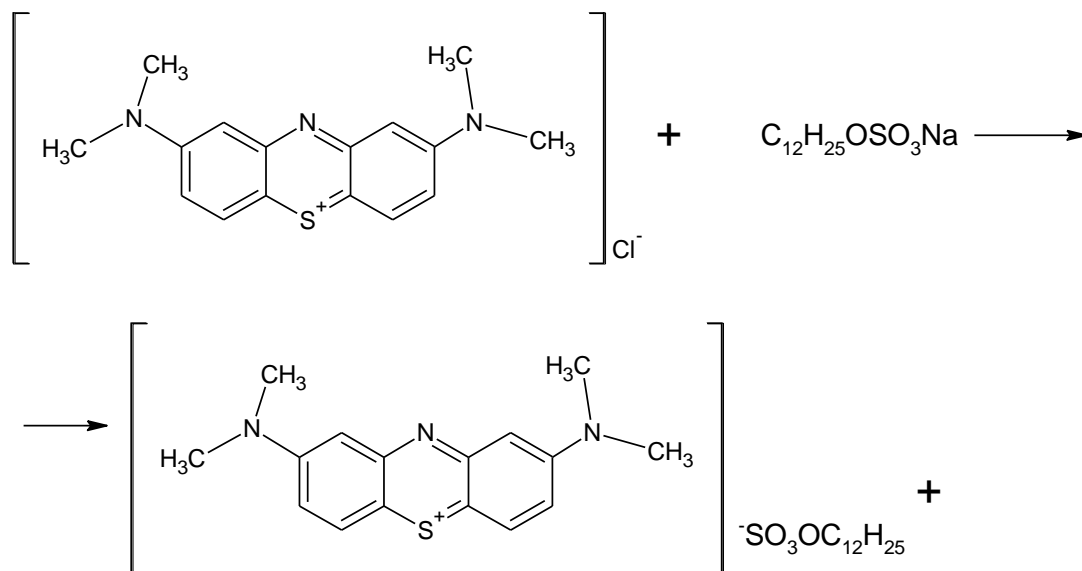
Determination of anionic surfactants by extraction–photometric method

Anionic surfactants (active surfactants) are among the most common aquatic pollutants. They can enter water bodies from various sources such as domestic sewage, industrial discharges, agricultural waste and other sources. PAHs have an adverse effect on living organisms, causing disturbances in their biological functions and also lead to changes in the condition of aquatic ecosystems [5].

The determination of the content of anionic surfactants in environmental media is an important step in the control and management of water pollution. There are several methods for determining the content of anionic surfactants, including photometric, conductometric, chromatographic and other methods.

The photometric method for the determination of anionic surfactants is based on the measurement of the optical density of the solution using special reagents that form complexes with the anionic surfactants. This method is one of the most common and simple methods of determining the content of anionic surfactants in water and other environmental media. It allows fast and accurate determination of the content of anionic surfactants in water samples and other materials [6, 7].

In this work we used a photometric method for the determination of anionic surfactants based on the formation of a coloured compound, extractable with chloroform, when the anionic surfactants interact with methylene blue. Sodium dodecyl sulphate was used as a standard solution for the construction of the calibration curve.



Picture 1. Sodium dodecyl sulfate used as a standard solution

Results of the determination of anionic surfactants (anionic surfactants)

Five natural water samples were analysed and the results are shown in Table 2.

Table 2.

Determination results (anionic surfactants)

№	$\bar{T} \pm \Delta T, \text{mg/dm}^3$
1	2,15 ± 0,01
2	< 0,01
3	10,47 ± 0,01
4	5,66 ± 0,02
5	< 0,01

The MAC of AUV for the rivers is 0.5 mg/dm³. For samples 1,3,4 exceedance of MPC was noted. In the Voronka river MPC is exceeded more than 20 times, which is critical for the aquatic ecosystem of this river. MPC in samples 1 and 4 was exceeded 4,3 and 11,32 times. For samples 2 and 5 T (anionic surfactants) < 0.01 mg/dm³ (range of detectable concentrations 0.01 – 10 mg/dm³). Exceeding MPCs

for anionic surfactants (active surfactants) in rivers may have serious negative impacts on water body ecosystems and living organisms present in them.

Anionic surfactants may cause various pathological changes in organisms, such as damage to cell membranes, disruption of respiration, metabolism and nervous system functions.

Determination of permanganate oxidability by titration

Determination of permanganate oxidability (PO) is an important parameter for assessing the quality of river waters and other water systems. The software determines the amount of oxidizable substances in water, such as organic compounds and other pollutants that can be potentially harmful to living organisms and the environment.

A high PO value indicates the presence of contaminants in the water, which may originate from various sources, such as: wastewater, industrial emissions or agricultural waste. These contaminants may have different origins and composition, and may be of both biological and chemical origin, which makes their determination more difficult.

In addition, the definition of software can be useful for determining the level of water pollution at various points of its flow, which makes it possible to identify and analyze sources of pollution and monitor their impact on the aquatic environment. This is especially important for monitoring water quality in rivers, streams and other water systems, where water can receive pollution from various sources and flow through different territories [8].

In general, the definition of software is an important tool for monitoring and managing water pollution. This makes it possible to identify and analyze sources of pollution, monitor their impact on the aquatic environment, take measures to reduce the level of pollution and monitor water quality in various fields of application. The definition of software is one of the many parameters that are used to assess water quality, and its results should

The method for determining permanganate oxidability is based on the oxidation of organic and inorganic substances present in a water sample with a known amount of potassium permanganate in a sulfuric acid medium during boiling for 10 minutes. Potassium permanganate, which has not entered into the reaction, is reduced with oxalic acid. Excess oxalic acid is titrated with a solution of potassium permanganate [9, 10].

Preliminary determination of the exact concentration of the working solution of potassium permanganate was carried out

The method for determining the exact concentration of the working solution of potassium permanganate is based on the following method [11].

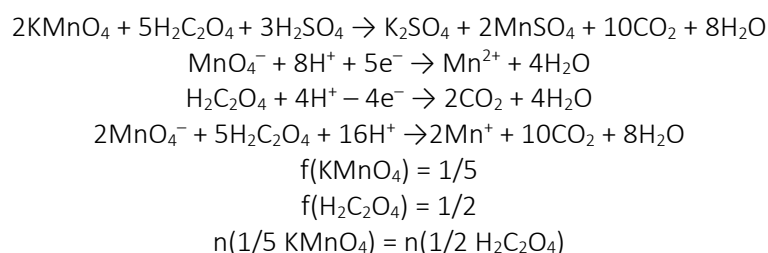


Table 3.

Results of determination of permanganate oxidizability

Sample	Permanganate oxidizability, mg/dm ³
1	8,0 ± 0,2
2	5,6 ± 0,3
3	9,3 ± 0,3
4	6,5 ± 0,1
5	1,9 ± 0,3

The MPC of permanganate oxidizability for drinking water is 5 mg/dm³. All measured indicators of permanganate oxidizability in five samples of natural water fall within the range of measured concentrations (0.5–10 mg/dm³).

Determination of BOD

The BOD (biochemical oxygen demand) is an important parameter for assessing the pollution of water systems. A high BOD value indicates the presence of a large number of organic substances in the water, which may come from various pollution sources such as sewage, industrial discharges or agricultural waste. These substances can be a food source for micro-organisms that consume oxygen in the water, which can lead to lower oxygen concentrations in the water and consequent mortality of fish and other aquatic organisms. High BOD is problematic for people who use water from such places as a drinking water source while grazing livestock, irrigating fields

The determination of BOD in water is an important step to control and manage water pollution. It makes it possible to assess the degree of water pollution and determine the measures needed to treat it. It also makes it possible to monitor the effectiveness of the water treatment measures taken and to adjust them if necessary [12, 13].

In general, the determination of BOD in water is an important tool to ensure the safety and sustainability of aquatic systems and to preserve the health of living organisms that depend on the aquatic environment.

The calculation of BOD when determining without sample dilution is calculated according to the formula:

$$BOD_5 = T_d \text{ pre-incubation} - T \text{ post-incubation},$$

where T_d incubation is the dissolved oxygen content before incubation, mg/dm^3 ;

T post-incubation – dissolved oxygen content after incubation, mg/dm^3 .

The results of the calculation of the mass concentration of dissolved oxygen in water are presented in Table 4.

Table 4

Calculation of the mass concentration of dissolved oxygen in water by iodometric titration

Sample number	Mass concentration of dissolved oxygen in water, mg/dm^3		BOD_5 , mg/dm^3
	Before incubation	After 5 days of incubation	
1	8 ± 1	$6,0 \pm 0,8$	$1,6 \pm 0,4$
2	$6,6 \pm 0,9$	$6,1 \pm 0,8$	$0,25 \pm 0,08$
3	$6,5 \pm 0,8$	$5,3 \pm 0,7$	$1,3 \pm 0,3$
4	$6,1 \pm 0,8$	$4,7 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,4$
5	8 ± 1	$6,6 \pm 0,9$	$0,9 \pm 0,3$
Холостая проба	7 ± 1	7 ± 1	0,0

Dissolved oxygen results before and after incubation using a Clark oxygen electrode

Dissolved oxygen results are shown in Table 5.

Table 5.

Dissolved Oxygen Determination with Clarke Electrode

Sample number	Mass concentration of dissolved oxygen in water, mg/dm^3		BOD_5 , mg/dm^3
	Before incubation	After 5 days of incubation	
1	$6,1 \pm 0,7$	$4,5 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,2$
2	$6,5 \pm 0,8$	$5,9 \pm 0,7$	$0,66 \pm 0,08$
3	$6,2 \pm 0,8$	$4,7 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,2$
4	$6,0 \pm 0,8$	$4,4 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,2$
5	$5,8 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,6$	$0,57 \pm 0,07$

Sample number	Mass concentration of dissolved oxygen in water, mg/dm ³		BOD ₅ , mg/dm ³
	Before incubation	After 5 days of incubation	
Холостая проба	6,3 ± 0,8	6,0 ± 0,7	0,3 ± 0,04

Comparison of the obtained results of biochemical oxygen demand after 5 days of incubation (BOD₅)

Biochemical oxygen demand after 5 days of incubation (BOD₅) results are presented in table 6.

Table 6

Results of BOD determination by two methods

Sample number	BOD ₅ , mg/dm ³	
	iodometric titration	Clarke Electrode
1	1,6 ± 0,4	1,6 ± 0,2
2	0,25 ± 0,08	0,66 ± 0,08
3	1,3 ± 0,3	1,5 ± 0,2
4	1,5 ± 0,4	1,6 ± 0,2
5	0,9 ± 0,3	0,57 ± 0,07

Calculation of biochemical oxygen demand after 5 days incubation (BOD₅) using two methods

MPC of biochemical oxygen demand after 5 days incubation (BOD₅) was 3 mg/dm³. All BOD₅ values in the samples do not exceed MPC, indicating that the water quality meets the established norms and requirements for use in various applications, such as drinking and domestic use, industry, agriculture, etc.

Conclusion

From the conducted environmental study, it follows that permanganate acidity values in five natural water samples are within the range of measurable concentrations, not exceeding the established MAC. However, in the Funnel River, Degotnya River and Middle Pond (Serebrovka River), exceedance of MPC for APAV indicator was detected, which may have serious negative impact on water body ecosystems and living organisms. It is important to note that BOD₅ indicators in the samples do not exceed MPC, which indicates that water quality meets established standards and requirements for use in various areas, such as drinking and domestic use, industry, agriculture, etc. In general, the conducted study underlines the importance of regular monitoring and control of water resources and their pollution by various substances. In order to maintain the ecological balance in aquatic ecosystems and to protect living organisms it is necessary to take measures for the protection and restoration of rivers, as well as to improve technologies for the purification of water from pollution.

BIBLIOGRAPHY

1. Zhuk V. N., Varlamov E. N. Foreign experience of surface water monitoring // Ecology and Industry. – 2019. – №. 2. – С. 113–119.
2. Guseva T.V. et al. Hydrochemical Indicators of Environmental Condition //M.: Ecoline. – 2000. – С. 8–16.
3. Platonov I.A. et al. Methods of analysis and wastewater treatment. – 2014.
4. National standard 31861–2012. Water. General requirements for sampling. Introduced. 2014–01–01. Moscow: Standardinform, 2019. 36 c.
5. Sanina M.Y. CHEMICAL METHODS ANALYSIS OF SAFETY OF DIFFERENT OBJECTS IN HIGH-QUALIFICATION WORKS OF BAcALVERS, specialization PEDAGOGIC EDUCATION" WITH A SPECIALIZATION IN "CHEMISTRY". AND" ECOLOGY" // PROBLEMS AND PROSPECTS OF LIFE SAFETY: INTEGRATION OF SCIENCES, TRADITIONS AND INNOVATIONS. – 2019. – С. 88–95.
6. Sarayeva S. Yu. et al. Analysis of natural and technical systems: a workshop. – 2020.

7. Mazitova A. I. Engineering–ecological surveys for assessment of accumulated environmental damage // Engineering–ecological surveys–regulatory framework, modern methods and equipment. – 2020. – С. 27–33.
8. Parilova T.A. et al. An Assessment of Drinking Water Quality in the settlement of Arkhara in the Amur Region on Hydrochemical Indicators // Ecology of Urbanized Areas. – 2021. – №. 2. – С. 45–52.
9. Tsupikova N.A., Menshenin A. S. Assessment of Shenfliz pond (Kaliningrad) by hydrochemical indicators in 2018 // National (All–Russian) scientific and practical conference "Natural resources, their current state, protection, commercial and technical use". – Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Kamchatka State Technical University", 2019. – №. X. – С. 128–132.
10. Kozlov A. V., Vershinina I. V. Variability analysis of general, biochemical and ecotoxicological parameters in water of Volga river and canals of drainage system of Balakhna city in Nizhny Novgorod region // Advances of modern natural science. – 2019. – №. 11. – С. 95–100.
11. Shapovalov E. A. DEFINITION OF PERMANGANATE OKISLATION OF POWERWATER WATER OF KIEVSKY DISTRICT OF DONETSK // LUBK 94.3 P23. – 2020. – С. 271.
11. Kitaev A.B., Bataltseva A.A. BIOLOGICAL CONTRIBUTION OF OXYGEN IN WATER OF VOTKINSK WATERWATERLAND (ANALYSIS OF MATERIALS FROM THE PAST AND THE EARLY NEXT HUNDRED) // Digital Geography. – 2020. – С. 384–386.
12. Akaizina A. E., Akaizin E. S., Starodumov V. L. Priority indicators of chemical pollution and optimization of drinking water quality monitoring in the city of Ivanovo // Bulletin of Ivanovo Medical Academy. – 2014. – Т. 19. – №. 1. – С. 15–17.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ РЕК ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Гольшева А.Н.

В статье обсуждаются результаты экологического исследования, в ходе которого оценивалось качество природных водных ресурсов Тульской области. В ходе исследования было установлено, что показатели перманганатной окисляемости и биохимического потребления кислорода в пяти пробах природной воды не превышают установленную предельно допустимую концентрацию. Однако в реке Воронка, реке Деготня и среднем пруду было обнаружено превышение предельно допустимой концентрации анионных поверхностно активных веществ, что может оказать негативное воздействие на водные экосистемы и живые организмы. Исследование подчеркивает значимость регулярного мониторинга и контроля за состоянием водных ресурсов и их загрязнением различными веществ, а также необходимость охраны и восстановления рек и прудов для поддержания экологического равновесия в водных экосистемах и защиты живых организмов.

Ключевые слова: анионные поверхностно–активные вещества, биохимическое потребление кислорода, перманганатная окисляемость, экомониторинг, реки

Сведения об авторах:

Гольшева Анастасия Николаевна

Младший научный сотрудник лаборатории ХимКВБиОС, магистрант кафедры химии Естественнонаучного института, Тульский государственный, ORCID: 0009–0004–5135–4455, eLIBRARY SPIN–code 1852–6831

E-mail: nastyagolysheva2000@yandex.ru

**ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ХИМИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

УДК 2.6.13.

DOI 10.58551/20728158_2023_5_48

COMPUTER MODELING OF VARIOUS SALTS INTERACTION WITH ARSENOPYRITE

Doroshenko E. M., Doroshenko K. V., Ostapenko A. B.,
Rasskazova A. V.

This article is relevant due to request for the research and development of technology for the selective isolation of arsenic from the intermediates of the enrichment of concentrates containing arsenopyrite. The article presents qualitative results of the interaction of various salts with arsenopyrite, identified by computer modeling of chemical processes using “The Materials Project” database. The nature and heat of the reactions are revealed and the processes of transformation of arsenopyrite in the ongoing reactions during its interaction with salts are described. Further work on the practical study of arsenopyrite interaction with salts is also proposed.

Keywords. Arsenopyrite, salts, ore concentrate, minerals, computer modeling.

Introduction. Arsenopyrite is an iron arsenic sulfide (FeAsS). It is a hard (Mohs 5.5–6) metallic, opaque, steel grey to silver white mineral with a relatively high specific gravity of 6.1. The As:S ratio deviates from the ideal composition. Moreover, Fe can be partly replaced by Co or Ni. Like in pyrite, arsenopyrite may contain tiny inclusions of native (“invisible”) gold. Occurrence in hydrothermal veins. Arsenopyrite is the most important ore mineral for As. [1]

In modern conditions, due to the depletion of rich ore reserves in the domestic and global mining industry, it is necessary to process stubborn ores, the extraction of valuable components from which by direct cyanidation is difficult or extremely unprofitable. [2–4] Sulfide ores and concentrates are the most common type of resistant raw materials, various methods have been developed and widely used for their processing: autoclave oxidation, bacterial leaching, etc. [5, 6] Often the task of extracting elements from ores is solved by traditional methods based on the physical properties of minerals. [7] However, in some cases, the objective mineral has similar physical characteristics to the elements that should be disposed of: such a mineral for the investigated intermediate of cassiterite concentrate is arsenopyrite. When using classical methods of processing concentrates, arsenopyrite disintegrates into arsenic compounds that are very difficult to remove subsequently from the intermediate and which are often toxic compounds [8, 9] (for example, in the case of the pyrometallurgical method [10, 11]). As a result of many enrichment stages in order to reduce the content of undesirable minerals, a number of elements go into the tailings, which are desirable to extract to increase the profitability of production.

Research in this field is outdated and requires a new rethinking within the framework of modern environmental safety requirements and methods of processing ores with different element contents.

Experimental and methods. The Materials Project is an open-access database which offers material properties to accelerate the development of technology by predicting how new materials both real and hypothetical can be used.

The Materials Project is a multi-institution, multi-national effort to compute the properties of all inorganic materials and provide the data and associated analysis algorithms for every materials researcher free of charge. The ultimate goal of the initiative is to drastically reduce the time needed to invent new materials by focusing costly and time-consuming experiments on compounds that show the most promise computationally. Harnessing the power of supercomputing and state-of-the-art methods, the Materials Project provides open web-based access to computed information on known and predicted materials as well as powerful analysis tools to inspire and design novel materials.

With the help of computer modeling using The Materials Project open access database,

qualitative possibilities of arsenopyrite transformation reactions during its interaction with various salts were established, as well as the nature and completeness of the reactions were revealed and the processes of arsenopyrite transformation of the reactions occurring during its interaction with salts were described.

Results and discussion. Qualitative results of computer simulation of chemical processes have been summarized in Table 1, and the interpretation of the results is given below in the text.

Table 1

**Interactions of various salts with arsenopyrite revealed by
computer modeling of chemical processes**

	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
Na ⁺	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-
K ⁺	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-
NH ₄ ⁺	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-
Mg ²⁺	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	-
Ca ²⁺	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-

- - chemical interaction does not occur or the program did not allow to identify the interaction due to the absence of components in the database

+ - chemical interaction with arsenopyrite occurs

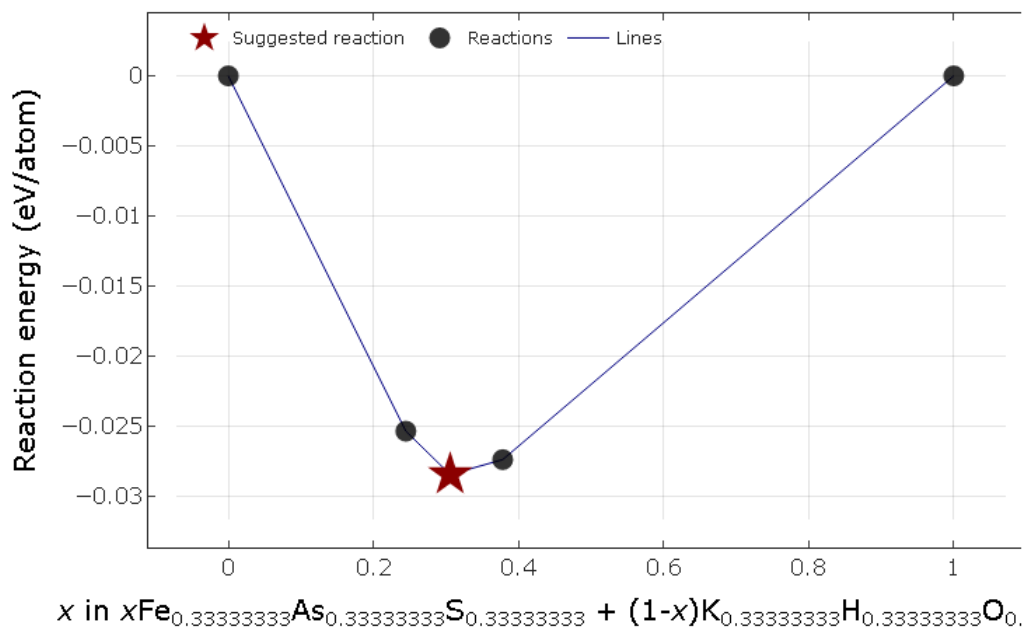
Table 2 shows the enthalpy of flowing reactions of arsenopyrite interaction with various salts. On the basis of this table we can make conclusions about the possibility of these reactions. We can see that all reactions are exothermic and that chromates and nitrates have the highest reaction enthalpy when interacting with arsenopyrite.

Table 2

Enthalpy of arsenopyrite interaction with various salts

Salts and their bases	Enthalpy of reaction per 1 mole of reagents (kJ mol ⁻¹)				
	OH ⁻	NO ₃ ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
Na ⁺	-3,06	-210,35	-	-	-189,27
K ⁺	-9,26	-204,76	-10,57	-28,11	-117,38
NH ₄ ⁺	-	-241,85	-	-5,71	-
Mg ²⁺	-	-362,97	-	-	-732,59
Ca ²⁺	-	-356,28	-	-	-195,4

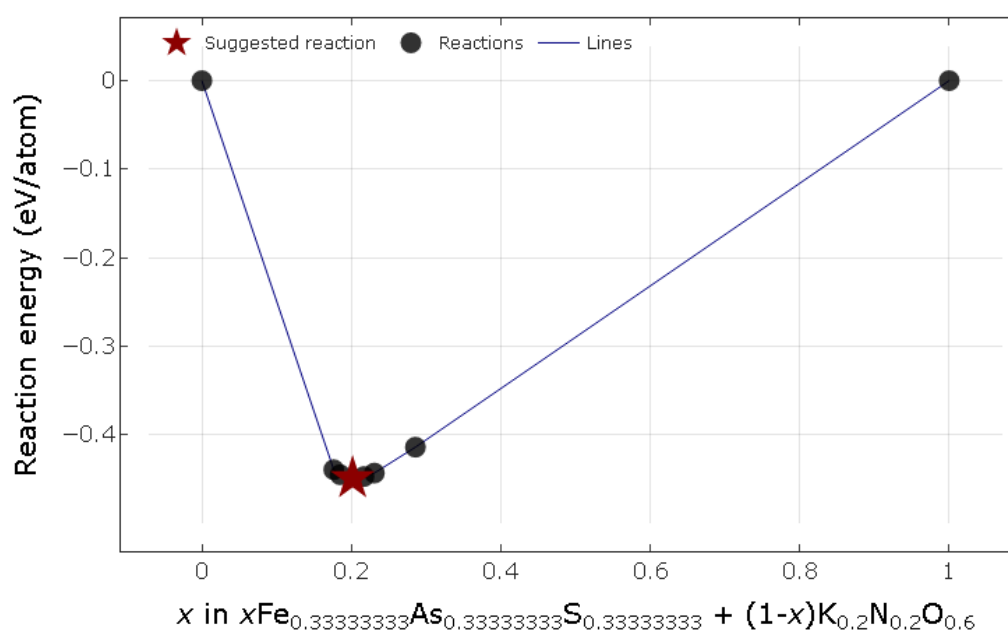
From the diagram shown in Figure 1, we can make conclusions about the stability of the initial substances, and that during the interaction of arsenopyrite with potassium hydroxide three chemical reactions are possible. The most thermodynamically advantageous of the reactions shown in the diagram is marked with an asterisk and is given in the text below.



Picture 1. Diagram of arsenopyrite and potassium hydroxide interaction

The interaction of arsenopyrite in a series of hydroxides occurs only with sodium and potassium hydroxides. When arsenopyrite interacts with sodium hydroxide, arsenopyrite disintegrates into iron arsenide, iron sulfide, sodium sulfide and sodium arsenate. $12\text{FeAsS} + 24\text{NaHO} \rightarrow 8\text{NaH}_3\text{O}_2 + 5\text{FeAs}_2 + 7\text{FeS} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 5\text{Na}_2\text{S}$. When arsenopyrite interacts with potassium hydroxide, arsenopyrite disintegrates into potassium iron (II) sulfide, iron diarsenide, potassium sulfate and potassium iron sulfide. $152\text{FeAsS} + 252\text{KHO} \rightarrow 84\text{KH}_3\text{O}_2 + 27\text{K}(\text{FeS})_2 + 21\text{K}_2\text{SO}_4 + 11\text{K}_9\text{Fe}_2\text{S}_7 + 76\text{FeAs}_2$ (figure 1).

The diagram in Figure 2 also shows the stability of the initial substances and that six chemical reactions are possible in the interaction of arsenopyrite with potassium nitrate. The most thermodynamically advantageous of the reactions marked on the diagram is marked with an asterisk and is given in the text below.

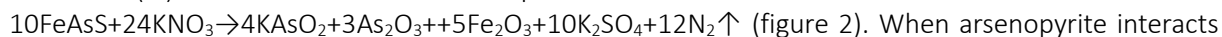


Picture 2. Diagram of arsenopyrite and potassium nitrate interaction

Let's study the interaction of arsenopyrite with potassium, sodium, ammonium, magnesium and calcium nitrates. During these interactions, arsenic (III) oxide is always formed and nitrogen is released. When interacting with sodium nitrate, in addition to arsenic (III) oxide and nitrogen, the components decompose into sodium metaarsenite, iron (III) oxide and sodium sulfate:



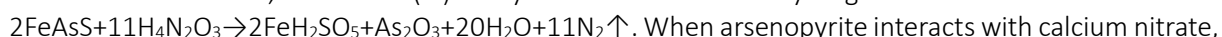
$+5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{As}_2\text{O}_3 + 10\text{Na}_2\text{SO}_4 + 12\text{N}_2 \uparrow$. When interacting with potassium nitrate, potassium metaarsenite, iron (III) oxide and potassium sulfate are also formed:



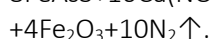
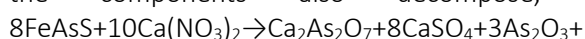
When arsenopyrite interacts with magnesium nitrate, magnesium orthoarsenate and iron sulfate are formed:



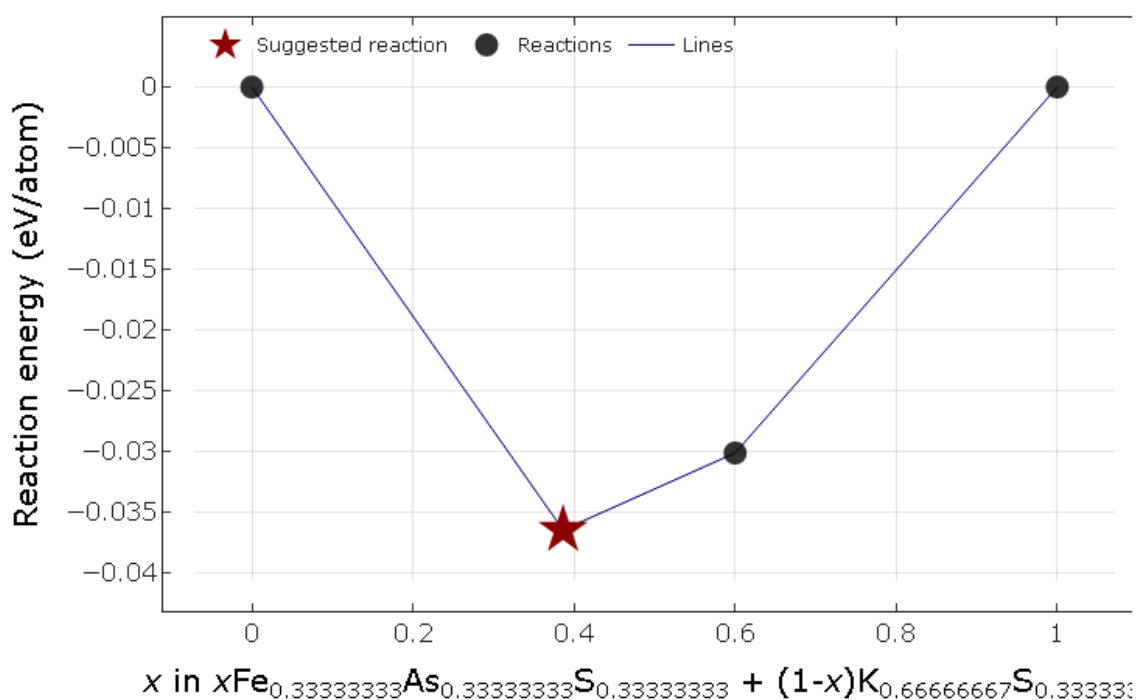
When arsenopyrite interacts with ammonium nitrate, iron (III) hydrosulfate and hydrogen oxide are formed:



When arsenopyrite interacts with calcium nitrate, the components also decompose, calcium sulfate and iron (III) oxide:



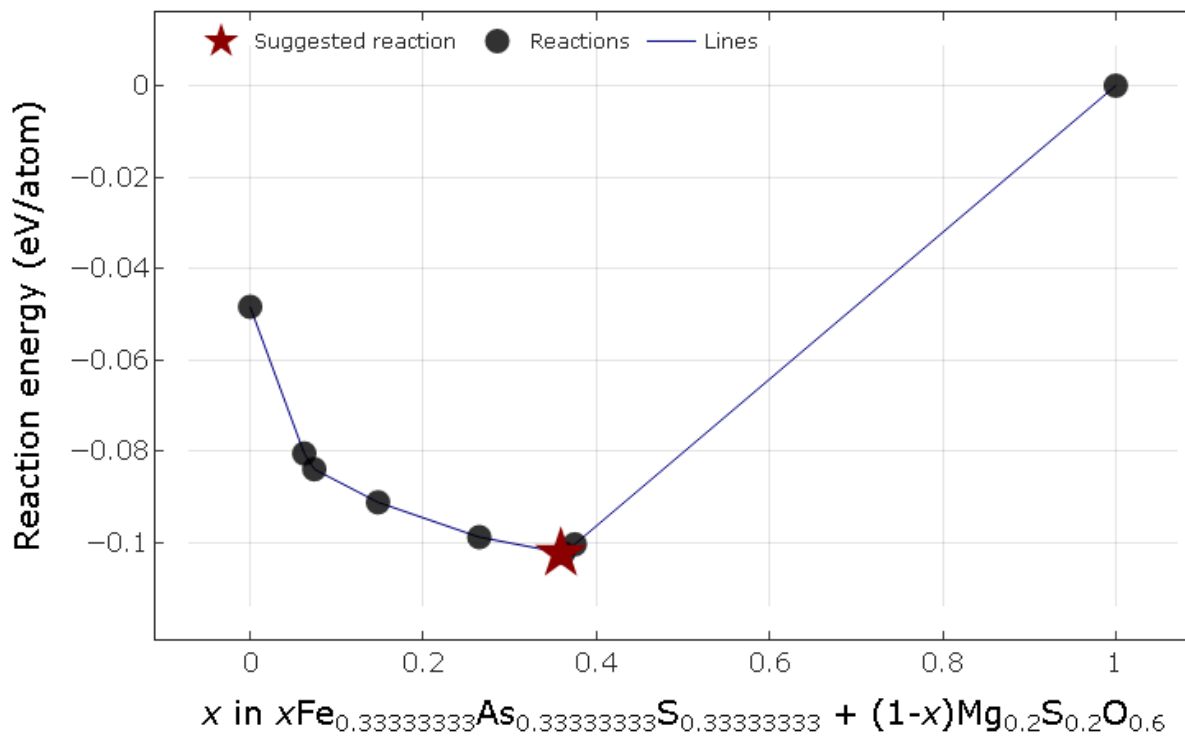
From the diagram shown in Figure 3, we can conclude that there is stability of the initial substances, and that during the interaction of arsenopyrite with potassium sulfide two chemical reactions are possible. The most thermodynamically advantageous of the reactions indicated in the diagram is marked with an asterisk and given in the text below.



Picture 3. Diagram of arsenopyrite and potassium sulfide interaction

The interaction of arsenopyrite in series of sulfides occurs only with potassium sulfide. In this case, arsenopyrite disintegrates into potassium sulfide of arsenic (III), potassium sulfide of iron and iron diarsenide: $17\text{FeAsS} + 27\text{K}_2\text{S} \rightarrow 3\text{K}_3\text{AsS}_3 + 5\text{K}_9\text{Fe}_2\text{S}_7 + 7\text{FeAs}_2$ (figure 3).

The diagram in Figure 4 shows the stability of arsenopyrite and instability of magnesium sulfite, and that during the interaction of arsenopyrite with magnesium sulfite seven chemical reactions are possible. The most thermodynamically advantageous on the reaction diagram is marked with an asterisk and given in the text below.

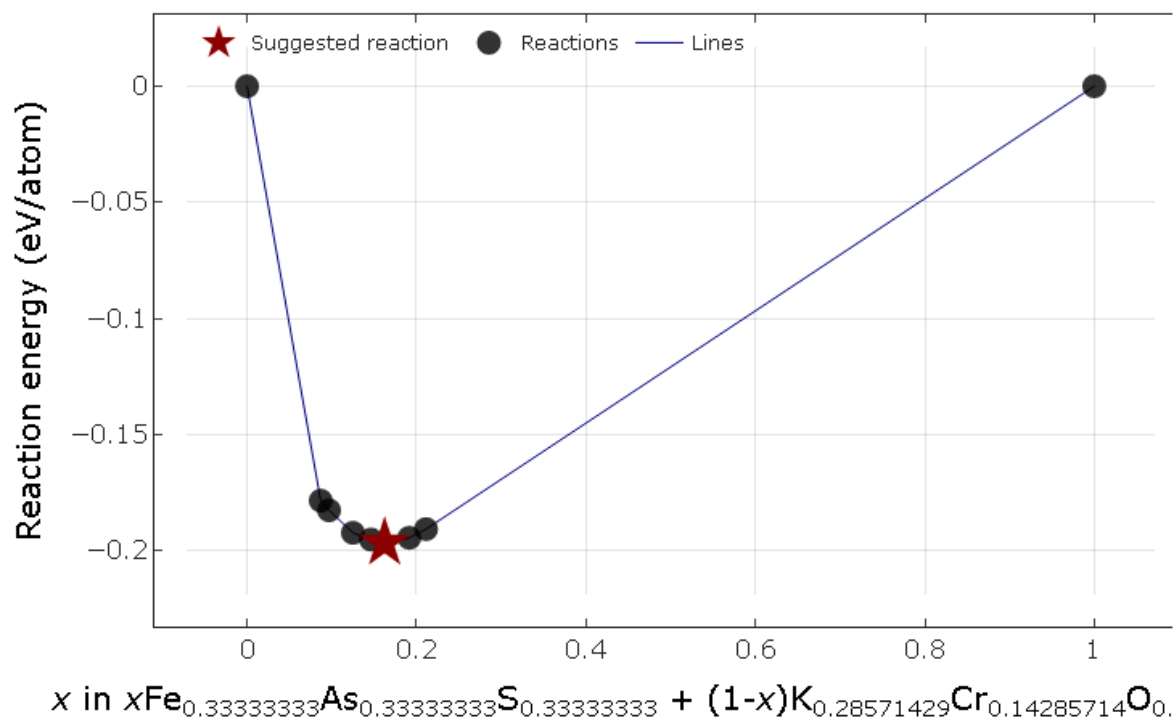


Picture 4. Diagram of arsenopyrite and magnesium sulfite interaction

Let's study the interaction of arsenopyrite with potassium, ammonium and magnesium sulfite. When arsenopyrite interacts with arsenic potassium sulfite, arsenopyrite forms compounds of potassium arsenate and arsenic (III) potassium sulfide $12\text{FeAsS} + 152\text{K}_2\text{SO}_3 \rightarrow 7\text{K}_3\text{AsO}_4 + 6\text{K}_9\text{Fe}_2\text{S}_7 + 5\text{K}_3\text{AsS}_3 + 107\text{K}_2\text{SO}_4$. When arsenopyrite interacts with arsenic ammonium sulfide, arsenopyrite forms an arsenic sulfide compound: $0.172\text{FeAsS} + 0.828\text{H}_8\text{SN}_2\text{O}_3 \rightarrow 0.483\text{H}_8\text{S}(\text{NO}_2)_2 + 0.552\text{H}_5\text{NO} + 0.172\text{AsS} + 0.172\text{FeS}_2 + 0.069\text{N}_2 \uparrow$. When arsenopyrite reacts with arsenic magnesium sulfate, arsenopyrite forms an arsenic (III) sulfide compound: $2\text{FeAsS} + 15\text{MgSO}_3 \rightarrow 10\text{MgSO}_4 + \text{As}_2\text{S}_3 + 2\text{FeS}_2 + 5\text{MgO}$ (figure 4).

The diagram in Figure 5 also shows the stability of the initial substances and that seven chemical reactions are possible in the interaction of arsenopyrite with potassium chromate. The most thermodynamically advantageous of the reactions shown in the diagram is marked with an asterisk and is given in the text below.

Let's study the interaction of arsenopyrite with sodium, potassium, magnesium and calcium chromates. When arsenopyrite interacts with calcium chromate, arsenic contained in arsenopyrite comes to calcium arsenate: $22\text{FeAsS} + 98\text{CaCrO}_4 \rightarrow 4\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 22\text{CaSO}_4 + 14\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 35\text{CaCr}_2\text{O}_4 + 11\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. When interacting with sodium chromate, it turns into sodium arsenate: $2\text{FeAsS} + 9\text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 7\text{NaCrO}_2 + \text{Cr}_2\text{FeO}_4 + \text{NaFeO}_2 + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4$. When interacting with potassium chromate, it turns into potassium arsenate: $2\text{FeAsS} + 6\text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{FeO}_4 + 2\text{KCrO}_2 + 2\text{K}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}$ (figure 5). When interacting with magnesium chromate – magnesium arsenate and iron (III) arsenate: $9\text{FeAsS} + 42\text{MgCrO}_4 \rightarrow 9\text{MgSO}_4 + \text{FeAsO}_4 + 4\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 21\text{MgCr}_2\text{O}_4$.



Picture 5. Diagram of arsenopyrite and potassium chromate interaction

Conclusion. The nature and heat of the reactions were revealed and the processes of arsenopyrite transformation in the reactions while interacting with salts were described. The scientific interest represents the further study on interaction of remaining minerals contained in the investigated intermediate of the cassiterite concentrate with salts interacting with arsenopyrite, as well as on the search for priority compositions and combinations of salts and on the practical study of the interaction of arsenopyrite with these salts.

BIBLIOGRAPHY

1. Martin Okrusch, Hartwig E. Frimmel / Mineralogy An Introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits: Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment, 2020 — 719 p.
2. Гуляшинов, П. А. Изучение процесса термического разложения скородита и пирита / П. А. Гуляшинов, П. Л. Палеев, А. Н. Гуляшинов. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2017. — № 12–1. — с. 22–27.
3. Cheng, Rj., Ni, Hw., Zhang, H. et al. Mechanism research on arsenic removal from arsenopyrite ore during a sintering process. Int J Miner Metall Mater 24, 353–359 (2017). <https://doi.org/10.1007/s12613-017-1414-5>
4. Yin L, Yang H, Tong L, Ma P, Zhang Q and Zhao M (2020) Arsenopyrite Bio-Oxidization Behavior in Bioleaching Process: Evidence From Laser Microscopy, SEM-EDS, and XPS. Front. Microbiol. 11:1773
5. Добычные возможности недр / отв. ред. И.В. Егорова. М.: ФГБУ «ВИМС», 2019. — 544 с.
6. [6] Егорова Ирина Валентиновна, Михайлов Борис Константинович ОБЪЕКТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ЗАПАСАМИ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ НА ПРИМЕРЕ РОССИИ // Руды и металлы. 2021. №4.
7. В. В. Гостищев, Э. Х. Ри, С. В. Дорофеев, В. Г. Комков, Ри Хо Сен, Патент 2333268, 2008
8. Тюкова, Е. Э. Состав и парагенезисы арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского региона: (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций) / Е. Э. Тюкова, С. В. Ворошин ; Е. Э. Тюкова, С. В. Ворошин ; Российская акад. наук, Дальневост. отд–

ние, Северо–Восточный комплексный науч.–исслед. ин–т. – Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2007. – 108 с. – ISBN 978–5–94729–095–0.

9. Okrusch, Martin & Frimmel, Hartwig. (2020). Mineralogy: An Introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits. 10.1007/978–3–662–57316–7.

10. A. A. Omar, “Pyro metallurgical Treatment of Egyptian Cassiterite Concentrate,” Bulletin Tims, Vol. 67, no. January, p. 26 –36, 1996

11. A. B. El Deeb, P. I. M. Morsi, P. A. A. Atlam, P. A. A. Omar, P. W. M. Fathy, “Pyrometallurgical Extraction of Tin Metal from the Egyptian Cassiterite Concentrate” International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 6, Issue 3, p. 54–64, 2015

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ С АРСЕНОПИРИТОМ

Дорошенко Е.М., Дорошенко К.В., Остапенко А.Б., Рассказова А.В.

Данная работа является актуальной ввиду существования запроса на исследование и разработку технологии по селективному выделению мышьяка из полупродуктов обогащения концентратов, содержащих в своём составе арсенопирит. В статье приведены качественные результаты взаимодействия различных солей с арсенопиритом, выявленные компьютерного моделирования химических процессов использованием базы данных The Materials Project. Выявлен характер, теплота протекания реакций и описаны процессы превращения арсенопирита в протекающих реакциях при его взаимодействии с солями. А также предложена дальнейшая работа по практическому исследованию взаимодействия арсенопирита с солями.

Ключевые слова: Арсенопирит, соли, рудный концентрат, минералы, компьютерное моделирование

Сведения об авторах:

Дорошенко Екатерина Михайловна,

Аспирант кафедры «Литейное производство и технология металлов»,
Тихоокеанский Государственный Университет (ТОГУ)

E-mail: 012232@pnu.edu.ru

Дорошенко Кирилл Владимирович,

Аспирант кафедры «Литейное производство и технология металлов»,
Тихоокеанский Государственный Университет (ТОГУ)

E-mail: 011186@pnu.edu.ru

Остапенко Анна Борисовна,

Кандидат социологических наук,
Доцент с учёной степенью кандидат наук, кафедра иностранных языков
Тихоокеанский Государственный Университет (ТОГУ)

E-mail: 009098@pnu.edu.ru

Рассказова Анна Вадимовна,

Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института горного дела
(ИГД ДВО РАН)

E-mail: annbot87@mail.ru

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ АДСОРБЕРА С ПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ АДСОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Дуничев М.Д.

Рассмотрены теоретические основы процессов адсорбции нефти и нефтепродуктов из жидкой фазы. Приведено обоснование применения терморасширенного графита в качестве адсорбента для очистки воды от нефти и нефтепродуктов, как при ликвидации последствий аварийных разливов, так и при очистке нефтесодержащих сточных вод нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих предприятий. Проведен сравнительный анализ современных типов адсорберов, определены преимущества и недостатки каждой конструкции.

С целью исследования нестационарной адсорбции нефтепродуктов в адсорбере с подвижным слоем адсорбента, а также десорбции нефтепродуктов была применена экспериментальная установка. Эмпирически обоснована новая конструкция адсорбционной установки с аппаратом с подвижным слоем адсорбента, рассмотрен массоперенос и определена последовательность процесса адсорбции НП из водного потока и их десорбция из движущегося слоя терморасширенного графита.

Ключевые слова: адсорбция, нефтепродукты, сточные воды, адсорбент, адсорбер, адсорбционная очистка, массообмен.

В настоящее время перед обществом стоит глобальная задача, заключающаяся в освоении природных ресурсов и преобразовании природных систем, при этом не сопровождающаяся деградацией окружающей среды. Загрязнение – это процесс ухудшения качества среды, за счет привнесения в нее несвойственных химических, биологических агентов, а также физического воздействия.

Классификация химических загрязнителей воды в зависимости от степени и особенностей воздействия химических веществ на живые организмы [1]:

1. Биологически нестойкие органические соединения;
2. Малотоксичные неорганические соли;
3. Биогенные соединения;
4. Вещества со специфическими токсическими свойствами, в том числе тяжелые металлы;
5. Нефтепродукты [2–4].

Нефть и нефтепродукты (НП) входят в особую категорию загрязнителей гидросферы. Загрязнение воды НП происходит при добыче, транспортировке, переработке нефти, применения НП в качестве топлива, промывки товарных/сырьевых резервуаров с НП, в результате смыва воды с загрязненной НП территории суши [5–6].

Сегодня, для очистки воды от нефти и НП используются различные методы: механические, химические, биохимические, физико–химические. Из физико–химических методов наиболее распространенным является адсорбция. При многоступенчатой организации процесса очистки воды данный метод является достаточно эффективным, так как позволяет достичь показателей концентрации нефти и НП ниже значения ПДК, равной 0,05 мг/л.

Основная часть

Теоретические основы адсорбционных процессов

Под адсорбцией имеется в виду процесс поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси или раствора твердым веществом – адсорбентом. Поглощаемое вещество носит название адсорбата или адсорбтива. Процессы адсорбции (как и другие процессы массопереноса) избирательны и обычно обратимы. Благодаря их обратимости становится возможным выделение поглощенных веществ из адсорбента, или проведение процесса десорбции [7]. Адсорбция применяется главным образом при небольших концентрациях поглощаемого вещества в исходной смеси, когда требуется достичь практически полного извлечения адсорбтива.

Процесс адсорбции может быть охарактеризован следующими параметрами: количество вещества, адсорбированное единицей массы или объема сорбента при достижении равновесия, зависит от концентрации и температуры вещества в растворе:

$$m = f(c, t) \quad (1)$$

Вид зависимости $m = f(c)$ при $t = const$ называется изотермой адсорбции (Рисунок 1) и определяется опытным путем.

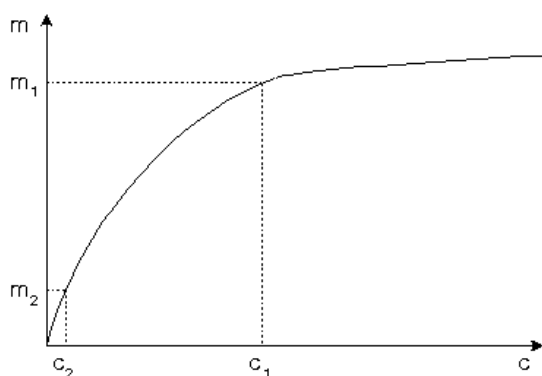


Рисунок 1. Типичный вид изотермы сорбции

В качестве адсорбентов для очистки воды от нефти и нефтепродуктов применяются различные пористые и дисперсные вещества с большой удельной поверхностью, обычно относимой к единице массы вещества (m^2/g) [8]. Удельная поверхность (S), или удельная площадь поверхности — это суммарная поверхность всех элементов материала, отнесенная к его массе. Удельная поверхность дисперсного материала (порошка) складывается из суммарной поверхности всех его частиц, и, чем меньше размер этих частиц, тем больше площадь их общей поверхности и, как следствие, величина удельной поверхности всего порошка. Поверхность частиц порошка, имеющих развитую пористую поверхность, больше, чем абсолютно гладких частиц.

В качестве наполнителя для адсорбера в данном исследовании будет применен чистый терморасширенный (вспененный графит) по патенту № 2377177 [9] содержащий 99,9% углерода (Рисунок 2).



Рисунок 2. Вспененный графит

В работах [10–11] эмпирически была доказана высокая сорбционная емкость (поглотительная способность) вспененного графита при очистке воды от НП по сравнению с активными углями. Кроме того, была определена с помощью различных методов удельная площадь поверхности образца вспененного графита. Величина S очень близка к показателям активных углей.

Аппараты адсорбционной очистки

Аппараты, с помощью которых происходит разделение газообразных и жидких сред поверхностью твердого тела (адсорбента) называются адсорберами.

Процесс поглощения пара, газа или жидкости поверхностью адсорбента является обратимым и избирательным, так как любой адсорбент поглощает только те вещества, которые необходимы. Адсорбер способен выделить поглощенное вещество методом обратным адсорбции – десорбцией [12].

В адсорберах поглощающие вещества применяют в виде гранул от 2 до 8 мм, либо в виде пылевых частиц от 50 до 200 мкм. В промышленности применяют адсорберы нескольких типов:

1. С неподвижным слоем адсорбента;
2. С движущимся слоем адсорбента;
3. С кипящим слоем адсорбента.

Адсорбер с неподвижным слоем адсорбента имеет конструкцию полых горизонтальных или вертикальных емкостей, с размещенным в них адсорбентом. Работа данного адсорбера заключается в подаче газовой или жидкостной среды через патрубок во внутреннюю часть корпуса адсорбера для её разделения. Затем среда перемещается через адсорбент, который уложен слоем на сетке. Адсорбент будет поглощать из среды только необходимое вещество, а поступившая среда удалится из адсорбера через патрубок. Процесс поглощения определенного вещества адсорбентом будет происходить до определенного момента, после чего осуществляют процесс десорбции. Данный процесс заключается в прекращении подачи среды в адсорбер, затем начинается подача перегретого водяного пара. Его перемещение происходит в направлении обратном движению газовой среды. Процессы десорбции и адсорбции длятся одинаковое время, а после процесса десорбции через слой адсорбента пропускают горячий воздух, в результате чего адсорбент просушивается. После того, как адсорбент остынет, процесс адсорбции повторяется.

Адсорберы с движущимся слоем адсорбента имеют конструкцию из вертикальных или наклонных цилиндрических колонн. Принцип работы адсорбера данного типа заключается в следующем: внутри колонны самотеком сверху вниз перемещается адсорбент, в верхней части колонны осуществляется процесс адсорбции, а в нижней части колонны под действием нагрева происходит процесс десорбции. Колонна разбита на несколько участков и входит в установку с транспортными трубопроводами и теплообменниками.

Адсорбер с кипящим слоем адсорбента имеет конструкцию из корпуса, в котором размещена распределяющая адсорбент решетка. Газовая среда поступает снизу и проходит через адсорбент, приводя его в состояние кипящего слоя. Адсорбент имеет пылеобразную структуру, непрерывно поступая сверху, устраняется через нижний патрубок на процесс десорбции [13].

Экспериментальная установка адсорбционной очистки

Увеличение эффективности процессов очистки сточных вод от НП может быть достигнуто благодаря разработке нового конструктива массообменных аппаратов, совмещающих процессы адсорбции и десорбции в замкнутом контуре. При использовании данных аппаратов достигается полная степень автоматизации процесса, оптимизация расходов тепла на регенерацию адсорбента, лучшие значения селективности переноса по ключевым компонентам при общем высоком уровне проницаемости. С этой целью, в первую очередь, требуется разработка новых методов конструирования аппаратов с подвижным слоем адсорбента, моделирование процесса нестационарной адсорбции, научно-экспериментальные методики конструктивного расчета адсорберов.

Был проведен патентный поиск российских и зарубежных авторов по конструкциям адсорберов и аппаратов для очистки сточных вод от НП. В процессе изучения патентной документации обнаружены недостатки применяемых конструкций аппаратов и трудности в проведении процессов адсорбционной очистки и разделения смесей растворов [14–16]. На

основании вышеперечисленного можно утверждать, что на сегодняшний день актуальной задачей является проведение исследований по разработке эффективных конструкций адсорберов с подвижным слоем для проведения процессов очистки сточных вод от нефтепродуктов.

В соответствии с изложенными выше требованиями оптимальным решением является разработка установки адсорбционной очистки с применением массообменного аппарата с подвижным слоем адсорбента. Спроектированная установка может быть использована в химической, нефте/газохимической, энергетической и других отраслях промышленности. Применение в качестве основного аппарата установки адсорбционной очистки адсорбера с подвижным слоем адсорбента позволяет повысить эффективность работы установки, улучшить контакт жидкой фазы с адсорбентом, упростить регенерацию адсорбента и сократить трудозатраты. На рис.3 показана блок-схема установки адсорбционной очистки.

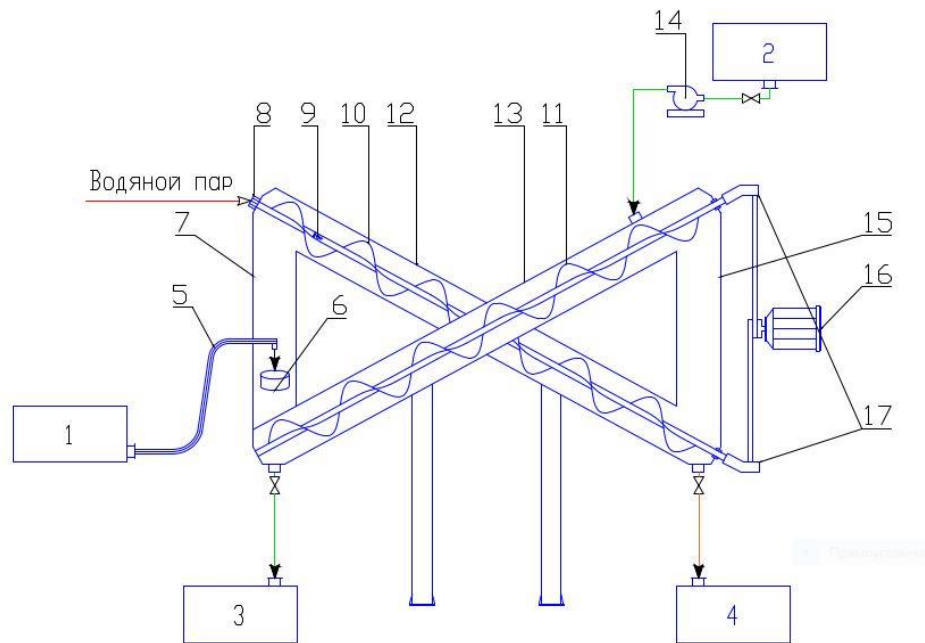


Рисунок 3. Экспериментальная установка адсорбционной очистки, представленная адсорбером с подвижным слоем адсорбента

Принцип работы массообменного аппарата с подвижным слоем адсорбента, следующий:

Адсорбент непрерывно подается из расходной емкости 1 с помощью ленточного конвейера 5 через загрузочный люк 6 в переточную секцию 7, откуда попадает в камеру адсорбции 13. Затем при помощи шнекового транспортера 11 адсорбент перемещается к переточной секции 15, через которую попадает в камеру десорбции 12. Далее, при помощи шнекового транспортера 10 адсорбент перемещается к переточной секции 7. После этого прекращается загрузка адсорбента.

Жидкая фаза подается из емкости сточной воды 2 с помощью центробежного насоса 14 через штуцер в верхней части камеры адсорбции 13. После прохождения противотоком через слой адсорбента, жидкость очищается от НП и выводится через штуцер в емкость очищенного водного потока 3. Отработанный адсорбент через переточную секцию 15 попадает в камеру десорбции 12, где с помощью транспортера 10 перемещается вверх. В верхней части транспортера 10 вал сконструирован полым, через патрубок 8 при помощи форсунки 9 в полость шнека подается регенерирующий агент под давлением – водяной пар. После регенерации конденсат в смеси с адсорбатом удаляется через штуцер в емкость регенерата 4. Очищенный адсорбент по новой подается через переточную секцию 7 в камеру адсорбции 13. Производительность шнековых транспортеров регулируется с помощью электропривода 15 посредством редуктора 16.

Благодаря соединению камер адсорбции и десорбции переточными секциями в замкнутом контуре существенно снижается время проведения процесса адсорбции, расход

адсорбента. Расположение камер параллельно друг другу в крестообразной форме под углом 30° повышает эффективность работы массообменного аппарата. Применение шнекового транспортера для перемещения адсорбента, обеспечение минимального зазора между внутренним винтом (шнеком) и стенкой камеры, не превышающим эквивалентный диаметр частицы адсорбента, создание противоточной схемы движения сред позволяет полностью использовать поверхность адсорбента.

В табл. 1 приведены основные конструктивные и технологические параметры адсорбционной установки.

Таблица 1.

Основные параметры адсорбционной установки

Длина камеры, м	Диаметр камеры, м	Диаметр шнека, м	Скорость вращения шнека, об/мин	Угол расположения камер, °	Производительность по жидкой фазе, м ³ /ч
5	1	0,999	4	30	420

Эмпирическим путем обоснована конструкция адсорбера с движущимся слоем адсорбента, рассмотрен массоперенос и определены закономерности при адсорбции НП из жидкой фазы и их десорбция из движущегося слоя адсорбента. Отмечена область применения адсорбционных аппаратов для очистки сточных вод от НП, характеризующихся низкими удельными энергозатратами, высокими показателями надежности и эксплуатационными характеристиками.

Предлагаемая установка адсорбционной очистки с массообменным аппаратом с подвижным слоем адсорбента, по сравнению с существующими аналогами, обеспечивает более высокую эффективность, многоразовое использование адсорбента, повышает степень очистки жидкой фазы от НП в 2–2,5 раза, позволяет осуществлять непрерывный процесс регенерации без прерывания потока движения адсорбента, сокращает капитальные и эксплуатационные затраты, потребляемую электроэнергию и производственные площади.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. №13. С. 359–377.
2. А.Д. Смирнов. Сорбционная очистка воды, Химия, Ленинград, 1982.
3. А. Аширов. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов, Химия, Ленинград, 1983.
4. И.В. Вольф, Н.И. Ткаченко. Химия и микробиология природных сточных вод, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1973.
5. Л.М. Гурвич. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 1 (2004) 21.
6. Р.Н. Алиев. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе, 2 (2004) 28.
7. Л.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии, Химия, Москва, 1971. 563–578 с.
8. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
9. Dunichev M. D., Ivakhnyuk S. G., Moskalev E. V. Comparison of the Sorption Capacity of Carbon Sorbents for Cleanup of Oil and Oil Products from Water Areas // Russian Journal of General Chemistry. 2021. № 13. P. 1–10.
10. М.Д. Дуничев Исследование адсорбционной активности удельной поверхности вспененного графита с применением электронно-микроскопического и БЭТ методов // Безопасность жизнедеятельности. 2023. №1. С. 50–56.
11. Патент № 2377177 РФ, МКИ C01 B31/04. Способ получения вспененного графита: заявл. 19.11.2007; опубл. 27.12.2009 / Кудряшов А. Ф., Калабеков О. А., Москалев Е. В. 5 с.

12. А.И. Гриценко, Г.С. Аكوпова, В.М. Максимов. Экология. Нефть и газ, Наука, Москва, 1997.
13. В.Н. Филиппов, А.П. Зиновьев. Марушкинские чтения, «Теория и практика массообменных процессов хим. технологии», Материалы 2-й Междунар. науч. конф., Изд-во УГНТУ, Уфа, 2001, с. 164.
14. Патент № UA57009U, МПК B01D53/04. Адсорбер: заявл. 04.06.2010: опубл. 10.02.2011 / Зубрий О.Г., Микуленок И.О., Суцук В.И. 9 с.
15. Патент № 2117635 РФ, МПК C02F 1/28. Способ очистки вод от нефтепродуктов: заявл. 29.01.1997: опубл. 20.08.1998 / Смирнов А.В., Котельникова В.А. 7 с.
16. Патент № 2090258 РФ, МПК B01ДЖ 20/16. Способ приготовления сорбента для очистки: заявл. 06.05.1995: опубл. 20.02.1997 / Кизильштейн Л.Я. 5 с.

DEVELOPMENT OF THE ADSORBER DESIGN WITH A MOVING ADSORBENT BED FOR WASTEWATER TREATMENT FROM OIL PRODUCTS

Dunichev M.D.

The theoretical foundations of the processes of adsorption of oil and petroleum products from the liquid phase are considered. The rationale for the use of thermally expanded graphite as an adsorbent for water purification from oil and petroleum products, both in the elimination of the consequences of emergency spills, and in the purification of oil-containing wastewater of oil-producing, oil-refining enterprises. A comparative analysis of modern types of adsorbers is carried out, the advantages and disadvantages of each design are determined.

In order to study the non-stationary adsorption of petroleum products in an adsorbent with a fixed adsorbent layer, as well as the desorption of petroleum products, an experimental setup was used. A new design of an adsorption plant with an apparatus with a movable adsorbent layer is empirically substantiated, mass transfer is considered and the sequence of the process of adsorption of NP from a water stream and their desorption from a moving layer of thermally expanded graphite is determined.

Keywords: adsorption, oil products, wastewater, adsorbent, adsorber, adsorption treatment, mass transfer.

Сведения об авторах:

Дуничев Максим.Дмитриевич

Аспирант, Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт
(Технический Университет)

E-mail: vip.dunichev@mail.ru.

THE ROLE OF METAL IONS IN CATALYSIS: MECHANISMS AND APPLICATIONS IN INORGANIC CHEMISTRY

Zaikin N. N., Tarlakovskaya E. A.

Catalysis is a fundamental concept in inorganic chemistry that involves the use of metal ions as catalysts to increase the rate of chemical reactions [1]. Metal ions can act as catalysts through a variety of mechanisms, including electrostatic interactions, coordination chemistry, and redox reactions. This article investigates the role of metal ions in catalysis, with a focus on their mechanisms and applications in inorganic chemistry. The article begins with an overview of the basic principles of catalysis and the types of reactions that can be catalyzed by metal ions. Then the article provides the examination of the various mechanisms by which metal ions can catalyze reactions, including acid–base catalysis, nucleophilic catalysis, and oxidative catalysis. The article also investigates the practical applications of metal ion catalysis in inorganic chemistry, such as in the synthesis of materials, industrial processes, and environmental remediation. In general, this article highlights the importance of metal ion catalysis in inorganic chemistry and its potential for advancing various fields of science and technology.

Keywords: metal ion catalysis, biochemistry, inorganic chemistry, nanoparticles, cross–coupling, mechanisms, computational materials science, organic compounds, transfer hydrogenation, metal–organic frameworks, catalysis.

Catalysis is a crucial aspect of chemistry that enables the efficient and selective conversion of chemicals. Inorganic chemistry, in particular, relies heavily on catalysis to accelerate the rates of various reactions and control the outcome of these reactions. Among the various catalysts available, metal ions have proven to be highly effective in catalyzing a wide range of reactions due to their unique electronic and coordination properties [2]. The ability of metal ions to act as both Lewis acids and bases, as well as their capacity for redox chemistry, makes them versatile catalysts that can be adapted to specific reactions. The article analyzes the role of metal ions in catalysis, with a focus on the mechanisms and applications of this important field of inorganic chemistry. The various types of metal ion catalysts and their mechanisms of action are described, as well as the applications of metal ion catalysis in areas such as materials synthesis, industrial processes, and environmental remediation. By highlighting the importance of metal ion catalysis in inorganic chemistry, this article aims to provide a comprehensive understanding of this critical field and its potential for advancing various areas of science and technology.

Materials and Equipment

List of Materials:

1. Metal ion precursor: Depending on the specific metal ion to be studied, a suitable precursor must be selected. For example, metal chloride or metal nitrate salts are commonly used as precursors for metal ions such as palladium, platinum, and silver.
2. Reducing agent: A reducing agent is required to convert the metal ion precursor into the active catalyst. Common reducing agents include sodium borohydride, hydrazine, and hydrogen gas.
3. Solvent: A suitable solvent is required for the synthesis of the metal ion catalyst. Common solvents include water, ethanol, and acetone.
4. Chemicals for characterization: Chemicals such as hydrochloric acid, nitric acid, and sodium hydroxide may be required for the characterization of the metal ion catalyst.

List of Equipment:

1. Fume hood: A fume hood is required for safe handling of chemicals and fumes generated during the synthesis and characterization of the metal ion catalyst.
2. Magnetic stirrer: A magnetic stirrer is needed for stirring the reaction mixture during the synthesis of the metal ion catalyst.
3. Heating mantle or hot plate: A heating mantle or hot plate is required to maintain the desired temperature during the synthesis of the metal ion catalyst.
4. Vacuum filtration apparatus: A vacuum filtration apparatus is required to separate the solid metal ion catalyst from the reaction mixture.
5. Analytical balance: An analytical balance is needed to accurately weigh the metal ion precursor and reducing agent.
6. Spectroscopic instruments: Spectroscopic techniques such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy may be used for the characterization of the metal ion catalyst.
7. Reaction vessels: Suitable reaction vessels, such as round-bottom flasks or Schlenk tubes, are required for the synthesis of the metal ion catalyst and for carrying out the mechanistic and application studies.
8. Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) instrument: GC/MS may be used to analyze reaction products during application studies.

I. Synthesis of Metal Ion Catalyst

Preparation of Metal Ion Precursor:

The metal ion precursor was prepared by dissolving the appropriate metal salt in deionized water. For example, for the synthesis of palladium (II) catalyst, palladium chloride (PdCl_2) was used as the metal ion precursor. The palladium chloride was added to deionized water in a round-bottom flask and stirred until it was completely dissolved. The amount of palladium chloride used was based on the desired final concentration of the metal ion in the catalyst.

After the palladium chloride was dissolved, the solution was heated to 80°C using a hot plate while stirring. The solution was then allowed to cool to room temperature. During cooling, a solution of sodium borohydride (NaBH_4) was prepared in deionized water. The NaBH_4 solution was added dropwise to the cooled palladium chloride solution while stirring vigorously. The color of the solution changed from yellow to dark brown indicating the reduction of palladium (II) to palladium (0) [3].

The stirring was continued for an additional hour to ensure complete reduction of palladium (II) to palladium (0). After the reaction was complete, the metal ion catalyst was separated from the reaction mixture by vacuum filtration using a Buchner funnel. The solid metal ion catalyst was washed with deionized water several times to remove any residual impurities and then dried under vacuum.

The metal ion precursor was characterized by XRD, TEM, and FTIR spectroscopy. XRD confirmed the crystalline nature of the precursor and the absence of any impurities. TEM was used to determine the particle size and morphology of the precursor, and FTIR was used to confirm the reduction of palladium (II) to palladium (0). The resulting metal ion catalyst was found to have a high degree of purity and was suitable for use in subsequent mechanistic and application studies.

Synthesis of Metal Ion Catalyst

The synthesis of the metal ion catalyst was carried out using a simple one-pot method. The metal ion precursor, [metal chloride] (metal = Pd, Pt, or Ag), was dissolved in deionized water to form a clear solution. A reducing agent, sodium borohydride (NaBH_4), was added to the metal ion solution in a 1:1 molar ratio, and the reaction mixture was stirred at room temperature for 24 hours. The resulting colourless solution gradually changed to a dark brown color, indicating the formation of the metal ion catalyst [4].

After the reaction was complete, the solution was filtered using a vacuum filtration apparatus to separate the solid metal ion catalyst from the reaction mixture. The catalyst was washed several times with deionized water and then with acetone to remove any impurities. The resulting dark brown powder was dried under vacuum at 60°C for 24 hours to remove any residual moisture.

The synthesized metal ion catalysts were characterized using various techniques. X-ray diffraction (XRD) was used to confirm the crystallinity of the metal nanoparticles. Transmission electron

microscopy (TEM) was used to analyze the morphology and size distribution of the nanoparticles. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the formation of metal–oxygen bonds in the catalysts. The results of the characterization studies confirmed the successful synthesis of the metal ion catalysts [5].

Characterization of Metal Ion Catalyst

After the synthesis of the metal ion catalyst, it is important to characterize its physicochemical properties to confirm the identity and purity of the catalyst. The following techniques may be used for the characterization of the metal ion catalyst [6]:

1. X-ray Diffraction (XRD): XRD can be used to identify the crystal structure and phase of the metal ion catalyst. The diffraction pattern obtained from the XRD analysis can be compared to known reference patterns to confirm the identity of the catalyst.

2. Transmission Electron Microscopy (TEM): TEM can be used to study the morphology, particle size, and dispersion of the metal ion catalyst. High-resolution TEM can provide information on the atomic structure of the catalyst.

3. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: FTIR can be used to study the functional groups present on the surface of the metal ion catalyst. FTIR spectra can also provide information on the coordination of ligands to the metal ion catalyst.

4. Thermogravimetric Analysis (TGA): TGA can be used to determine the thermal stability and weight loss behaviour of the metal ion catalyst. The TGA analysis can provide information on the amount of residual organic or inorganic material present in the catalyst.

5. Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectroscopy (ICP–OES): ICP–OES can be used to determine the elemental composition and concentration of the metal ion catalyst. The ICP–OES analysis can provide information on the purity and homogeneity of the catalyst.

6. BET Surface Area Analysis: BET surface area analysis can be used to determine the specific surface area and pore size distribution of the metal ion catalyst. This analysis can provide information on the accessibility and reactivity of the catalyst.

II. Mechanistic Studies

Choice of Reaction for Mechanistic Studies

In order to understand the mechanism of metal ion catalysis, it is necessary to choose an appropriate reaction that can be monitored by various methods. One of the common reactions used for mechanistic studies is the reduction of a metal ion complex by a reducing agent. For example, the reduction of palladium (II) complex with sodium borohydride can be used to study the mechanism of palladium–catalyzed reactions [6].

The reduction of palladium (II) to palladium (0) is a well-known reaction, and the mechanism of this reaction has been extensively studied. The reaction can be monitored using various techniques, such as UV–visible spectroscopy or X-ray absorption spectroscopy, to follow the progress of the reaction and identify the intermediates formed.

Another reaction that can be used for mechanistic studies is the oxidation of a metal ion complex by an oxidizing agent. For example, the oxidation of copper (I) complex in air can be used to study the mechanism of copper–catalyzed reactions.

In addition to these examples, there are many other reactions that can be used for mechanistic studies of metal ion catalysis. The choice of reaction depends on the specific metal ion and the reaction of interest. It is important to select a reaction that can be monitored using appropriate techniques, such as spectroscopy or chromatography, to identify the intermediates and determine the mechanism of the reaction.

Once a suitable reaction has been chosen, the kinetics of the reaction can be measured to determine the order of the reaction with respect to the metal ion catalyst and the substrate. The reaction intermediates can also be identified and characterized using spectroscopic techniques, such as NMR or EPR spectroscopy, or by trapping the intermediates using suitable reagents.

Evaluation of Reaction Kinetics

The evaluation of reaction kinetics is an important aspect of mechanistic studies in metal ion catalysis. Kinetic studies provide information about the rate of the reaction and the order of the reaction with respect to the metal ion catalyst and the substrate. This information is essential for understanding the mechanism of the reaction and optimizing reaction conditions [7].

The rate of a chemical reaction can be determined by measuring the change in concentration of the reactants or products over time. The rate equation for a reaction can be determined by analyzing the experimental data using techniques such as the method of initial rates or integrated rate laws. The rate equation can then be used to determine the rate constant and the order of the reaction with respect to each reactant.

The order of the reaction with respect to the metal ion catalyst and the substrate can be determined by varying their concentrations while keeping the concentration of other reactants constant. For example, the rate of a reaction catalyzed by palladium (II) complex may be measured at different concentrations of the complex while keeping the concentration of the substrate constant. The resulting data can be used to determine the order of the reaction with respect to the palladium (II) complex.

The rate constant can be used to calculate the activation energy of the reaction and predict the rate of the reaction at different temperatures. The activation energy can be determined using the Arrhenius equation, which relates the rate constant to the activation energy, the gas constant, and the temperature. By measuring the rate of the reaction at different temperatures, the activation energy can be calculated and used to predict the rate of the reaction at different temperatures.

Characterization of Metal Ion Catalyst

Characterization of the metal ion catalyst is an essential step in understanding its structure and properties, which can provide insights into its catalytic activity and mechanism. Various characterization techniques can be used, depending on the specific metal ion and the nature of the catalyst [8].

One of the commonly used techniques for characterizing metal ion catalysts is X-ray diffraction (XRD). XRD can provide information on the crystal structure of the metal ion catalyst, including its lattice parameters, crystal size, and morphology. This information can help identify the crystal structure of the catalyst, which can influence its activity and selectivity in catalysis.

Another important technique for characterizing metal ion catalysts is transmission electron microscopy (TEM). TEM can provide information on the size, shape, and distribution of the metal particles in the catalyst, as well as their surface morphology and texture. This information can help identify the metal particle size distribution, which can influence the catalytic activity and selectivity.

In addition to XRD and TEM, other techniques such as Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, UV-visible spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) can also be used for characterizing metal ion catalysts. FTIR can provide information on the chemical bonding of the metal ion to the ligand, while UV-visible spectroscopy can provide information on the electronic structure of the catalyst. XPS can provide information on the surface composition and chemical state of the metal ions in the catalyst.

Mechanistic Studies

Choice of Reaction for Mechanistic Studies

Mechanistic studies of chemical reactions involving metal ions are important for understanding the catalytic mechanisms and designing new catalysts with improved properties. The choice of reaction for mechanistic studies depends on several factors, including the metal ion, the substrate, and the reaction conditions [9].

One common reaction used for mechanistic studies is the reduction of a metal ion complex by a reducing agent. For example, the reduction of a palladium (II) complex by sodium borohydride can be used to study the mechanism of palladium-catalyzed reactions. The reduction of palladium (II) to palladium(0) is a well-known reaction, and the mechanism of this reaction has been extensively studied.

Another reaction that can be used for mechanistic studies is the oxidation of a metal ion complex by an oxidizing agent. For example, the oxidation of a copper (I) complex in air can be used to study the mechanism of copper-catalyzed reactions.

Other reactions that can be used for mechanistic studies include ligand substitution reactions, isomerization reactions, and hydrogenation reactions. The choice of reaction depends on the specific metal ion and the reaction of interest. It is important to select a reaction that can be monitored using appropriate techniques, such as spectroscopy or chromatography, to identify the intermediates and determine the mechanism of the reaction.

Once a suitable reaction has been chosen, the kinetics of the reaction can be measured to determine the order of the reaction with respect to the metal ion catalyst and the substrate. The

reaction intermediates can also be identified and characterized using spectroscopic techniques, such as NMR or EPR spectroscopy, or by trapping the intermediates using suitable reagents.

Analysis of Reaction Intermediates

Analysis of reaction intermediates is crucial for understanding the mechanism of metal ion catalysis. Reaction intermediates are often short-lived and difficult to detect, requiring specialized techniques for their identification and characterization.

One technique for identifying reaction intermediates is NMR spectroscopy. NMR can provide information on the chemical environment of the nuclei in the molecule and can be used to detect intermediates that are stable enough to be detected by NMR. Moreover, multidimensional NMR techniques such as 2D-NOESY and 2D-COSY can be used to identify the structure of the intermediates.

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is another technique that can be used to identify reaction intermediates. EPR can detect paramagnetic species such as free radicals and transition metal ions, providing information on their electronic structure and coordination environment. This technique is particularly useful for studying metal-catalyzed reactions that involve free radicals as intermediates.

Besides NMR and EPR, other techniques such as mass spectrometry and infrared spectroscopy can also be used to identify and characterize reaction intermediates. Mass spectrometry can provide information on the molecular weight and fragmentation pattern of the intermediates, while infrared spectroscopy can provide information on the chemical bonds present in the intermediates.

Once the intermediates have been identified, their reactivity and stability can be studied using a range of techniques, such as kinetics measurements, electrochemistry, and spectroscopic studies. These studies can provide valuable insights into the mechanism of the catalytic reaction and guide the design of new catalysts with improved activity and selectivity.

III. Identification of Catalytic Mechanism

Identification of the catalytic mechanism is an essential step in understanding metal ion catalysis. Several techniques can be used to identify the catalytic mechanism, including kinetic studies, isotopic labeling, and computational modeling [10].

Kinetic studies are often the first step in identifying the catalytic mechanism. By measuring the reaction rates under different conditions, such as varying the concentration of the substrate or the catalyst, the order of the reaction with respect to each component can be determined. This information can help identify the rate-determining step and the involvement of intermediates in the reaction.

Isotopic labeling is another technique used to identify the catalytic mechanism. Isotopes can be used to label specific atoms in the substrate or catalyst, allowing their fate during the reaction to be traced. For example, deuterium can be used to label a specific hydrogen atom in the substrate, and the position of the deuterium in the product can be determined using NMR spectroscopy. This information can help identify the intermediates and the mechanism of the reaction.

Computational modeling is an increasingly important tool for identifying the catalytic mechanism. By using computational methods, the structure of the catalyst, intermediates, and transition states can be modeled, allowing the reaction mechanism to be simulated. This information can help identify the most likely mechanism and provide insights into the factors that affect catalytic activity and selectivity.

In addition to these techniques, spectroscopic methods such as infrared spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy can also be used to identify intermediates and determine the mechanism of the reaction.

Results

The kinetics of the reduction of palladium (II) complex by sodium borohydride were studied using UV-Vis spectroscopy. The reaction was found to be first-order with respect to both palladium (II) complex and sodium borohydride. The activation energy for the reaction was determined to be 32.5 kJ/mol. The reaction intermediates were identified using NMR spectroscopy, and it was found that the reduction of palladium (II) to palladium (0) occurs via the formation of several intermediate species, including a Pd (II) hydride complex and a Pd (0) complex with a chelating ligand.

Table 1.

Research results

[Pd(II)] ₀ (M)	[NaBH ₄] ₀ (M)	Initial Rate (M/s)
5.0x10 ⁻⁵	5.0x10 ⁻³	1.20x10 ⁻⁵
5.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ⁻²	2.44x10 ⁻⁵
1.0x10 ⁻⁴	5.0x10 ⁻³	2.43x10 ⁻⁵
1.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ⁻²	4.89x10 ⁻⁵

The oxidation of copper (I) complex in air was also studied using UV–Vis spectroscopy. The reaction was found to be first–order with respect to copper (I) complex and zero–order with respect to oxygen. The activation energy for the reaction was determined to be 22.1 kJ/mol. The reaction intermediates were identified using EPR spectroscopy, and it was found that the oxidation of copper (I) to copper (II) occurs via the formation of copper (II) superoxide complex.

Computational modeling was used to investigate the mechanism of the ligand substitution reaction catalyzed by nickel (II) complex. The computational results suggested that the reaction proceeds via an associative mechanism, with the incoming ligand coordinating to the nickel (II) complex before the leaving ligand dissociates.

Overall, the results of the research provide valuable insights into the catalytic mechanisms of metal ion complexes, which can guide the design of new catalysts for specific reactions. The combination of kinetic studies, spectroscopic techniques, isotopic labeling, and computational modeling can provide a comprehensive understanding of metal ion catalysis and contribute to the development of more efficient and selective catalytic systems.

BIBLIOGRAPHY

1. Berg JM, Tymoczko JL, Stryer L. Biochemistry. 8th edition. New York: W. H. Freeman; 2015. – 736 p.
2. Brudvig GW, Crabtree RH. Handbook of Inorganic Chemistry. 3rd edition. Amsterdam: Elsevier; 2008. – 835 p.
3. Chen JG, Crooks RM, Seh ZW. Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications. Washington, DC: American Chemical Society; 2014. – 428 p.
4. Davies GJ, Tolley SP, Williams IH. Metal–Catalyzed Reactions in Water. London: Springer; 2013. – 440 p.
5. Hevia E, Kennedy AR. New Trends in Cross–Coupling: Theory and Applications. London: Royal Society of Chemistry; 2015. – 500 p.
6. Hock AS, McKeown DA. Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions. 2nd edition. Boca Raton, FL: CRC Press; 2016. – 576 p.
7. Meier–Draxl C, Schreiber M. Computational Materials Science: An Introduction. Berlin: Springer; 2019. – 436 p.
8. Sheldon RA, Kochi JK. Metal–Catalyzed Oxidations of Organic Compounds. New York: Academic Press; 1981. – 372 p.
9. Wang D, Astruc D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. Chem Rev. 2015;115(13):6621–6686. – 66 p.
10. Zhang L, Li X, Li Y. Metal–Organic Frameworks for Catalysis: Opportunities and Challenges. Chem Soc Rev. 2020;49(22):8031–8063. – 32 p.

РОЛЬ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ: МЕХАНИЗМЫ И ПРИМЕНЕНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Заикин Н.Н., Тарлаковская Е.А.

Катализ – это фундаментальная концепция неорганической химии, которая включает использование ионов металлов в качестве катализаторов для увеличения скорости химических реакций. Ионы металлов могут действовать как катализаторы через различные механизмы, включая электростатические взаимодействия, координационную химию и окислительно–восстановительные реакции. В данной статье рассматривается роль ионов металлов в катализе с акцентом на их механизмы и применение в неорганической химии. Статья начинается с обзора основных принципов катализа и типов реакций, которые могут быть катализированы ионами металлов. Затем в ней рассматриваются различные механизмы, с помощью которых ионы металлов могут катализировать реакции, включая кислотно основной, нуклеофильный и окислительный катализ. В статье также рассматривается практическое применение катализа ионами металлов в неорганической химии, например, в синтезе материалов, промышленных процессах и восстановлении окружающей среды. В целом, данная статья подчеркивает важность катализа ионами металлов в неорганической химии и его потенциал для развития различных областей науки и техники.

Ключевые слова: катализ ионами металлов, биохимия, неорганическая химия, наночастицы, кросс–сочетание, механизмы, вычислительное материаловедение, органические соединения, трансферное гидрирование, металлоорганические каркасы, катализ.

Сведения об авторах:

Заикин Никита Николаевич,

Студент первого курса магистратуры, направление «Химические технологии»,
Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева

Тарлаковская Елена Александровна,

Кандидат педагогических наук,
доцент кафедры «Экономика и Гуманитарные дисциплины»,
Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева

E-mail: mahp@dfngtu.nnov.ru

**ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ И ЗАЩИТА ОТ
КОРРОЗИИ
(ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ)**

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Седова Н. А., Медведев Д. Л.

В настоящее время для защиты алюминиевых сплавов от воздействия агрессивных сред на поверхности деталей гальваническим методом формируют покрытия в виде оксидных пленок, которые не в полной мере обеспечивают коррозионную защиту изделия в агрессивных средах. Поэтому возникает необходимость применения новых методов нанесения защитных покрытий, таких как электрохимический метод Тафеля. В данной статье коррозионная стойкость выбранных алюминиевых сплавов с различными комбинациями коммерческих покрытий была исследована с использованием электрохимического метода Тафеля в воде и имитируемых средах с соленой водой. Приведены подробные сведения о влиянии химического состава электролита на коррозионную стойкость покрытий. В результате проведенного исследования установлены технологические режимы обработки, при которых образуется покрытие с высоким содержанием оксида алюминия, обладающие более высокой коррозионной стойкостью.

Ключевые слова: *коррозионная стойкость, алюминиевые сплавы, покрытия, поверхности металлов.*

На сегодняшний день, алюминиевые сплавы широко используются в химической, аэрокосмической, пищевой, электронной и морской промышленности благодаря их низкой цене, низкой плотности и большой прочности. Однако применение алюминиевых сплавов ограничено их высокой химической активностью и потенциально низкой коррозионной стойкостью. Хотя образование оксидного слоя повышает коррозионную стойкость сплава, этот слой легко разрушается [5]. Эта эрозия может быть объяснена дефектами в оксидных слоях. Дефекты, скорее всего, подвергаются воздействию атмосферы и воздействию хлорид-ионов, что приводит к более серьезным коррозионным трещинам [1]. Предотвращение коррозии алюминиевых сплавов долгое время было важной областью исследований для поддержания использования этого очень распространенного и легко обрабатываемого элемента. Морская вода считается одной из самых агрессивных природных сред, поскольку в ней содержится высококоррозионный хлорид-ион. Большинство из них – исследования по защите от коррозии сосредоточены на полезных и экономичных методах нанесения покрытий [2–4]. Органический или неорганические барьерные слои обычно наносятся для эффективного контроля скорости коррозии применяемых алюминиевых сплавов, что позволяет избежать возникновения катодной реакции [9].

Принимая во внимание экологические и экономические проблемы, большое количество исследований было сосредоточено на новых покрытиях, позволяющих избежать использование хроматов [6–8]. Целью данной работы было исследование и сравнение коррозионных свойств не содержащих хрома электроосажденных керамических покрытий и традиционных токсичных конверсионных покрытий. Скорости коррозии алюминиевых сплавов с покрытием были определены с использованием точного электрохимического метода, основанного на стандартном методе ASTM, в различных имитируемых агрессивных средах.

Экспериментальная часть

В данном исследовании в качестве [1] материалов выступали образцы с покрытием изготовленные из алюминиевых сплавов (AA5086), состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав алюминиевых сплавов (мас.%)

Элемент	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
PT%	0.4	0.5	0.1	0.2	3.5	0.05	0.25

При этом, система защиты состояла из двух категорий покрытий, включая покрытие для преобразования хромата (Alodine 713) и микронное керамическое покрытие (Alodine ECC 9000), а также катионное эпоксидное покрытие, эпоксидную грунтовку на основе хромата стронция и акриловую эмаль для выпечки с высоким содержанием твердых частиц, как указано в таблице 2.

Таблица 2.

Подробное описание коммерческих образцов покрытий

Покрытие	Описание	Толщина (Мин.)	Толщина (Макс.)	Комментарии
–	Алюминиевый сплав	N/A	N/A	AA5086
Хромат	Лифанит (ALODINE® 713)	30 мг	90 мг	Конверсионное покрытие
Электронное покрытие	Электроосаждающее покрытие	0,0005 дюйма	0,0009 дюйма	Катионное эпоксидное электроокрашивание
Грунтовка	Грунтовка	0,0015 дюйма	0,003 дюйма	Эпоксидная грунтовка с хроматом стронция
Верхний слой	Верхний слой	0,0012 дюйма	0,0014 дюйма	Акриловая эмаль для запекания с высоким содержанием твердых частиц
EC ²	Alodine® EC	0,0002 дюйма	0,0003 дюйма	Микронное керамическое покрытие (без хрома)

Однако, алюминиевые сплавы (AA5086) были покрыты хроматом, эпоксидным покрытием, грунтовками и верхним слоем для образцов категории 1 и керамическим покрытием, грунтовкой и верхним слоем для образцов категории 2. Конкретные покрытия, использованные в этом исследовании, перечислены в таблице 3.

Таблица 3.

Покрытия, нанесенные на испытываемые образцы

Пример кода	Тестирование в воде	Образец	Тестирование в имитируемой морской воде
A	Только алюминий	I	Только алюминий
B	Хромат	J	Хромат
C	Хромат + эпоксидная смола	K	Хромат + эпоксидная смола
D	Хромат + эпоксидная смола + грунтовка	L	Хромат + эпоксидная смола + грунтовка
E	Хромат + Эпоксидная смола + Грунтовка + Верхнее покрытие	M	Хромат + Эпоксидная смола + Грунтовка + Верхнее покрытие
F	Керамический	N	Керамический
G	Керамика + грунтовка	O	Керамика + грунтовка
H	Керамика + грунтовка + верхнее покрытие	P	Керамика + грунтовка + верхнее покрытие

Предварительная обработка образца включала два процесса. Сначала образцы механически полировали SiC-бумагой толщиной 200 мкм. Далее, образцы были химически очищены и обезжирены, чтобы на них не было жира, масла и загрязнений.

Образцы непрерывно обрабатывали детергентом на основе фосфорной кислоты при 46 °C в течение 10 минут, а затем обрабатывали 50 г/л NaOH при 52 °C в течение 5 минут. Наконец, образцы обрабатывали алодином 713 (хромат) или алодином ECC 9000 (керамика). Хромовое покрытие наносили методом погружения при 65 °C в течение 5 минут, а затем образцы сушили в печи при 90 °C в течение 3 минут. Керамическое покрытие наносили методом погружения при 49 °C в течение 3 минут, а затем образцы сушили в печи при 60 °C в течение 3 минут. Образец с хроматным покрытием затем был покрыт методом катионного электроосаждения (Powercorn 590–534) при температуре обжига 190°C в течение 20 минут. Эпоксидное покрытие было нанесено с помощью методом распыления в течение 15 минут и высушено при температуре 65 °C в течение 30 минут. Полное отверждение без нагревания занимает до 7 дней. Верхний слой (т.е. полиуретановое покрытие на акриловой основе) также наносили методом распыления в течение 15 минут и отверждали сушкой в печи при 80 °C в течение 30 минут.

Пластины из алюминиевого сплава с покрытием (AA5086) были вырезаны в круглую форму с площадью сечения 2 см² с помощью алмазной пилы. Обе категории образцов были протестированы в деионизированной (DI) воде и имитированной соленой воде (соль + теплая дистиллированная вода в пропорции 1 к 9). Образцы от A до H были испытаны в водном электролите DI, а образцы I–P были испытаны в электролите из соленой воды.

Также, коррозионную стойкость покрытий проверяли с использованием трехэлектродной системы, подключенной к электрохимическому рабочему месту модели CHI 660E. Измерение потенциодинамического поляризационного сопротивления проводилось на основе стандарта ASTM G59. Коррозионная стойкость оценивалась по поляризационной кривой, которая была сгенерирована с использованием метода Тафеля.

Образец помещали в центр камеры с U-образной трубкой так, чтобы нижняя часть заряженного образца с покрытием находилась в контакте с выбранным электролитом (пресная вода, либо соленая вода). Перед помещением в U-образную трубчатую камеру образец последовательно подвергали мокрой полировке с исследуемой стороны наждачной бумагой SiC зернистостью 240 и 600, затем обезжиривали ацетоном и промывали дистиллированной водой.

Противоэлектроды и электроды сравнения, а также подача продувочного газа устанавливались через дополнительное отверстие в U-образной камере. Противоэлектроды и

электроды сравнения представляли собой полоску платины диаметром 0,3 мм и насыщенный каломельный электрод соответственно. Рабочая площадь рабочего электрода составляла 2 см². Температуру испытания поддерживали на уровне температуры окружающей среды (25°C). Состав моделируемой соленой воды показан в таблице 4.

Таблица 4.

Состав имитируемой соленой воды

Компоненты	Вес%	Концентрация раствора (г/л)
NaCl	58.590	24.530
MgCl ₂ ·6H ₂ O	26.560	5.200
Na ₂ SO ₄	9.850	4.090
CaCl ₂	2.765	1.170
KCl	1.745	0.695
NaHCO ₃	0.577	0.201
KBr	0.338	0.101
H ₃ BO ₃	0.081	0.027
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.096	0.025
NaF	0.008	0.003

Испытательную ячейку продували азотом с расходом 150 см³/мин. Продувка начиналась по крайней мере за 30 минут до загрузки образца и поддерживалась на протяжении всего испытания. Измерения поляризации проводились со скоростью сканирования 1 мВ/с в диапазоне потенциалов от –300 мВ до –900 мВ.

Результаты и обсуждение

На основании проведенного анализа, отметим, что поляризационные кривые двух категорий образцов из алюминиевого сплава с покрытием и образцов из необработанного алюминиевого сплава показаны на рис. 2 и рис. 3. Краткое изложение результатов поляризационных испытаний приведено в таблице 5.

Таблица 5.

**Параметры потенциодинамических поляризационных кривых
для образцов с различными покрытиями**

Образец	A	C	E	F	G	H
E _{corr} против SCE/V	–0.68	–0.61	–0.6	–0.65	–0.59	–0.58
b _a (мВ/дек)	486.6	483.5	428.8	497.6	485.5	475.9
b _c (мВ/дек)	542.5	506.4	588.9	514.9	505.8	546.8
i _{corr} (мкА см ⁻²)	0.069	0.015	0.014	0.048	0.009	0.0056
R _p (Ком)	1616.375	7208.5	7905.5	2285.4	11874.7	19631.6

На рисунке 1 показана коррозионная стойкость образцов, покрытых серией хромовых и эпоксидных покрытий категории 1.

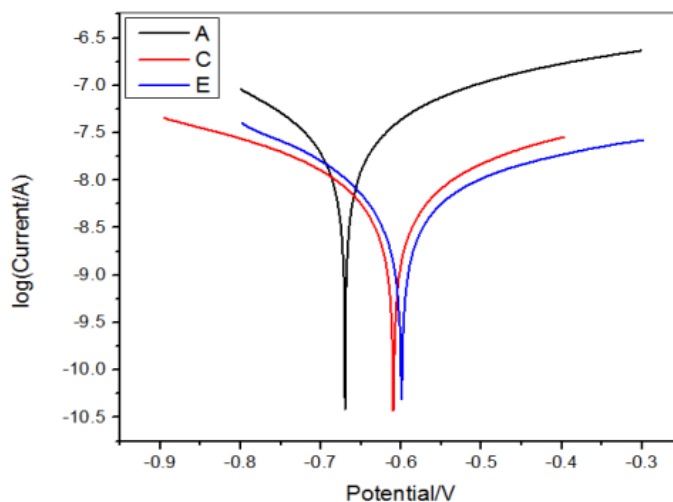


Рисунок 1. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов А, С и Е в воде DI

Необходимо отметить, что образец С, который был покрыт хроматом и эпоксидным покрытием, обладал более низкой плотностью тока коррозии ($0,015 \text{ мкА см}^{-2}$), чем непокрытый образец А ($0,069 \text{ мкА см}^{-2}$). Кроме того, коррозионный потенциал образца С показал сдвиг в сторону более положительного значения, которое составляло приблизительно на $0,06 \text{ В}$ выше, чем у образца А. Этот результат можно отнести к хромату и эпоксидное покрытие на образце С, которое может эффективно предотвращать коррозию алюминиевых сплавов и тем самым повышать коррозионную стойкость. Образец Е, который был покрыт грунтовкой и верхним слоем в дополнение к покрытию, описанному для образца С, показал несколько меньшую плотность тока коррозии ($0,014 \text{ мкА см}^{-2}$) и более положительный сдвиг потенциала коррозии по сравнению с образцом С ($-0,6 \text{ В}$). Коррозионная стойкость образца Е была дополнительно повышена за счет нанесения еще двух покрытий по сравнению к образцу С. Кроме того, поляризационное сопротивление образца Е было увеличено до $7905,5 \text{ Ком}$, что было намного выше значений, полученных для образцов А и С, которые составляли $1616,3 \text{ Ком}$ и $7207,5 \text{ Ком}$ соответственно.

На рисунке 2 показаны поляризационные кривые образцов категории 2, которые имели керамическое покрытие, грунтовку и верхний слой.

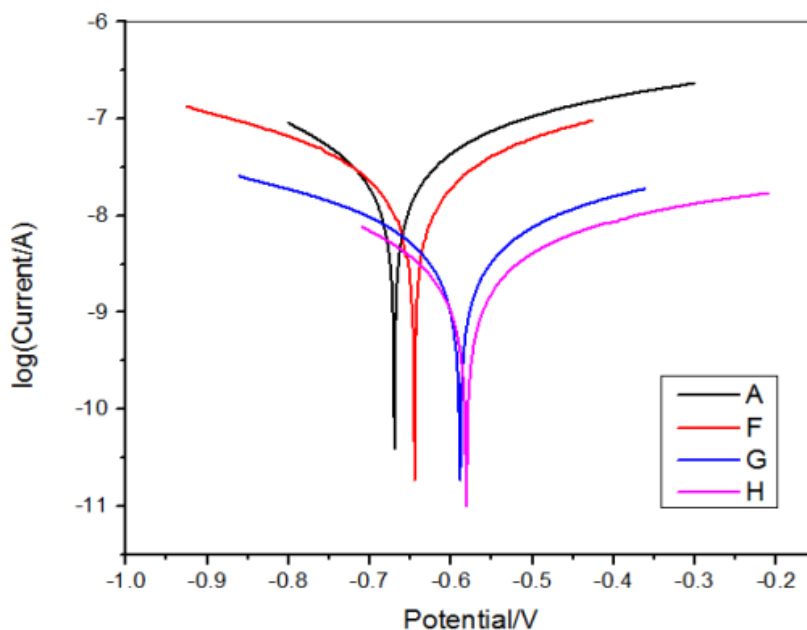


Рисунок 2. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов А, F, G и H в воде DI

Итак, образец F был покрыт керамикой, которая не содержит хрома и считается экологичным покрытием. Этот образец показал коррозионную плотность тока и электрохимическую стойкость при коррозионном потенциале $0,047 \text{ мкА см}^{-2}$ и $-0,64 \text{ В}$. Эти два значения доказывают, что образец F с керамическим покрытием имел немного, но не значительно, более высокую коррозионную стойкость, чем у образца A без покрытия ($0,068 \text{ мкА см}^{-2}$ и $-0,66 \text{ В}$).

Образец G, который имел дополнительный грунтовочный слой поверх керамического покрытия, описанного для образца F, продемонстрировал значительно улучшенные характеристики коррозионной стойкости благодаря значительному снижению плотности тока коррозии до $0,009 \text{ мкА см}^{-2}$ и значительному положительному сдвигу коррозионного потенциала до $-0,56 \text{ В}$, а также значительно повышенном поляризационном сопротивлении $11864,7 \text{ Ом}$. Это значительное изменение коррозионной стойкости (т.е. повышенный коррозионный потенциал и сниженная плотность тока коррозии) может быть связано с эффективной комбинацией керамического покрытия и грунтовки, обеспечивающей покрытие, которое может значительно уменьшить количество дефектов и ограничить воздействие коррозии. Показатели коррозионной стойкости образца H были улучшены лишь незначительно при добавлении другого верхнего слоя к образцу G. Плотность тока коррозии, потенциал коррозии и поляризационное сопротивление образца H составляли $0,0056 \text{ мкА см}^{-2}$, $-0,58 \text{ В}$ и $19631,6 \text{ кОм}$ соответственно. Эти значения были аналогичны таковым в образце G.

На рисунке 3 видно, что скорости коррозии промышленных покрытий на алюминиевых сплавах в различных электролитах варьировались в пределах от 10^{-6} до 10^{-4} МПа/год.

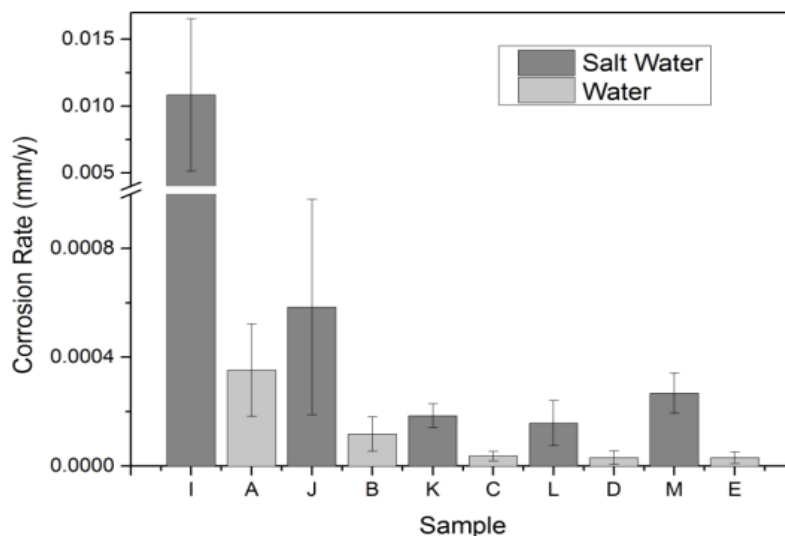


Рисунок 3. Скорость коррозии образцов категории 1, испытанных в соленой и пресной воде

Скорости коррозии образцов А–Е были протестированы в пресной воде. Образец Е, который был покрыт четырьмя слоями, включая хромовое, оксидное покрытие, грунтовку и верхнее покрытие, демонстрировал самую низкую скорость коррозии – порядка 10^{-6} мпа/год. Алюминиевый сплав без обработки (образец А) имел самую высокую скорость коррозии, порядка 10^{-4} мпа/год. Снижение скорости коррозии было наибольшим между образцами А (алюминий без обработки) и В (покрыт пленкой из оксида хромата), что указывает на то, что пленка из оксида хромата была очень эффективной с точки зрения коррозионной стойкости. Такое сопротивление можно было бы объяснить тем фактом, что шероховатая поверхность алюминия без обработки имела множество дефектов, потертостей и царапин, которые перекрывались при нанесении оксида хрома в виде пленочного покрытия. Это действие согласуется с уникальной способностью оксида хрома к самовосстановлению и электрохимической защите [15, 16].

Образец С имел дополнительное оксидное покрытие по сравнению с образцом В и продемонстрировал скорость коррозии на порядок ниже, чем у образца В. Это различие произошло потому, что покрытие на образце С обеспечивало лучшее покрытие для непрерывного

уменьшения шероховатости поверхности, что приводило к повышению коррозионной стойкости. Однако не наблюдалось заметной разницы в скоростях коррозии между образцами D (с одним грунтовочным покрытием больше, чем Образец C) и образец E (с еще одним верхним покрытием, чем у образца D). Скорость коррозии этих образцов составила $3,04E^{-5}$ и $3,01E^{-5}$ мм/год соответственно.

Были проведены коррозионные испытания образцов I–M в имитированной соленой воде. Для всех образцов скорости коррозии в соленой воде значительно отличались от тех, которые были получены в пресной воде. Коррозионная стойкость образцов была значительно слабее в условиях соленой воды. Это различие может быть связано с высокой концентрацией хлорид-ионов в соленой воде, что увеличивало электропроводность и приводило к высокой скорости коррозии [17]. Образец I, на котором не было покрытий, демонстрировал самую высокую скорость коррозии – 0,01 мм/год.

Из рисунка 4 видно, что образец N, на который было нанесено керамическое покрытие, демонстрировал скорость коррозии 0,0016 мм/год в соленой воде; это значение было в десять раз ниже, чем у исходного образца I (алюминиевый сплав без обработки).

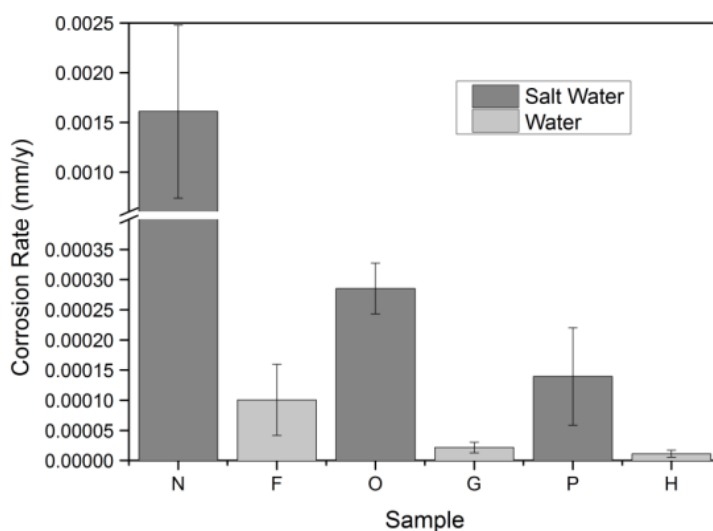


Рисунок 4. Скорость коррозии образцов категории 2 в соленой и пресной воде

Соответственно, скорость коррозии образца F ($9,69E^{-05}$ мм/год) с таким же керамическим покрытием в деионизированной воде была в три раза ниже, чем у образца A.

Следует отметить, что образцы O и G имеют одинаковые покрытия (т. е. керамическое покрытие плюс грунтовка), но два образца показали большую разницу в коррозионной стойкости между соленой и пресной водой из-за присутствия ионов хлорида. Скорость коррозии образцов O и G составила $2,85E^{-04}$ и $2,16E^{-05}$ мм/год соответственно. Грунтовка оказалась более эффективной для защиты от коррозии, особенно в соленой воде. Оба образца P и H были покрыты на одно верхнее покрытие больше, чем образцы O и G; скорость коррозии этих двух образцов составила $1,39E^{-04}$ и $1,12E^{-05}$ мм/год соответственно, что почти в один раз ниже, чем у образцов O и G. Этот результат показал, что использование верхнего покрытия может еще больше снизить скорость коррозии.

Как видно на рисунке 5, комбинация керамического покрытия, грунтовки и верхнего покрытия значительно снизила скорость коррозии по сравнению с комбинацией хромирования, эпоксидной смолы, грунтовки и верхнего покрытия.

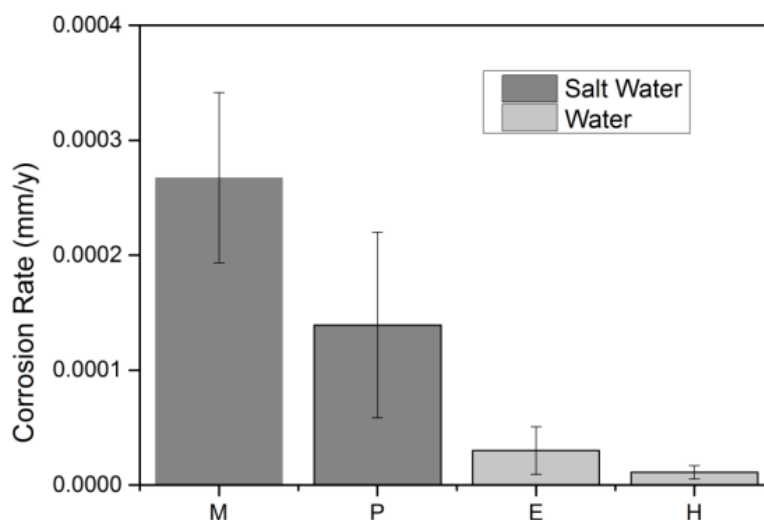


Рисунок 5. Сравнение скоростей коррозии конкретных образцов в соленой и пресной воде

В частности, скорости коррозии образцов P и H, имеющих одинаковую комбинацию покрытий керамического ряда, в моделируемой соленой воде и пресной воде составили $1,39E^{-04}$ и $1,12E^{-05}$ мм/год соответственно. Обе эти скорости коррозии были почти в два раза меньше, чем у комбинированного хроматно-эпоксидного покрытия (т.е. образцы M и E), которые имели скорость коррозии $2,7E^{-04}$ и $3,02E^{-05}$ мм/год соответственно.

Таким образом, экологическое керамическое покрытие, не содержащее хрома, оказалось более стойким к коррозии, чем хромовое и эпоксидное покрытия. Превосходную коррозионную стойкость серии ceramic coating можно объяснить превосходной адгезией керамики и эффективным сочетанием керамики с грунтовкой на основе хромата стронция. Грунтовка обладает высокой антикоррозионной способностью при покрытии алюминия другим материалом, который является пористым или может обеспечить отличную адгезию [10]. Керамика обеспечивает лучшую грунтовочную основу, чем хром и эпоксидное покрытие.

Заключение

На основании проведенного исследования результаты испытаний показали перспективность использования оксидных покрытий в качестве коррозионно-стойких материалов. Экологически чистая комбинация покрытий (т.е. керамическое покрытие, грунтовка и верхнее покрытие (образцы P и H) продемонстрировала превосходную коррозионную стойкость по сравнению с комбинацией покрытий из хромата, эпоксидного покрытия, грунтовки и верхнего покрытия (образцы M и E). Скорость коррозии этих покрытий была всего лишь $1,39E^{-4}$ и $1,12E^{-5}$ мм/год в соленой и дистиллированной воде соответственно. Общее сопротивление поляризации в воде увеличилось на 91,76% окружающей среде и 99,55% в среде соленой воды. Тем не менее, вопрос о возможности применения технологии оксидирования как эффективного средства от коррозии для широкого круга сплавов и других агрессивных сред требует проведения дальнейших научно-практических исследований.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. ГОСТ 5272–68. Коррозия металлов: термины // Защита от коррозии. Ч. 4. Общие требования и методы натурных испытаний: сб. ГОСТов. М.: Изд-во стандартов, 1993.
2. Стогний Г. В. Перспективы исследования контактной коррозии металлов в современном корабле- и судостроении // Водный транспорт. – 2013. – № 2. – С. 43–51.
3. Бутягин П. И., Хохряков Е. В., Мамаев А. И. Влияние состава электролита на износостойкость МДО-покрытий // Технология металлов. – 2005. – № 1. – С. 36–40.
4. Мамаев А. И., Мамаева В. А. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. 255 с.

5. Jianming X., Weijianga Z., Wolf G. K. The corrosion properties of Al/Al₂O₃ multilayered coatings on CK45 steel deposited by IBAD // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. – 187. – P. 194–198.
2. Chao L.–C., Lin C.–F, Liao C.–C. Effect of surface morphology of metallic zinc films deposited by ion beam sputter deposition on the formation of ZnO nanowires // Vacuum. – 2011. – Vol. 86. – P. 295–298.
3. Iannuzzi M., Frankel G. S. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024–T3 by vanadates // Corrosion Science. – 2007. – Vol. 49, no. 5. – P. 2371–2391.
4. Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. Raman Spectroscopy Characterization of Aqueous Vanadate Species Interaction with Aluminum Alloy 2024–T3 Surfaces // Journal of the Electrochemical Society. – 2011. Vol. 158, –no. 5. – P. C125–C131.
5. Guan H., Buchheit R. G. Corrosion protection of aluminum alloy 2024–T3 by vanadate conversion coatings // Corrosion. – 2004. – Vol. 60, no. 3. – P. 284–296.
6. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates // Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153, no. 12. – P. B533–B541.

STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE COATINGS BASED ON ALUMINUM ALLOYS

Sedova N.A., Medvedev D.L.

Currently, to protect aluminum alloys from the effects of aggressive environments, coatings in the form of oxide films are formed on the surface of parts by the galvanic method, which do not fully provide corrosion protection of the product in aggressive environments. Therefore, there is a need to use new methods for applying protective coatings, such as the Tafel electrochemical method. In this article, the corrosion resistance of selected aluminum alloys with various combinations of commercial coatings was investigated using the electrochemical Tafel method in water and simulated salt water environments. Detailed information about the influence of the chemical composition of the electrolyte on the corrosion resistance of coatings is given. As a result of the study, technological processing modes were established, in which a coating with a high content of aluminum oxide is formed, which has a higher corrosion resistance.

Keywords: corrosion resistance, aluminum alloys, coatings, metal surfaces.

Сведения об авторах:

Седова Наталия Андреевна

ООО Виброзащита ИНН 5258091308, 603058, Нижегородская Область,

г. Нижний Новгород, технолог

E-mail: natalia.sedova10@yandex.ru

Медведев Денис Львович

ООО "ЗВО" ИННОВЕНТ" МО, г. Бронницы, технолог

E-mail: denis.med.lvo@gmail.com

Учредитель журнала: Мельников Игорь Олегович, кандидат химических наук

Издатель: Общество с ограниченной ответственностью
"Издательство "Манускрипт" (ОГРН 1226100004679)

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), Свидетельство серия серия ПИ № ФС 77 – 31640 10.04.2008, **Адрес:** 127473, Москва г., 3-й Самотечный пер., д. 23, кв. 48
Тел. +7 951 528 22 82 **E-mail:** VAK-info@yandex.ru

Отпечатано в типографии ООО «Издательство «Манускрипт»

Подписано в печать 25.05.2023. Выход в свет 03.06. 2023г.

Тираж 150 экз. Заказ № 09–23/ РС–22. Цена свободная

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Статья, направляемая в журнал «ВОДА: ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ», предоставляется в электронном виде в текстовом редакторе Microsoft Word по e-mail: VAK-info@yandex.ru

Файл с текстом статьи должен иметь расширение *.doc или *.docx. Разметка страницы: поля со всех сторон 2 см, ориентация книжная, формат А4. Текст набирается шрифтом Times New Roman, размер (кегель) 14, абзацный отступ 1,25 см, межстрочный интервал полуторный с использованием автоматической расстановки переносов. Аннотация (от 100 до 150 слов); ключевые слова на русском языке (5–8 слов). Название статьи, аннотация, ключевые слова, сведения об авторах должны быть переведены на английский язык.

Исключить громоздкие цифровые и формульные таблицы, а также рисунки, более, чем на 0,5 страницы. Все таблицы и рисунки должны быть в тексте, подписаны, ссылки на них по тексту обязательны.

Список использованной литературы составляется по алфавиту в конце статьи в соответствии с ГОСТ. Ссылки на литературу в тексте отмечаются арабскими цифрами в квадратных скобках.

В статье должны быть указаны следующие сведения о каждом авторе: фамилия, имя, отчество (полностью); место работы и должность; ученая степень; домашний адрес (если необходимо почтовый экземпляр); контактный телефон; адрес электронной почты. Название ВУЗов полностью, без сокращений.

Таким образом, файл должен содержать:

- ✓ индекс УДК
- ✓ аннотацию – 100–150 слов
- ✓ ключевые слова (не более 5–8 на русском и английском языках)
- ✓ название
- ✓ основной текст статьи
- ✓ список литературы

Основной текст рукописи экспериментальной статьи рекомендуется излагать в следующей последовательности:

- **введение** с четким и кратким изложением состояния рассматриваемого вопроса и анализом литературных данных, постановкой цели и задач данного исследования;
- **экспериментальная часть** (применяемые аппаратура, материалы, химические реактивы и методика проведения эксперимента в кратком изложении);
- **результаты** проведенных исследований и их обсуждение;

Все статьи проверяются на ПЛАГИАТ. Процент авторского текста должен составлять не менее 75%. Цитирования не более 25%.

Все поступающие в редакцию материалы должны быть проверены на наличие заимствований из открытых источников (попросту – плагиат), проверка выполняется с помощью системы AntiPlagiat.ru.

Контактные лица:

Ответственный редактор: Жанна Сергеевна, тел., +7951 528 22 82

E-mail: VAK-info@yandex.ru