К читателям

С 1998 года в Ярославле проводится Российская научная конференция школьников «Открытие». Ежегодно Оргкомитет получает сотни научно-исследовательских работ со всех концов нашей страны и из-за рубежа. География конференции насчитывает уже 78 субъектов Российской Федерации. За прошедшие годы в конференции также участвовали школьники Финляндии, Чехии, Армении, Латвии, Молдовы, Беларуси и Украины.

22-24 апреля 2016 г. состоялась XIX Российская научная конференция школьников «Открытие». После тщательного анализа и отбора согласно критериям и требованиям, предъявляемым к научным исследованиям, на очный этап конференции было допущено 337 работ. Доклады школьников прозвучали на 28 тематических секциях по всем направлениям науки. Согласно ежегодной статистике конференции «Открытие» на естественно-научные секции поступает больше работ, чем на гуманитарные, что говорит об устойчивом интересе школьников к данным научным сферам.

В этом году Оргкомитет конференции получил возможность опубликовать полные тексты исследовательских работ по химии и биологии призеров конференции благодаря *генеральному партнеру конференции – группе компаний «Р-Фарм»*. Эта компания в течение нескольких лет оказывает поддержку юным естествоиспытателям, школьникам, серьезно увлеченным химией и биологией. «Р-Фарм» проводит специальные конкурсы, конференции, семинары, экскурсии на фармакологические предприятия, встречи сотрудников со школьниками и студентами,

Депутат Ярославской областной Думы, генеральный директор Акционерного общества «Фармославль» группы компаний «Р-Фарм» отметил: «...в рамках подписанного между «Р-Фарм» и Правительством области соглашения о реализации пилотного образовательного проекта для талантливых старшеклассников, мы имеем возможность вести систематическую работу и активно взаимодействовать со школами и образовательными центрами. Конференция «Открытие» – один из важнейших шагов в данном направлении».

В нашем издании собраны лучшие исследовательские работы по химии и биологии, представленные обладателями дипломов I, II и III степени XIX Российской научной конференции школьников «Открытие».

Исследовательские работы в сборнике печатаются с некоторыми сокращениями. Полные тексты исследований призеров Российской научной конференции школьников «Открытие» 1996-2016 гг. (в авторском варианте) опубликованы на официальном сайте конференции: http://otkrytie.edu.yar.ru/discover/materials.html.

Публикация – это определенный итог работы, подтверждение авторского права и возможность распространения своих достижений.

Сборник материалов конференции «Открытие» 2016 года окажется полезным и для его авторов, и для начинающих исследователей, и для педагогов. Данное издание может исполнять роль практического пособия.

Кобаламин и его свойства. Изучение содержания цианидов в продуктах питания

ГОРОЗИЯ ЮЛИЯ, РУСИНА ЕЛЕНА

МАОУ лицей № 21, 10 класс, г. Иваново

Научные руководители: Лапшина Вера Анатольевна, учитель лицея; Сальников Денис Сергеевич, кандидат химических наук, доцент; Макаров Сергей Васильевич, профессор, зав. кафедрой ТППиБТ ИГХТУ

Актуальность. Витамин В12, кобаламин, является важнейшим компонентом, участвующим в кроветворении, регулирующим жировой и углеводный баланс организма и оказывающим огромное влияние на функционирование нервной системы. Одним из важнейших свойств В12 является его способность стабилизировать цианиды.

Человек часто сталкивается с цианидами, сам этого не замечая. Многие любят раскалывать косточки абрикосов и есть приятные на вкус ядра. Однако не все знают, какая опасность кроется в них, ведь там содержится синильная кислота. И все же, так ли опасны косточковые для человека?

Цель исследования – изучить витамин B12, его стабилизирующие свойства, а также содержание синильной кислоты в косточковых и миндале.

Задачи исследования:

- 1) Собрать, проанализировать и изучить материалы по данной проблеме.
- 2) Выяснить, насколько опасен цианогенный гликозид, содержащийся в продуктах питания для человека.
- 3) Провести эксперимент.
- 4) Сделать выводы по данной проблеме.

Методы исследования: теоретические (анализ источников информации по проблеме; обобщение результатов исследования); эмпирические (эксперимент; инструментальный метод исследования (центифугирование, спектрофотомерия); анализ полученных результатов).

Гипотеза. Витамин В12 имеет ряд полезных свойств, в том числе способность стабилизировать цианиды. Влияние цианидов на человека имеет резко негативный характер. Однако опасность цианида, содержащегося в косточках яблок и сладком миндале, преувеличена — ведь в данных продуктах питания его концентрация невелика и он находится в связанном виде.

Объекты исследования – циано- и аквакобаламин, синильная кислота в косточках яблони и миндале.

Предмет исследования – свойства витамина В12 и содержание цианидов в косточковых.

1. Теоретическая часть

1.1. Классификация витаминов

Витамины делят на 2 группы: водорастворимые и жирорастворимые (Приложение 1). Так как водорастворимые витамины растворимы в воде, при их избыточном поступлении в организм они быстро выводятся из организма.

Жирорастворимые витамины хорошо растворимы в жирах и при их избыточном поступлении с пищей легко накапливаются в организме, что может вызвать расстройство обмена веществ, называемое гипервитаминозом, и даже гибель организма.

1.2. Витамин В12

Кобаламинами называют витамины В12, то есть группу

кобальтсодержащих биологически активных веществ. К ним относят собственно цианокобаламин, гидроксикобаламин и две коферментные формы витамина B12. Витамин B12 также называется внешним фактором Касла.

В начале XX века исследователь-физиолог В.Мерфи проводил опыты над искусственно анимизироваными собаками. Те животные, которым ученый давал печень, излечивались от недуга. Дж.Уилл и Дж.Майнот после своих исследований пришли к заключению, что фактором, излечивающим от анемии собак, является вещество витаминной природы. За эти исследования в 1934 г. ученые были награждены Нобелевской премией.

Витамин В12 был впервые выделен из печени в кристаллическом виде в 1948 г.

В 1955 г. Дороти Ходжкен с помощью рентгеноструктурного анализа расшифровала структуру этого витамина. За эту работу в 1964 г. ей была присуждена Нобелевская премия.

В 1973 году химик Роберт Бёрнс Вудворд разработал схему полного химического синтеза витамина В12, ставшую классикой для химиков-синтетиков.

Стоит отметить, что витамин B12 — это одно из немногих веществ, за которые было присуждено сразу три Нобелевские премии.

B12 имеет самое сложное строение по сравнению с другими витаминами (Рис. 1).

Основой структуры витамина является корриновое кольцо. Коррин во многом похож на порфирин (сложная химическая структура, входящая в состав гема, хлорофилла и цитохромов). Основным его отличием от порфирина является то, что два пиррольных цикла в составе коррина соединены между собой непосредственно, а не

метиленовым мостиком. В центре корриновой структуры располагается ион кобальта. Четыре координационных связи кобальт образует атомами азота. Ещё одна координационная связь соединяет бальт с диметилбензимидазольным нуклеотидом. Последняя, шестая координационная связь кобальта остаётся свободной: именно по этой связи и присоединяется цианогруп-

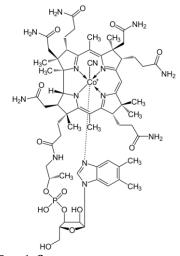


Рис. 1. Строение молекулы витамина В12

Естественно-научные исследования школьников. Химия

па, гидроксильная группа, метильный или 5'дезоксиаденозильный остаток с образованием четырёх вариантов витамина В12, соответственно. Ковалентная связь «углерод-кобальт» в структуре цианокобаламина — единственный известный в живой природе пример ковалентной связи «переходный металл-углерод».

Цианокобаламин обладает гемопоэтическим и метаболическим эффектами. После попадания в организм он преобразуется в кобамамид, который необходим для восстановления фолиевой и тетрагидрофолиевой кислоты. Кобамамид является важнейшим компонентом, необходимым для образования креатина, ДНК и многих других веществ.

В результате применения витамина В12 активируется свертывающая система крови и повышается способность тканей организма к регенерации. Помимо этого, данный лекарственный препарат оказывает благотворное воздействие на функцию нервной системы и печени, а также понижает концентрацию холестерина в крови.

Витамин В12 также применяется в лечении анемии, ведь именно его недостаток является одной из причин возникновения этого заболевания.

Показания к применению цианокобаламина и кобамамида следующие:

- Травмы и воспалительные процессы;
- Энцефаломиелит;
- Рассеянный склероз;
- Медленное срастание костей;
- Для ускорения восстановления организма после хирургических вмешательств на опорно-двигательном аппарате;
- Заболевания пищеварительного тракта, при которых нарушено усвоение витамина B12;
- Профилактика дефицита витамина В12 при приеме бигуанидов, парааминосалициловой кислоты, больших количеств витамина С;
- Злокачественные опухоли поджелудочной железы и кишечника;
- Длительный стресс;
- Длительно протекающие инфекционные заболевания;
- Заболевания почек;
- Строгая диета или вегетарианство.

Показания к применению гидроксокобаламина следующие:

- Отравление цианидами (умышленное или случайное);
- Дистрофия или недостаток массы тела у новорожденных детей;
- Выздоровление после перенесенных инфекционных заболеваний;
- Спру;
- Невралгия тройничного нерва; Болезнь Лебера;
- Мигрень;
- Алкогольный психоз («белая горячка»).

Для многих показаний употребление витамина носит скорее рекомендательный характер, ведь биологически активное вещество B12 не является лекарством.

Это единственный витамин, синтезируемый почти исключительно микроорганизмами: бактериями, актиномицетами и сине-зелёными водорослями. Как продукт деятельности микрофлоры, в пищеварительном тракте любого животного, этот витамин вырабатывается микроорганизмами, однако он не может усваиваться, так как образуется в толстой кишке и не может попасть в тонкую кишку для усвоения организмом.

Как известно, аквакобаламин является противоядием при отравлении цианидами. Его детоксикационное действие сводится к замещению гидроксила на СN-группу. Образующийся в результате данной реакции комплекс есть не что иное, как упомянутый витамин В12. Широко распространены отравления цианидом в золотодобывающей промышленности, поэтому работники предприятий употребляют В12 для профилактики.

1.3. Гликозиды

Гликозиды — это природные углеводосодержащие вещества органического характера, преимущественно растительного происхождения. Гликозидная часть их молекулы — гликон, углеводный компонент, являющийся формой сахаров, — связана через атом кислорода, серы или азота или непосредственно с радикалом органического соединения, не являющегося сахаром — агликоном или генином — не содержащей углеводов части молекулы гликопротеидов, гликолипидов, гликозидов и других углеводсодержащих высокомолекулярных соединений.

Агликоны гликозидов по химическому строению бывают алифатическими, ароматическими и гетероциклическими соединениями и зачастую определяют характер биологической активности всего вещества, например, в сердечных гликозидах.

Агликоны гликозидов очень разнообразны. Они принадлежат к различным классам органических соединений: спиртам, альдегидам, кислотам, фенолам, производным антрацена, циклопентанопергидрофенантрена и т.д. Терапевтическое действие гликозидов на организм обусловливается в основном их агликонами. Присутствие сахара способствует растворению, усилению и ускорению их действия.

В 1890 г. Е.И.Шацкий предложил классификацию гликозидов. В настоящее время в зависимости от химического строения агликона все гликозиды делятся на 2 группы: гомогликозиды и гетерогликозиды.

Гомогликозиды – сахаристая часть и агликон принадлежат к одному классу соединений, то есть полисахаридам.

Гетерогликозиды – гликозиды, содержащие в молекуле различные агликоны.

Гликозиды – бесцветные или окрашенные кристаллические вещества. Некоторые флавоноиды и антраценопроизводные гликозиды легко растворимы в воде, труднее в спирте, почти не растворимы в эфире, некоторые из них хорошо растворимы в хлороформе и дихлорэтане. Агликоны в воде не растворяются, но растворимы в органических растворителях. Обладают горьким вкусом. С увеличением цепочки углеводных компонентов растворимость гликозидов в воде увеличивается. С увеличением молекулярной массы агликона растворимость гликозида снижается. Все природные гликозиды обладают оптической активностью, имеют определенную температуру плавления. Гликозиды обладают большой реакционной способностью: ферментативный и кислотный гидролиз. Дубильные вещества гидролизуются щелочами. В отличие от алкалоидов гликозиды не имеют общих реакций.

В виду нестойкости и трудности выделения гликозидов их редко применяют в чистом виде. Чаще выделяют гликозиды кардиотонического действия. Используют сырье для приготовления водных настоев, отваров, новогаленовых препаратов. Учитывая нестойкость гликозидов, при изготовлении лекарственных средств, содержащих гликозиды, избегают их сочетания с кислотами, щелочами, ду-

бильными веществами и солями тяжелых металлов.

Методы определения гликозидов различны: спектрофотомерия, фотоколориметрия и др. Гликозиды кардиотонического действия определяют методом биологической стандартизации.

Значение в жизни человека:

- Участвуют в окислительно-восстановительных реакциях в растительной клетке.
- Являются переносчиками сахара.
- Многие группы химических веществ в период интенсивного роста и развития растения находятся в виде гликозидов.
- В большинстве случаев биологическое значение гликозидов обеспечивается структурой агликона.

Гликозиды накапливаются в различных органах многих съедобных растений. В плодах и ягодах они сосредоточены преимущественно в кожице и семенах, встречаются и в мякоти, придавая ей своеобразный вкус и аромат. Типичным представителем гликозидов является соланин, который образуется при позеленении выступающей из земли части клубня картофеля или корнеплода моркови и может быть очень ядовитым, поэтому при кулинарном приготовлении позеленевшую часть нужно удалять. Особенно много соланина синтезируется в точках роста при весеннем прорастании овощей.

1.4. Синильная кислота и её соединения (цианиды)

Синильная кислота и её производные являются природными инсектицидами, то есть веществами, защищающими растения от вредителей. Растительный мир богат цианидами. Они содержатся в плодах и даже листьях многих видов растений. Сама синильная кислота внешне представляет собой бесцветную жидкость с запахом горького миндаля, который можно почувствовать при небольшой её концентрации. Она обладает высокой летучестью и низкой плотностью, является высокотоксичным веществом.

Неорганические цианиды широко используются:

- В химической, кожевенной, текстильной промышленности, в фотографии, сельском хозяйстве.
- Цианиды применяют для извлечения золота и серебра из руд методом цианирования.
- В электрохимии как комплексообразователь с высокой константой устойчивости для составления электролитов для гальванического покрытия благородными металлами изделий.
- В органическом синтезе.
- Цианиды применяют в аналитической химии для разлеления.
- Как и ферроцианиды, цианиды когда-то использовались для азотирования стали.
- Использовались в качестве ядов, в том числе, как яд от мышей и крыс, синильная кислота и некоторые ее производные (хлорциан) также применялись в каче-

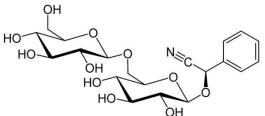


Рис. 2. Строение молекулы амигдалина

стве боевых отравляющих веществ.

В организм цианиды проникают через органы пищеварения, органы дыхания и редко через кожу. Отравляющее действие цианидов основано на том, что они связываются с ферментами тканей, отвечающими за клеточное дыхание, подавляя их активность и вызывая кислородное голодание тканей.

Цианид-ионы образуют комплексы с ионами двухвалентного железа, что приводит к блокаде переноса кислорода в ткани и вызывает тканевую гипоксию. В результате этого нарушаются функции головного мозга и дыхательного центра.

При вдыхании паров синильной кислоты смерть наступает в течение одной минуты. Попадание цианида натрия или калия в рот также может вызвать наступление смерти у человека в течение нескольких минут.

Действие цианидов калия и натрия на кожу может вызвать образование трещин, развитие экземы.

В природе синильная кислота в свободном и связанном виде встречается в растениях.

Синильная кислота в косточках является природным соединением. Она находится в составе гликозидов. Пока сохраняется целостность и сухость семян, гликозиды малотоксичны. Но, как только эти условия нарушаются, возникают химические реакции, приводящие к высвобождению цианистоводородной кислоты, то есть синильной. Под воздействием влаги образуется синильная кислота в косточках вишни, сливы, абрикосов, персиков, рябины, черешни, яблок, чёрной бузине, ядрах горького миндаля. Все эти растения относятся к семейству розоцветных. Именно последнее характеризуется наличием гликозидов, способных высвобождать синильную кислоту.

Отдельно надо сказать о винограде. Он относится к семейству виноградовых, а им не свойственно высвобождение синильной кислоты в косточках. Поэтому виноград в виде цельных ягод используют для приготовления вина, что нельзя делать с перечисленными «опасными» плодами.

В косточках и семенах плодов и ягод часто содержится гликозид амигдалин, присутствие которого легко определить по характерной горечи с миндальным привкусом. При гидролизе амигдалина выделяется синильная кислота, являющаяся сильным ядом. Поэтому варенья, компоты, настойки из плодов с косточками могут быть опасны.

В ядрах горького миндаля амигдалина содержится до 2.5-3%, сливы -0.96%, вишни -0.82%, семенах яблока -0.6%.

Синильную кислоту можно получить гидролизом амигдалинов. Гидролиз — это реакция обменного разложения веществ водой. Гидролизу подвергаются различные вещества: неорганические — соли, карбиды и гидриды металлов, галогениды неметаллов; органические — галогеналканы. сложные эфиры и жиры, углеводы, белки, полинуклеотиды.

Молекула амигдалина (Рис. 2) содержит две гидролитически лабильных эфирных связи, и в присутствии некоторых ферментов, а также кислот может гидролизоваться с образованием более мелких фрагментов. В зависимости от химического состава среды гидролиз может происходить по одной или же по обеим эфирным связям. Направление гидролиза зависит от вида каталитического воздействия: в присутствии эмульсина и при неферментативном кислотном гидролизе расщепление идет по обеим связям, при этом из одной молекулы амигдалина образуется две моле-

кулы глюкозы и агликон – манделонитрил.

В присутствии β-гликозидазы гидролиз идет только по гликозидной группе, при этом образуются дисахарид генцибиоза и манделонитрил. Во всех случаях, продуктом гидролиза является манделонитрил, который, будучи циангидрином, находится в термодинамическом равновесии с продуктами своего негидролитического расщепления — бензальдегидом и цианистым водородом. Бензальдегид и цианистый водород летучи и в низких концентрациях, несмотря на несхожесть химического строения, обладают очень похожими запахами. Таким образом, характерный запах горького миндаля обусловлен обоими веществами одновременно.

В желудочном соке человека амигдалин гидролизуется сначала с отщеплением глюкозы до пруназина и затем под действием пруназин-β-глюкозидазы до глюкозы и манделонитрила, дальнейший распад манделонитрила с образованием синильной кислоты и обуславливает токсичность косточек горького миндаля, персика, абрикоса, вишни, яблони и некоторых других растений. Прием внутрь 50-60 г ядрышек амигдалинсодержащих растений может привести к тяжелому и даже смертельному отравлению взрослого человека.

Амигдалин не используется в медицине, однако под торговым названием «лаэтрил» (англ. laetril) пропагандируется представителями «альтернативной медицины» как витаминоподобный препарат (т.н. витамин В17) и противораковое средство. Известны случаи отравления «лаэтрилом», в том числе при приеме его в комбинации с высокими дозами витамина С, который снижает в тканях уровень цистеина, связывающего *in vivo* цианистый водород.

2. Практическая часть

2.1. Материалы и оборудование

Оборудование:

- 1. Колба плоскодонная (2 шт.);
- 2. Воронка для переливания жидкостей;
- 3. Блендер (для измельчения косточек и плодов);
- 4. Лабораторный вакуумный насос;
- 5. Многоцелевая лабораторная центрифуга (Приложение 2);
- 6. Спектрофотометр (Приложение 3);
- 7. Кварцевая кювета (1 шт.) для проведения анализа при помощи спектрофотометра;
- 8. Пипетка автоматическая "Тhermo ЛЕНПИПЕТ".

Реактивы и материалы:

- 1. Ядра миндаля нежареные (50 г);
- 2. Косточки 3 кг яблок;
- 3. Вода дистиллированная;
- 4. Аквакобаламин.

2.2. Ход эксперимента

Проводим гидролиз гликозида амигдалина, содержащегося в миндале и яблочных косточках. В присутствии естественного фермента эмульсина должны образоваться 2 молекулы глюкозы и агликон - манделонитрил (нитрил миндальной кислоты).

Ядра миндаля измельчить при помощи блендера, поместить в колбу. Туда же долить воды до полного покрытия содержимого и закрыть сосуд. Ту же процедуру повторить с яблочными косточками. Оставить сосуды отстаиваться.

Через двое суток в колбах происходят изменения: в сосуде, где находится миндаль, можно увидеть густую субстанцию с резким запахом; а там, куда были помещены косточки, — мутную жидкость с осадком и не таким ощутимым запахом, как у первой смеси.

При помощи воронки и ваты удалить осадок; для очищения от более мелких примесей использовать вакуумный лабораторный фильтр. В колбе создается вакуум, и за счет разницы давления начинается более быстрая фильтрация, чем при обычных условиях. Чтобы удалить мутную окраску растворов, используем метод центрифугирования. Частицы в растворе осаждаются (седиментация), когда их плотность выше плотности раствора, или всплывают (флотация), когда их плотность ниже плотности раствора. Чем больше разница в плотности, тем быстрее идет распределение частиц. В данном случае потребовалось около 20 минут.

В очищенных растворах искусственно создается кислая среда, сходная со средой желудка. Для того, чтобы проверить безопасность жидкостей, нужно провести анализ при помощи спектрофотометра. Для этого при помощи пипетки наливаем поочередно растворы в кюветы и помещаем в кюветное отделение спектрофотометра. При помощи него можно исследовать спектральный состав по длинам волн электромагнитных излучений в оптическом диапазоне и сравнить результат исследования субстанций с результатом исследования аквакобаламина (Приложение 4).

2.3. Результат эксперимента

Так как спектр не изменился и пик остался в том же месте, несмотря на искусственно созданные условия, сходные с кислотной средой желудка, можно утверждать, что миндаль и косточки яблок безопасны для организма человека.

Выводы

По химическому строению и физико-химическим свойствам (в частности, по растворимости) витамины делят на 2 группы: водорастворимые и жирорастворимые. Витамин B12 относят к водорастворимым. Витамин B12 присутствии единственный витамин, содержащий в своём составе металл кобальт.

Ни животные, ни растения не способны синтезировать витамин B12. Из животных тканей наиболее богаты витамином B12 печень и почки.

Велико значение витамина В12 для человека и всей живой природы. Витамин В12 участвует в процессах трансметилирования, переноса водорода, активирует синтез метионина. Также витамин В12 играет важную роль в регуляции функции кроветворных органов. Недостаток витамина В12 может привести к анемии. В12 применяется как противоядие к цианидам. Эти свойства витамина позволяют применять его для обеспечения безопасности работников предприятий, на которых существует опасность отравления цианидами.

Нельзя недооценивать опасность пищевых отравлений цианидами, которые происходят по всему миру. Цианиды часто содержаться в растениях в составе амигдалина.

Выделить цианиды можно путем кислотного или ферментативного гидролиза.

Миндаль (сладкий) и косточки яблок можно считать безопасными, так как спектральное излучение не изменилось и пики остались в том же месте, несмотря на искусственно созданную кислотную среду, так как цианид в них находится в связанном виде и его концентрация крайне мала.

Список использованной литературы

 Analytical Chemistry, Vol. 81, No. 22, November 15, 2009. "A Straightforward Method for the Colorimetric Detection of Endogenous Biological Cyanide".

Материалы конференции «Открытие». Ярославль, 2016

- 2. Analytical Chemistry, December 1, 2009. "Detecting endogenous cyanide in common foodstuffs".
- 3. Кое-что о цианистом калии.//Химия и жизнь, 2011, №3.
- 4. URL: www.composesystem.com/applications/htdocs/user/zaharova/view/post.
- 5. URL: www.studfiles.ru/preview/2828071/.
- 6. URL: http://otravleniya.net/fakty-ob-otravleniyax/sinilnaya-kislota-v-kostochkax.html.
- URL:www.etolen.com/index.php?id=3196&option=com_ content&view=article&Itemid=101.
- 8. URL: www.fito.nnov.ru/special/glycozides/.
- 9. URL: http://correct-food.com/20120130574/maniok.html.

Приложения

Приложение 1

Водорастворимые

Витамин В1 (тиамин);

Витамин В2 (рибофлавин);

Витамин РР (никотиновая кислота, никотинамид, витамин ВЗ);

Пантотеновая кислота (витамин В5);

Витамин В6 (пиридоксин);

Биотин (витамин Н);

Фолиевая кислота (витамин Вс, В9);

Витамин В12 (кобаламин);

Витамин С (аскорбиновая кислота);

Витамин Р (биофлавоноиды).

Жирорастворимые

Витамин А (ретинол);

Витамин D (холекальциферол);

Витамин Е (токоферол);

Витамин К (филлохинон).

Приложение 2

"ĒBA 20 Hettich" - небольшая настольная центрифуга, оснащенная угловым ротором на 8 мест. Возможна работа с разными типами пробирок объёмом до 15 мл, максимальной скоростью до 6000 об/мин, максимальное ускорение: 3421 (RCF), вес 4 кг, размер 216х231х292 мм (Рис.3).

Приложение 3

"VarianCary 50 Conc UV-visible" - прибор для измерения спектральных свойств раствора с оптическим диапазоном 190-1100 нм. Сканирование всего оптического диапазона со-

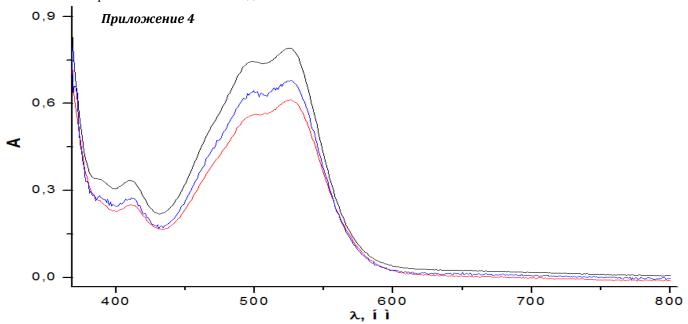
вершает менее чем за 3 секунды. Имеет классическую двулучевую схему на основе высокоотражающих оптических компонентов с диэлектрическим кварцевым покрытием. В качестве единственного источника излучения используется пульсирующая ксеноновая лампа, в конструкции прибора минимальное количество движущих частей, вся электроника прибора расположена в системном блоке управляющего компьютера. Имеет размеры 50х59х20,5 см и массу 21 кг (Рис. 4).



Puc.3. EBA 20 Hettich



Puc.4. VarianCary 50 Conc UV-visibl



Химический анализ почв трансекта Мантуровского района Костромской области

ЕФИМОВ НИКИТА, ЛАРИОНОВ НИКОЛАЙ

Гимназия № 15 города Костромы, 11 класс Гимназический кружок «Прикладная химия» Научный руководитель – Базанова Светлана Николаевна, учитель гимназии

Сегодня мы представляем результат двухлетнего исследования почв. Некоторые думают, что может быть интересного в почве? Но ведь почва — это биокостное тело (по выражению В.И.Вернадского), хранящая память прошлых эпох. Она обеспечивает чистоту Планеты, перерабатывая отходы жизнедеятельности, и возвращает элементы в живой организм.

Я (Ефимов Н.) с удовольствием четвёртый год являюсь членом экологических и геоботанических экспедиций, организованных кружком Всероссийского общества охраны природы, организованного на базе Дарвиновского музея г. Москвы. Маршруты нескольких экспедиций проходили в Костромской области.

Одним из основных направлений работы Костромской биостанции, созданной в 1977 году, стало изучение динамики биоценозов. В значительной степени вдохновителем этих исследований стал С.М. Разумовский, разработавший концепцию сукцессионнных систем биоценозов.

Большинству жителей Европейской России запомнились засуха и пожары 2010 года. Многие люди старше 40 лет наверняка помнят и лето 1972 года, когда леса сгорели на огромных площадях, и дым от них долго висел над городом. На левобережье реки Унжи в окрестностях урочища Тоехта в Макарьевском и Мантуровском районах тогда выгорел участок леса размером примерно 30 на 40 км. В 1988 г. был заложен пикетированный трансект длиной около 2,5 км, начинавшийся от края речной поймы и заканчивавшийся на водоразделе, для изучения смены сукцессионных систем биоценозов при зарастании гари для подтверждения концепции С.М.Разумовского. В 90-х гг. полевая база прекратила свое существование. В 2013 г. трансект был восстановлен.

Наша работа является частью комплексного исследования участка гари на протяжении данного трансекта. Группа юннатов занималась ботаническими описаниями местности, а мы изучали морфологию почвенных разрезов. Безусловно, растительный покров зависит от структуры и химической составляющей почвы, и наоборот, почва формируется или изменяется благодаря определённому видовому составу растений и плотности покрова. Наиболее отличающиеся по морфологии и растительному покрову почвы мы отобрали для химического анализа.

Целью работы стал химический анализ почвенных вытяжек в рамках комплексного исследования биогеоценоза названной территории.

За 2 года нами были освоены методики определения фосфора, калия, азота в виде NO_3 и NH_4 ⁺, подвижного Al^{3+} , катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ; было определено значение рН 2 способами: индикаторной бумагой и титрованием гуминовых кислот.

Нами проанализированы 16 образцов 9 почвенных разрезов.

1. Химический анализ почв

Анализ почвы — совокупность операций, выполняемых с целью определения состава, физико-механических, физико-химических, химических, агрохимических и биологических свойств почвы. Для почв проводят механический (гранулометрический), химический, минералогический и микробиологический анализы. Результаты анализов используют для составления почвенных карт.

Механический (гранулометрический) анализ – количественное определение содержания в почве частиц разного диаметра. Проводят при помощи сит и пипеточным методом (используя зависимость между размерами частиц и скоростью оседания их в стоячей воде). В зависимости от содержания физической глины (частиц < 0,01 мм) и физического песка (> 0,01 мм) почву по гранулометрическому (механическому) составу относят к той или иной разновидности (например, суглинок средний, супесь).

Химическим анализом устанавливают химический состав и свойства почвы.

Основными агрохимическими показателями анализа почвы, без которых не обходится ни одно окультуривание земель, являются содержание гумуса, подвижных форм фосфора, азота и калия, кислотность почвы, содержание кальция, магния, железа, а также микроэлементов, в том числе и тяжелых металлов. Современные методы анализа почвы позволяют определить в одной пробе 15-20 элементов.

2. Методы химического анализа почв

2.1. Определение подвижного алюминия в почве

В почвах один и тот же химический элемент может входить в состав разнообразных соединений: легкорастворимых солей, сложных алюмосиликатов, органоминеральных веществ. Эти компоненты обладают разными свойствами, от которых, в частности, зависит способность химического элемента переходить из твердых фаз почвы в жидкую, мигрировать в профиле почвы и в ландшафте, потребляться растениями и т.п.

Растворимые соли алюминия в водном растворе подвергаются гидролизу. В результате гидролиза увеличивается количество свободных ионов водорода в растворе. Я.В.Пейве разработал метод определения в почве подвижного алюминия, т.е. таких соединений алюминия, которые переходят в раствор при обработке почвы одномолярным раствором хлористого калия.

Методика определения содержания подвижного алюминия в солянокислой вытяжке

Отвесили 100 г подзолистой почвы, перенесли в колбу ёмкостью около 0,5 л, туда же прилили 250 мл одномолярного раствора хлористого калия. Смесь тщательно

перемешали и часть её отфильтровали. Затем приготовили девять пробирок и поставили в штатив.

Отфильтрованную почвенную вытяжку влили в бюретку и перенесли в пробирки следующие количества вытяжки.

Калибровочная ш	кала
-----------------	------

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Количество раствора в (мл)	5	4	3	2.5	2	1.8	1.5	1.2	1	

Во все пробирки, кроме первой, долили одномолярный раствор хлористого калия до черты 5 мл, тщательно взболтали и во все пробирки добавили по 1 мл смеси аммиака и насыщенного раствора хлористого аммония с одной каплей спиртового раствора красителя — метилового красного. Жидкость в пробирке перемешали и поставили в кипящую баню на 15 минут. Когда прекратилось выделение аммиака, поставили пробирки вновь по номерам в штатив и после охлаждения отметили первую в ряду пробирку, в которой не обнаружили на дне осадка гидрата окиси алюминия, окрашенного красителем в розовый цвет.

Расчёты

$$0\% = \frac{\text{m} (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{V} (\text{вытяжки}) \cdot 100}{\text{V} (\text{стандартного раствора по таблице}) \cdot \text{m} (\text{навески})}$$

$$0\% = 0.0013 \cdot 6 \cdot 100$$

V (стандартного раствора по таблице) · 50 г

Обработка результатов

Наибольшее количество подвижного алюминия в пересчёте на Al_2O_3 оказалось в почвенном слое G_1 заболо-

2.2. Определение количества фосфора в почве

Фосфор содержится в почвенном слое в составе фосфорнокислых минералов и в органических веществах. Так как большинство природных фосфорнокислых солей не растворимо или малорастворимо в воде, то при определении усвояемого растениями фосфора сухую почву обрабатывают соляной кислотой, которая выделит в раствор из минералов фосфорную кислоту. После фильтрования в вытяжке определяют содержание фосфора.

Существует несколько способов количественного определения элементарного фосфора. Мы воспользовались методикой А.Г.Кирсанова. Определение основано на том, что соли фосфорной кислоты в растворе реагируют с молибденовой жидкостью (раствор молибденовокислого аммония в соляной кислоте) и металлическим оловом. В растворе появляются вещества, имеющие синюю окраску (фосфоромолибдат аммония восстановленная форма).

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HCl = (NH_4)_3H_4 \left[P(Mo_2O_7)_6\right]\downarrow$$
жёлт. $+ 21NH_4NO_3 + 10~H_2O$ $(NH_4)_3H_4 \left[P(Mo_2O_7)_6\right] + SnCl_2 + NH_4OH = 2\left[Mo_4O_{10}(OH)_2 + Mo_2O_4(OH)_2\right] + (NH_4)_2SnO_3 + NH_4Cl$ молибденовая синь

Чем больше концентрация раствора солей фосфорной кислоты, тем интенсивнее окраска раствора. Пользуясь этим свойством солей фосфорной кислоты, можно приготовить стандартные растворы определённых концентраций, обработать их молибденовой жидкостью и оловом и получить, таким образом, синие растворы, отличающиеся по интенсивности окраски. Если обработать определённое количество почвы при тех же условиях и теми же реактивами, которыми обрабатывались фосфорнокислые соли при изготовлении стандартных растворов, то получится жидкость, также окрашенная в синий цвет.

Приготовление стандартного раствора. Чтобы в каждом миллилитре полученного раствора содержалось такое количество фосфорнокислой соли, которое соответствует 0.05 мг фосфорного ангидрида P_2O_5 , 0.3 г $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ растворили в 40 мл 38% раствора соляной кислоты (плотность 1.19), взболтали и довели до метки водой в мерной колбе на 200 мл.

Добавили в шесть пробирок до объёма 5 мл 0,2молярного раствора соляной кислоты. Теперь в шести

Калибровочная шкала

В 7 мерных пробирок налили стандартный раствор в соответствии с таблицей.

пробирках находится по 5 мл раствора с постепенно повышающимся содержанием фосфора. Построили калибровочный график (Рис. 1).

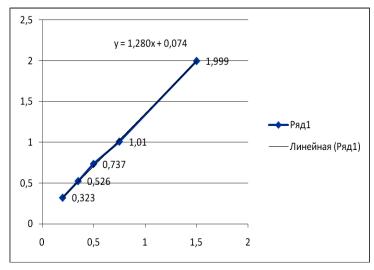


Рис. 1 Калибровочный график для определения фосфора

в соответствии с таолицеи.								
№ пробирок	1	2	3	4	5	6	7	
Объём стандартного раствора (мл)	0,4	0,7	1,0	1,5	3,0	4,0	Почвенной	вы-
							тяжки 5 мл	
Масса P_2O_5 во взятом объёме стандартного раствора (мг)	0,20	0,35	0,50	0.75	1,50	2,00		•

Методика определения содержания фосфора в солянокислой вытяжке

Солянокислую вытяжку почвы готовили так: взвесили 5 г воздушно-сухой испытуемой почвы, перенесли её в колбу на 100 мл, прилили в неё 25 мл 0,2-молярной соляной кислоты и тщательно взбалтывали в течение 30 мин. При этом соли фосфорной кислоты перешли в раствор.

Отфильтровали полученный солянокислый раствор и влили 5 мл его в седьмую пробирку (пустую). Затем во все семь пробирок (шесть со стандартным раствором и седьмая с вытяжкой) добавили по 5 мл молибденовой жидкости. Во всех пробирках перемешали растворы оловянной палочкой, опуская её до дна пробирки. (Палочку следует после перемешивания содержимого каждой пробирки хорошо обмывать и вытирать). Анализ окрашенного раствора проводили на красном фильтре с $\lambda = 670$ нм. (прибор, используемый нами КФК-2МП).

Расчёты массы Р2О5 проводили по формуле у = 1.280x + 0.074

$$0\%$$
 = $\frac{\text{m} (P_2O_5) \cdot \text{V} (\text{вытяжки}) \cdot 100}{\text{V} (\text{аликвоты}) \cdot \text{m} (\text{навески})}$ 0% = $\frac{\text{m} (P_2O_5) \cdot 25 \text{ мл} \cdot 100}{5 \text{ мл} \cdot 5 \text{ г}}$ = $\frac{\text{m} (P_2O_5) \cdot 100\%}{5 \text{ мл} \cdot 5 \text{ г}}$

Обработка результатов

Фосфор относится к макроэлементам. По обеспеченности подвижными фосфатами различают почвы с очень низким содержанием - менее мг, низким - менее 8 мг, средним - 8 - 15 мг и высоким - более 15 мг фосфатов на 100 г. почвы.

Наименьшее количество фосфора оказалось в глеевой почве заболоченного березняка. Это относится с среднему количеству фосфора в почве. Все остальные образцы содержат очень высокое содержание данного макроэлемента.

Наибольшее количество фосфора в пересчёте на Р2О5 оказалось в почвенном слое В сосняка брусничного. Во всех слоях В обнаружено большее количество фосфора, чем в слое А.

2.3. Определение калия в почве

Калий находится в, почве в составе солей различных кислот. Все эти соли хорошо растворимы в воде, легко уносятся из почвы грунтовыми водами и поэтому содержание калия в почвенном растворе очень мало. Чтобы выделить в почвенный раствор и тот калий, который

находится в поглощающем комплексе, почву обрабаты-
вают одномолярным раствором хлористого натрия. Для
количественного определения калия в почве можно при-
менить способ, разработанный Я.В.Пейве.

Методика определения содержания калия в солянокислой вытяжке

Мы отвесили 25 г почвы, перенесите её в колбу ёмкостью 100 мл, влили туда же 50 мл одномолярного раствора хлористого натрия, хорошо взболтали и профильтровали. Затем из бюретки в 9 пробирок набрали следующие значения из таблицы.

После этого прилили в каждую пробирку столько одномолярного раствора хлористого натрия, чтобы общий объём жидкости в каждой пробирке был равен 5 мл. В каждую пробирку прибавили по 0,1 г сухого азотистокобальтовокислого натрия (гексанитритокобальтат (III) натрия) и хорошо взболтали, и оставили стоять полчаса. В некоторых пробирках за это время на дне осядут золотистые кристаллики азотистокобальтовокислого натрия калия, в других пробирках осадка не образуется.

Калибровочная шкала № пробирки 2 4 6 8

5 4 2.5 1.5 Количество раствора в (мл) 1.8 1.5

 $Na_3[Co(NO_2)_6] + 2KNO_3 = K_2Na[Co(NO_2)_6] \downarrow + 2NaNO_3$

золотистые кристаллы

Расчёты:

$$_{00}\% = \frac{S_{-}(K_{2}O) + V_{-}(Bытяжки) + 100}{V_{-}(CTAHДартного раствора по таблице) + m_{-}(Hавески)}$$

$$\omega\% = \frac{20 \ \text{мг} \cdot 5 \ \text{мл} \cdot 1000}{V \ (\text{стандартного раствора по таблице}) \cdot 25 \ \text{г}}$$

Обработка результатов

Калий - это питательный элемент. Который обеспечивает действие калиево-натриевого насоса в клетке, то есть обеспечивает тургор вследствие осмотического давления, а значит, от него напрямую зависит питание растений. Для этого элемента разработаны градации по содержанию в почве подвижных форм: очень низкое - до 4 мг, низкое - 4-8 мг, среднее - 8-12 мг, повышенное - 12-17 мг, высокое более 17 мг обменного калия на 100 г почвы.

Наибольшее количество калия обнаружено в слое Bfe в сосняке-зеленомошнике с вейником, что можно объяснить тем, что биомасса сосняка больше биомассы березняков и осинников, то есть при пожаре образовалось больше золы, часть которой и сохранилась до сегодняшнего времени. Повышенного и высокого содержания калия вообще нами не обнаружено, несмотря на то, что в этой местности произошёл большой пожар. Вероятно, прошло много времени (около 40 лет), за которое калий усвоился растениями. Тем более, что лес здесь практически восстановился, деревья достигают высоты до 30 м. Это предположение подтверждается минимальным содержанием калия в осиннике костяничном.

Чаще всего содержание калия не зависит от слоя (то есть слои А и В содержат почти идентичное их количество), а зависит от местоположения.

2.4. Определение кислотности почвы

Кислотность почвы - характеризует содержание протонов водорода в почве. Этот показатель выражают величиной рН. Кислотность почвы оказывает свое влияние на растения не только через непосредственное воздействие на корни растений токсичных протонов водорода и ионов алюминия, но и через характер поступления элементов питания. Катионы алюминия могут связываться с фосфорной кислотой, переводя фосфор в недоступную для растений форму. Негативное действие низкой кислотности отражается и на самой почве. При вытеснении протонами водорода из почвенного поглощающего комплекса (ППК) катионов кальция и магния, стабилизирующих структуру почвы, происходит разрушение гранул почвы и потеря ею оструктуренности.

Различают актуальную и потенциальную кислотность почвы. Актуальная кислотность почвы обусловлена превышением концентрации протонов водорода над ионами гидроксила в почвенном растворе. Потенциальная кислотность почвы включает протоны водорода, находящиеся в связанном состоянии с ППК. Для суждения о потенциальной кислотности почвы определяют рН солевой вытяжки (рН КСІ). В зависимости от величины рН КСІ различают кислотность почвы: до 4 — очень сильнокислая, 4,1-4,5 — сильнокислая, 4,6-5,0 — среднекислая, 5,1-5,5 — слабокислая, 5,6-6,0 — близкая к нейтральной и 6,0 - нейтральная.

Методика определения содержания кислотности солянокислой вытяжки

Мы поместили в колбу ёмкостью около 500 мл 50 г почвы, прилили туда же 125 мл молярного раствора хлористого калия, закрыли пробкой и постепенно взбалтывали около часа. После этого дали отстояться жидкости, затем профильтровали в колбу 50 мл этой вытяжки. Прибавили в колбу для титрования 2-3 капли 1-процентного спиртового раствора фенолфталеина. Из бюретки прибавляли по каплям 0,05-М раствор едкого натра до появления равномерного слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 минуты.

Расчёты

Чем глубже, тем менее кислая почва, что подтверждает эксперимент по титрованию гуминовых кислот. В торфе кислотность наибольшая, что плохо сказывается на вегетации растений, хотя питательность в сравниваемых образцах наибольшая. (Берёзы хилые, хотя им около 30 лет.)

Обработка результатов. На сильнокислых почвах многие культурные растения не могут расти. Почвы на протяжении всего трансекта являются слабокислыми (от 3,5 до 5), за исключением глеев. Нет определённой зависимости от местоположения и слоя.

2.5. Определение катионов кальция и магния

Для определения Ca^{2+} и Mg^{2+} мы использовали комплексонометрическое титрование (Трилоном Б – виннокислым натрием-калием) по индикатору хрому темносинему.

$$Ca^{2+} + egin{pmatrix} HOCHCOONa & OCHCOO \\ HOCHCOOK & OCHCOO \end{bmatrix}$$

В комплексонометрии для установления конечной точки титрования используют индикаторы, которые образуют с титруемым ионом металла окрашенные комплексные соединения. В точке эквивалентности окраска раствора исчезает или изменяется из-за образования более устойчивого комплексоната металла и разрушения комплекса металла с индикатором. Безусловно, устойчи-

вость комплекса металла с индикатором должна быть ниже, чем устойчивость комплексоната металла.

Для индикации конечной точки титрования могут быть использованы относительно простые бесцветные комплексообразующие реагенты, которые при взаимодействии с ионами металлов, обладающих хромофорными (хромофор — цветоноситель) свойствами, образуют окрашенные комплексные соединения.

Отбирают дозатором или пипеткой 10 см³ анализируемой вытяжки в химический стакан или в коническую колбу. Стакан или колбу помещают на магнитную мешалку и при перемешивании приливают 50 см³ дистиллированной воды, 0,5 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида с массовой долей 5 %, 2 см 3 раствора гидроокиси натрия концентрации 2 моль/дм 3 , несколько кристаллов диэтилдитиокарбамата натрия и 5 капель раствора хрома кислотного темно-синего с массовой долей 0,5 %. Титруют кальций раствором Трилона Б до перехода окраски от розовой к сиреневой и регистрируют расход титранта по бюретке. Затем нейтрализуют оттитрованный раствор соляной кислотой, разбавленной 1:4, до перехода окраски в исходную (розовую) так, чтобы избыток кислоты не превышал 1-2 капель. Прибавляют 5 см³ хлоридно-аммиачного буферного раствора и титруют магний раствором Трилона Б до перехода окраски от розовой к синей. По окончании титрования регистрируют расход титранта. Таким же образом титруют холостую пробу.

Расчёты:

Количество эквивалентов кальция или магния в анализируемой почве (X), ммоль в $100\,$ г, вычисляют по формуле:

$$X = \underbrace{ \begin{array}{ccc} (V\text{-}V_{\underline{1}}) \cdot & C & \cdot & 500 \\ V_2 \end{array} }$$

где V — объем раствора Трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния, см^3 ;

 V_1 — объем раствора Трилона Б, израсходованный на титрование Ca^{2^+} или Mg^{2^+} в холостой пробе, cm^3 ;

C — концентрация раствора Трилона E = 0,1 ммоль/см³; V_2 — объем пробы анализируемой вытяжки, см³, 500 — коэффициент пересчета на 100 г почвы;

 $\omega^{9}/6 Ca^{2+}$ в почве (X1) в процентах вычисляют по формуле: $X_1 = C \cdot 0,020$, где C – количество эквивалентов Ca^{2+} в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,020 – коэффициент пересчета в проценты. 0×10^{10} мg $^{2+}$ в анализируемой почве (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

 $X_2 = C \cdot 0,0122$, где C – количество эквивалентов Mg^{2+} в анализируемой почве, ммоль в 100 г; 0,0122 – коэффициент пересчета в проценты.

Допускаемые относительные отклонения при доверительной вероятности P=0.95 от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле составляют: 18~% — для количества эквивалентов кальция и магния от 1~ до 2~ ммоль в 100~г почвы; 14~% — от 2~ до 6~ ммоль в 100~г почвы; 7~% — от 6~ ммоль в 100~г почвы.

Обработка результатов. Наибольшее количество в сосняке долгомошнике, где наблюдается очень обильный растительный покров, представленный багульником, голубикой, кассандрой, мхом Plevrjsium Shrebery. Травяной покров на данной территории настолько плотный, что со-

ставляет 90% всей площади данного биотопа. Травяной ярус достигает высоты 70 см. Голубика обильно плодоносит крупными ягодами. Следовательно, на развитие растительного покрова влияют не только питательные элементы, но и порода, подстилающая верхние слои почвы. То есть можно провести некоторую зависимость плотности и видового разнообразия растительного покрова от содержания кальция и магния. На известковой коре выветривания он обильнее.

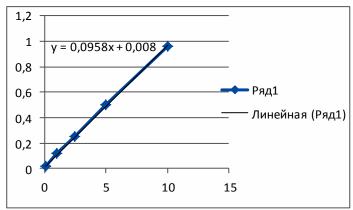


Рис. 2. Градуировочный график для определения железа

2.6. Определение катионов железа

Определение катионов железа мы проводили по индикаторной бумаге и стандартной шкале, которая к ним прилагалась, обнаружив положительный результат только в 3 пробах. Для более качественного определения мы воспользовались методикой определения сульфосалициловым методом. Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексов, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора. При рН = 3 образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1. Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм (ϵ = 1600). При рН = 4-9 образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет, а при рН = 9-11,5 – желтое комплексное соединение состава 1:3 (λ = 416 нм, ϵ = 4000). При рН =12 комплекс разлагается с выделением гидроксида железа.

Для построения градуировочного графика (Рис. 2) измеряют оптическую плотность приготовленных стандартных растворов железоаммонийных квасцов.

Методика определения содержания железа в солянокислой вытяжке

К 5 мл аликвоты добавляют 2 мл хлорида аммония, 2 мл 20%-ого раствора сульфосалициловой кислоты (раствор вино-красный) и концентрированного раствора аммиака до рН = 9 по индикаторной бумаге (1,5-2 мл). Полученный жёлтый раствор доводят до метки в мерной колбе на 100 мл и фотоколориметрируют при λ = 440 нм на синем светофильтре.

Железо обнаружено, как и следовало предполагать, в слое BFe. Однако, слой B в сосняке брусничном содержит необычно большое его количество. Вероятно, сама порода, подстилающая почву, содержит этот элемент.

2.7. Определение азота в составе нитрат-анионов и катионов аммония

Определение азота в составе нитрат-анионов и катионов аммония мы проводили потенциометрическим методом на ионоселективных электродах рН-метра.

Наибольшее количество азота и нитратного, и аммонийного содержится в слое BFe.

В слоях В аммиачного и нитратного азота содержится больше, чем в слоях А. Однако, нитраты и катионы аммония содержат не весь азот почвы. Наибольшая часть усваимого азота содержится в гуминовых кислотах, которые так же надо определять.

3. Выводы

Теперь кроме морфологического анализа почв мы умеем делать её химический анализ средствами, доступными в школьной химической лаборатории. По результатам этих анализов мы составили экспериментальную таблицу, в которой отразили морфологические характеристики почв, элементный анализ, видовое разнообразие растительного покрова.

Сопоставив эти данные, мы пришли к следующим выводам.

Питательные элементы на протяжении всего трансекта содержатся в основном в достаточном количестве для развития растительного покрова и последовательной смены биотопов при зарастании пожара.

Все почвы наиболее обогащены фосфором из всех анализируемых элементов.

Повышенного и высокого содержания калия вообще нами не обнаружено, несмотря на то, что в этой местности произошёл большой пожар. Вероятно, прошло много времени (около 40 лет), за которое калий усвоился растениями. Чаще всего содержание калия не зависит от слоя (то есть слои А и В содержат почти идентичное их количество), а зависит от местоположения.

Не только питательные элементы обеспечивают развитие растительности и смену сукцессий, но и кора выветривания, подстилающая почву. Так кальций и магний известняков мигрируют в слой В и способствуют развитию наиболее пышной флоры.

Вероятно, подвижный алюминий способствует процессу удержания избыточной влаги, так как он обнаружен в наибольшем количестве в глеевой почве. Надо оговориться, что мы определяли не общий алюминий почвы, а только алюминий, перешедший в раствор вытяжки.

Почвы на протяжении всего трансекта являются слабокислыми (от 3,5 до 5), за исключением глеев. Нет определённой зависимости от местоположения и слоя.

Следует продолжить анализы, касающиеся общего азота почвы, так как это наиболее востребованный растениями элемент, он необходим для фотосинтеза и формирования зелёной части растения.

Исследование может быть продолжено: следует сравнить почвы трансекта с почвами, нетронутыми бедствием. Тогда можно сделать интересные сравнительные выводы о влиянии пожара на морфологию, элементный состав и растительный покров.

Литература

- 1. Воробьёва Л.А. Химический анализ почв. М.: Издательство московского университета. 1998. 272 с.
- 2. ГОСТ 26428-85 Почва.
- 3. Егоркин В.Ф., Кирюшкин Д.М., Полосин В.С. Внекласные практические занятия по химии. М.: Просвещение. 1959. 300 с.
- 4. Ефимов В.Н. Агрохимический анализ почв. СПб.: Издательство Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. 2012. 268 с.

Анализ таблеток парацетамола методом ИК-спектроскопии в ближней области

КАНГИНА ОЛЬГА

Средняя школа № 33, 11 класс, г. Ярославль

Научный руководитель – Котов Александр Дмитриевич, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биологической химии ЯрГУ им. П.Г.Демидова

Актуальность темы. Современное развитие фармацевтического анализа лекарственных средств характеризуется потребностью в разработке экспресс-методик для выявления недоброкачественных и фальсифицированных препаратов. Одним из методов, широко используемых для экспресс-анализа лекарственных средств, является ИК-спектроскопия в ближней области (БИК-спектроскопия). Данный метод в настоящее время включен во все ведущие фармакопеи. С 2011 г. он используется в системе государственного контроля качества лекарственных средств для выявления недоброкачественных и фальсифицированных препаратов.

Препараты парацетамола занимают значительное место в медикаментозной практике. Они широко применяются в качестве препарата для снижения боли и уменьшения воспаления на момент использования. На территории РФ на рынке имеют обращение, как качественные препараты парацетамола, так и фальсифицированные.

Цель работы — изучение возможности использования метода БИК-спектроскопии для экспресс-анализа таблеток парацетамола.

Объект исследования – таблетки парацетамола разных производителей.

Предмет исследования – химическое строение парацетамола

Задачи:

- Качественный и количественный анализ действующего вещества препарата парацетамол.
- Анализ парацетамола методом БИК-спектроскопии и построение хемометрической модели.
- 3) Анализ различных образцов таблеток парацетамола.

Методы исследования:

- *теоретические* (анализ учебной и научно-популярной литературы по теме исследования),
- экспериментальные (химический эксперимент),
- статистическая обработка результатов и их интерпретация).

Практическая значимость: Предложен эффективный метод экспресс-анализа для таблеток парацетамола методом БИК-спектроскопии. Для данного препарата построена хемометрическая модель, в результате использования которой истинные препараты будут восприниматься как «свои», а фальсифицированные – как «чужие».

1. Теоретическая часть

1.1. Парацетамол

Парацетамол или ацетаминофен (Рис. 1) широко используется в медицинской практике в качестве анальгетика. Для него характерны болеутоляющий и жаропонижающий эффекты. По анальгетической эффективности парацетамол примерно соответствует ацетилсалициловой кислоте (аспирину). Быстро и полно всасывается из пи-

щеварительного тракта. С белками плазмы крови всасывается в небольшой степени. Метаболизируется в печени. Образующиеся коньюгаты (глюкурониды и сульфаты) и неизменный парацетамол выделяются почками. Применяют парацетамол при головной боли, миалгии, невралгии, артралгии, при болях в послеоперационный период, при болях, вызванных злокачественными опухолями, для снижения температуры при лихорадке. Он хорошо переносится. В терапевтических дозах редко вызывает побочные эффекты. Возможны кожные аллергические реакции [1].

По физическим свойствам парацетамол – белый с розовым оттенком, кристаллический порошок. Легко растворим в спирте, ацетоне и плохо растворим в воде, диэтиловом эфире, бензоле. Растворимость парацетамола (г/100г) растворителя: вода -1,4; кипящая вода -5; этанол -14,4; хлороформ -2. (2)

Рис. 1. Строение молекулы парацетамола

Он вступает в реакции как фенолы и амиды.

По гидроксильной группе:

- + Na
- +NaOH

По бензольному кольцу:

- $+Br_2$
- $+HNO_3$

По амидной группе:

Гидролиз с образованием уксусной кислоты и 4-аминофенола.

При действии P_2O_5 отщепляется вода и образуется нитрил. Восстановление во вторичный амин.

Применение любого фармакологического препарата, в том числе и парацетамола, предполагает определенные риски. Особенно опасны препараты для пациентов, имеющих изменения со стороны печени, метаболические, наследственные болезни. Обусловлено это тем, что утилизация ацетаминофена происходит в печени. Выявленные в ходе клинических испытаний побочные эффекты обязательно указываются в инструкции по использованию парацетамола. В первую очередь вспоминаются аллергические реакции. Однако препарат может подтолкнуть к развитию и печеночной недостаточности, когда пациент не обращает внимания на ограничения дозы препарата. В любом случае проблема не появится на пустом месте. Только если есть какой-то фон, — например, наследственная недостаточность ферментов, которые утилизируют те или иные вещества, химические соединения [3].

1.2. ИК-спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия или ИКС используется в разных областях науки и для каждой из них придаёт этому термину различный смысл. Для химика-аналитика это удобный метод решения таких задач, как, например, определение пяти изомеров гексахлорциклогексана, качества парафина, парацетамола, полимера, эмульгатора в эмульсии для полировки. Для химика-органика это метод идентификации органических соединений, позволяющий выявлять функциональные группы в молекулах и следить за ходом химических реакций. Физхимику метод позволяет приблизиться к пониманию механизма гетерогенного катализа и кинетики сложных реакций. Он служит дополнительной информацией при расшифровке структуры кристаллов. В этих и многих других областях знания ИКспектроскопия служит исследователям мощным средством изучения тайн вещества. Вероятно, справедливо сказать, что из всех инструментальных методов ИКспектроскопия наиболее универсальна.

Возможности и ограничения ИК-спектороскопии:

- 1. Метод почти универсален: образцы могут быть жидкими, твердыми, газообразными, органическими и неорганическими, для ИК-излучения прозрачны только одноатомные газы и неполярные молекулы (Ne, He, O_2 , N_2 , H_2).
- 2. Вода имеет в ИК-области очень сильное поглощение и, кроме того, растворяет окна кювет, в качестве которых используют пластинки из кристаллов солей. Поэтому мы не можем её использовать в качестве растворителя.
- 3. Метод ИК-спектроскопии не очень чувствителен к примесям, если они не превышают 1 %.

Обычно ИК-спектр позволяет более надёжно определять функциональные группы, чем химический анализ. Когда требуется провести совместно качественный и количественный анализы, предпочитают метод ИК-спектроскопии [4].

Одним из разделов ИК-спектроскопии является спектроскопия в ближней ИК-области или БИК. Спектроскопия в ближней ИК-области представляет собой современный инструментальный метод количественного и качественного анализа различных объектов, основанный на сочетании спектроскопии и статистических методов исследования многофакторных зависимостей [5].

Она располагается между видимым светом и средней ИК-областью и изучает взаимодействие ближнего ИКизлучения (от 780 до 2500 нм) с веществами. Спектроскопия в ближней ИК-области основана на использовании излучения в спектральной области от 12800 до 4000 см-1. В эту область попадают, в основном, обертоны и составные полосы. Поскольку вероятность таких переходов сравнительно мала, интенсивность соответствующих полос снижается примерно на 1-2 порядка на каждый шаг от фундаментального колебания. Таким образом, при движении от ИК-области в сторону области видимого излучения интенсивность полос сильно уменьшается, поскольку ближе к области видимого излучения наблюдаются переходы с большим колебательным уровнем, а вероятность таких переходов мала. В этом состоит существенное отличие БИКспектроскопии от ИК-спектроскопии и КР-спектроскопии, где сигналы во всей спектральной области произвольно меняют интенсивность в зависимости от условий возбуждения каждого конкретного колебания.

В отличие от ИК- и КР- спектроскопии, БИК требует наличия большой ангормоничности колебаний, поэтому в ближней ИК-области проявляются, в основном, коле-

бания С-Н, N-H, О-Н. Этому феномену способствует также то, что фундаментальные колебания этих групп проявляются при волновых числах выше 2000 см⁻¹, поэтому их обертоны находятся уже в БИК-области. С другой стороны, наиболее распространённые и интенсивные колебания в ИК-спектрах проявляются при волновых числах ниже 2000 см⁻¹, поэтому их первые обертоны находятся всё еще за пределами ближней ИК-области. Поскольку же интенсивность второго и третьего обертонов резко падает, они практически не видны в спектрах. Например, интенсивное колебание группы С-F происходит при 1600 см⁻¹, однако из-за низкой константы ангармоничности первый и второй обертон находятся при 2400 и 3600 см⁻¹ и не попадают в БИК-область.

Наложение многих обертонов и составных сигналов в ближней ИК-области приводит к уменьшению структурной селективности БИК-спектров, в сравнении с ИК- и КР-, в которых фундаментальные колебания обычно четко отделены друг от друга. Тем не менее, сигналы могут быть соотнесены с соответствующими колебаниями либо пути расчета частоты обертонов, либо при помощи хемометрических методов.

Как и ИК-спектроскопия, БИК-спектроскопия подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, то есть интенсивность пропускания света связана с концентрацией раствора и длиной оптического пути через кювету. Напротив, интенсивность излучения в КР-спектроскопии определяется лишь определяемым веществом.

Преимущества БИК-спектроскопии:

- Быстрота (5-10 секунд)
- 2. Не требуется предварительной подготовки образца
- 3. Простота проведения измерений
- 4. Высокая точность и воспроизводимость анализа
- Возможность проведения измерений через стеклянную или пластиковую упаковку
- 6. Анализ физических и химических свойств [6].

Метод основан на том, что спектры положения молекул являются характеристическими для данного вещества, а интенсивность поглощения связана с содержанием поглощающего компонента в облучаемом объекте. Он требует минимума пробоподготовки, которая чаще всего ограничивается сушкой и измельчением анализируемого материала. Процесс инфракрасного анализа обычно сводится к заполнению кюветы исследуемым материалом в виде порошка, раствора, суспензии или эмульсии, установки её в измерительную камеру прибора и получению результата в окончательном цифровом виде в требуемых единицах измерения. При этом одновременно может быть установлено содержание целого ряда компонентов или свойств исследуемого объекта, на определение которых предварительно отградуирован прибор. Непосредственно процесс измерения и расчётов занимает от 5 секунд до 2 минут в зависимости от конструкции прибора, характера объекта и вида анализа [5].

Практическое решение вопросов контроля и управления процессами производства значительно упрощает применение волоконной оптики, позволяя отнести измерительный прибор на достаточно большие расстояния от исследуемого объекта. Используемая область спектра безопасна как для оператора, так и для анализируемого объекта. При соответствующем техническом обеспечении БИК позволяет исследовать органы и ткани живых организмов, а также растения.

2. Экспериментальная часть

Температуру плавления парацетамола определяли по ГОСТ 18995.4-73 на приборе PG HS 30 A/G (ГДР).

ИК спектры парацетамола записывали на приборе Perkin Elmer Spectrum 65 N. Анализ проводили в виде суспензии в вазелиновом масле и таблеток с бромидом калия. Отнесение полос поглощения осуществляли согласно имеющимся литературным данным.

Сложности приготовления образцов твердых веществ, которые нерастворимы в обычных растворителях для ИК-спектроскопии, чаще всего возникают при их растирании до мелкодисперсных порошков, образующих суспензии в вазелиновом масле и в бромиде калия. В обоих случаях цель состоит в создании однородного распределения частиц в луче, снижении рассеивания и в улучшении пропускания света взвешенными частицами в среде, имеющей близкий с образцом показатель преломления (иммерсия).

Суспензии в вазелиновом масле. Малое количество вещества (не более 0,5-2 мг) растирали в тонкий порошок, смешивали с вазелиновым маслом, полученную однородную пасту аккуратно наносили на солевое окно и раздавливали в тонкий слой вторым окном.

Таблетки с КВг. Прокаливали бромид калия в течение часа в сушильном шкафу при температуре 130°С. Тщательно перемешивали тонкоизмельченную пробу с порошком КВг с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате чего получали прозрачную или полупрозрачную таблетку.

Модель ацетаминофена создавали в программе Assure ID при помощи метода SIMCA. Сравнение образцов с эталоном производили на приборе Perkin Elmer Spectrum 100 N.

3. Результаты

Для разработки метода экспресс-анализа парацетамола был выбран в качестве эталона один из образцов, строение и чистота которого были доказаны комплексом методов анализа. Качество субстанции парацетамола регламентируется фармакопейной статьей ФС 42-0268-07 ГФ XII издания [7].

Для проведения анализа таблетки парацетамола предварительно измельчали в ступке. 4-Гидроксиацетанилид из лекарственного препарата экстрагировали ацетоном, не растворившуюся часть отделяли фильтрованием. Ацетон из фильтрата испаряли, получили белый порошок с температурой плавления 169-171°С (требования ГФ 168-172°С). При встряхивании 0.1 г субстанции с 10 мл воды и добавлении 0.5 мл 3% раствора хлорида железа (III) появлялось сине-фиолетовое окрашивание, что свидетельствует о наличие фенольного фрагмента.

Подлинность образца парацетамола была подтверждена методом ИК-спектроскопии. ИК спектры снимали в виде суспензии в вазелиновом масле и таблеток с бромидом калия. Для этого, предварительно надо было приготовить "таблетку" из данного вещества с бромидом калия. В агатовую ступку добавляли бромид калия (КВг) и растолчённый ацетаминофен в соотношении 9:1. Около 4-5 минут перемешивали до однородной массы. Создавали таблетку с помощью ручного пресса. Помещали её в ИК спектрометр и снимали спектр (Рис. 2а).

Для приготовления суспензии парацетамола в вазелиновом масле засыпали небольшое количество эталона в агатовую ступку, добавляли вазелиновое масло (2-3 кап-

ли) и перемешивали до образования однородной суспензии. Затем её вносили в разборную кювету, которую помещали в спектрометр и снимали спектр (Рис. 2б).

Анализ полученных ИК спектров позволяет идентифицировать следующие функциональные группы парацетамола: О-H, C=O, N-H, -CH $_3$ и -C $_6$ H $_5$.

3670 - 3580 см⁻¹ - Гидроксильная группа (-OH);

1709 - 1679 см⁻¹ – Карбонильная группа (-C=O);

3330 - 3070 см⁻¹ - Аминогруппа (-N-H);

2975 - 2950 см⁻¹ - Метильная группа (-CH₃);

 $1600 - 1575 \text{ см}^{-1}$ - Бензольное кольцо (-C₆H₅).

Для количественного определения парацетамола был использован метод нитритометрии. Точную навеску (0.2512 г) субстанции кипятили с обратным холодильником с 10 мл 50% раствора серной кислоты в течение 1 ч. Содержимое колбы количественно переносили в коническую колбу, разбавляли водой до 80 мл, прибавляли 1 г бромида калия и титровали стандартизированным раствором нитрита натрия. Конец титрования устанавливали по йодкрахмальной бумаге. Усредненные значения трех опытов содержания парацетамола составили 99.92% (требования ГФ 99.9-101%).

В качестве метода экспресс-анализа для таблеток парацетамола предложена БИК-спектроскопия. В качестве эталона был использован образец лекарственного средства парацетамола, строение и чистота которого нами были доказаны ранее.

Для данного образца были сняты спектры в ближней инфракрасной области и построена хемометрическая модель, в результате использования которой истинные препараты парацетамола воспринимаются как «свои», а фальсифицированные – как «чужие».

С целью использования полученной модели для определения качества парацетамола были закуплены в разных аптеках г. Ярославля и пригорода образцы данного препарата. Порошки растолчённых таблеток парацетамола различных производителей были исследованы методом БИК-спектроскопии и с использованием полученной хемометрической моделью. В результате проведенного исследования было установлено, что практически все образцы парацетамола являются качественными препаратами. Данный вывод был сделан на основании определения расстояния Махаланобиса, которое показывает степень сродства веществ (для исследованных веществ значения лежат от 1,259 до 4,335, допустимая погрешность до 5,0). Примеры полученных БИК спектров качественных образцов парацетамола представлены на рис. 3.

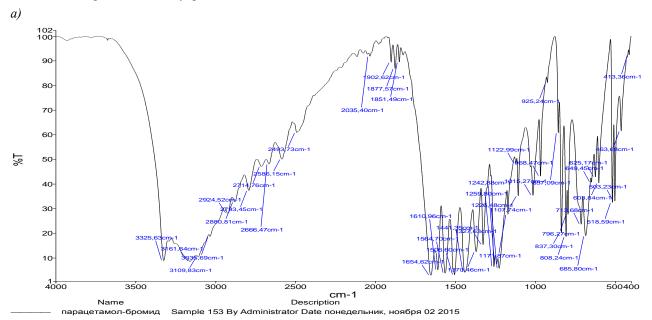
Только в одном случае нами был обнаружен фальсификат. Этот вывод был сделан в результате сравнения БИК спектров образца и эталона (Рис.4) и определения расстояния Махаланобиса (29,538).

Заключение

Таким образом, в результате выполненной работы предложен эффективный метод экспресс-анализа для таблеток парацетамола методом БИК-спектроскопии. Для данного препарата построена хемометрическая модель, в результате использования которой истинные препараты воспринимаются как «свои», а фальсифицированные — как «чужие». Полученная модель была использована для определения качества парацетамола, приобретенного в разных аптеках г. Ярославля и пригорода. В одном случае выявлен фальсификат парацетамола.

Список литературы

- 1. Хариевич Д.А. Учебник бля вузов. Фармокология. 9-е изд. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2006.
- 2. Реестр лекарственных средств. Т.1-2. М.: Издательство "Медицинский совет", 2009.
- 3. Новошинский И.И., Новошинская Н.С. Органическая химия. 11(10) класс. Профильный уровень: учебник для общеобразовательных учреждений, М., 2013. 368 с.
- 4. Смит А.Л. Прикладная ИК-спектроскопия. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
- 5. Крищенко В. П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. М: Издательство: КРОН-ПРЕСС, 2010.
- 6. Burns D.A., Ciurczak E.W. Handbook of Near-Infrared analysis. SRS Press, 2007. 826 p.
- 7. Государственная фармакопея Российской Федерации. Ч.2. М., 2010.



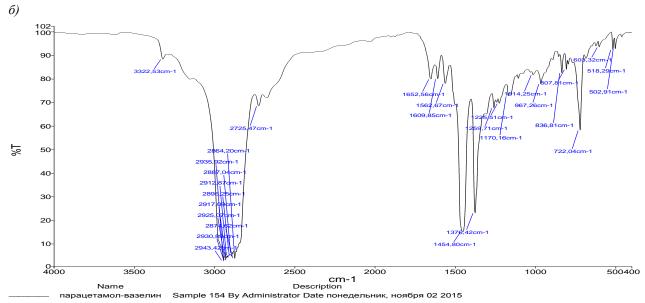


Рис. 2. ИК спектры парацетамола а) таблетка с КВг, б) в вазелиновом масле

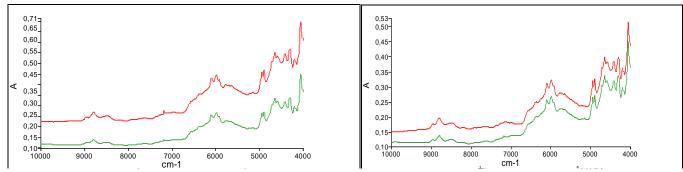


Рис.3. БИК спектры парацетамола: нижний – эталон, верхний – анализируемый образец

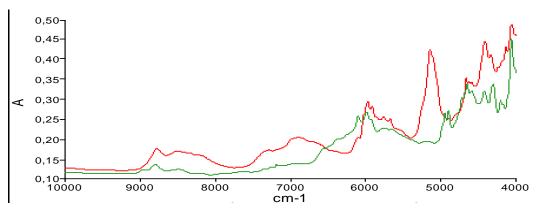


Рис.4. БИК спектр фальсификата парацетамола: нижний – эталон, верхний – анализируемый образец

Белый смесевой пигмент на основе диоксида титана и тальков различных марок

КОНЬКОВ ВИТАЛИЙ

Лицей № 86, 11 класс, г. Ярославль

Научный руководитель – Ильин Александр Алексеевич, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии органических покрытий ЯГТУ

В настоящее время при производстве пигментов, в том числе диоксида титана, остро стоит проблема снижения их себестоимости. При этом эксплуатационные свойства должны оставаться на высоком уровне. Решение этой проблемы может быть достигнуто путем создания кернового пигмента, ядро которого состоит из дешевого наполнителя, а оболочка — из частиц диоксида титана. Также актуальна в настоящее время проблема снижения маслоемкости и водоемкости широко используемых в лакокрасочной промышленности наполнителей, например, микрокальцита. Снижение данных показателей позволит в большей степени вводить их в полимерные наполненные материалы.

Цель работы – получение белого смесевого пигмента на основе диоксида титана и талька различных марок (Финнтальк М-15 и Митал) посредством обработки механических смесей в струйном реакторе.

Для решения поставленных проблем использовали установку струйной обработки твердых порошкообразных тел. Частицы диоксида титана и талька захватывались струей воздуха, исходящей из сопла струйного реактора со сверхзвуковой скоростью. В этой воздушной струе частицы подвергались многократному воздействию ударных волн воздуха, вследствие чего образовывался однородный белый смесевой пигмент.

Основное содержание работы

Объектом исследования служил отечественный диоксид титана марки R-706 с плотностью 4000-4300 кг/м³, насыпной плотностью 250 кг/м³ и укрывистостью 24 г/м². Также объектом исследования служил тальк марок Финнтальк M-15 с плотностью 2700-2800 кг/м³, насыпной плотностью 160-240 кг/м³ и Митал с плотностью 2600-2750 кг/м³, насыпной плотностью 155-230 кг/м³.

Частицы диоксида титана и талька вместе захватывались струей воздуха, исходящей из сопла струйного реактора со сверхзвуковой скоростью (Рис. 1). В этой воздушной струе

частицы диоксида титана и талька подвергались многократному воздействию ударных волн воздуха, вследствие чего происходила активация частиц и гомогенизация исходной смеси. Температура воздушной струи варьировалась от 20° до 140° С. Давление воздуха перед соплом реактора составляло от 0.4 до 1.2 МПа. Обработанные смеси диоксида титана и талька улавливались в циклоне.

Определение укрывистости проводили по описанной ниже методике.

Существует три метода определения укрывистости: визуальный, инструментальный и инструментально-математический. В настоящей работе использовался визуальный метод определения укрывистости, который описывается ниже.

Метод заключается в нанесении слоев лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до тех пор, пока контуры черно-белой контрастной пластинки или шахматной доски, подложенной под стеклянную пластинку, станут невидимыми.

Метод предназначается для определения укрывисто-

сти эмалей и красок в высушенных и невысушенных покрытиях, а также пигментов в невысушенных покрытиях.

определения Для укрывистости лакокрасочный материал раздо рабочей бавляют вязкости. Пигменты предварительно растирают c натуральной олифой, затем ментную пасту разбавляют олифой до получения готовой



Рис. 1. Установка струйного реактора

применению краски.

На стеклянную пластинку, взвешенную с точностью до четвертого десятичного знака, наносят один или два слоя лакокрасочного материала. Стеклянную пластинку с лакокрасочным материалом кладут на контрастную пластинку или шахматную доску и наблюдают при рассеянном дневном свете, просвечивают ли белые и черные поля. Если поля просвечивают, наносят на пластинку последовательно новые слои материала до тех пор, пока полностью не исчезнет разница между белыми и черными полями. После полного укрытия стеклянную пластинку взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака, сушат и снова взвешивают. Перед взвешиванием и высушиванием удаляют потеки лакокрасочного материала с обратной стороны и с ребер пластинки. Каждый раз перед нанесением нового слоя лакокрасочный материал перемешивают. Пластинки размером 180х240 мм взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Укрывистость высушенной пленки вычисляют по формуле:

$$D = \frac{[(m)_1 - m_0) * 10^6}{S} * \frac{m_{\Pi}}{m_{\Pi} + m_{M}}$$

где т₁ – масса пластинки со слоем краски, г;

 m_0 – масса неокрашенной пластинки, г;

 m_{π} – навеска пигмента, г;

 m_{M} – навеска масла, г;

S – площадь укрытой поверхности, мм².

Полную укрывистость определяют при коэффициенте контрастности 0,98.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время в лакокрасочной отрасли остро стоят проблемы снижения себестоимости и повышения качества ЛКМ и ЛКП. Особенно важны проблемы себестоимости и качества покрытий на основе продуктов крупнотоннажных производств, таких как диоксид титана. Желаемый эффект может быть достигнут за счет модификации поверхности частиц пигментов и наполнителей. В последнее время на кафедре химической технологии органических покрытий ФГБОУ ВПО «ЯГТУ» модификация поверхности твердых, высокодисперсных материалов проводится за счет использования разработанной установки струйного реактора.

Результаты обработки белого смесевого пигмента на основе диоксида титана и талька приведены на рисунке 2.

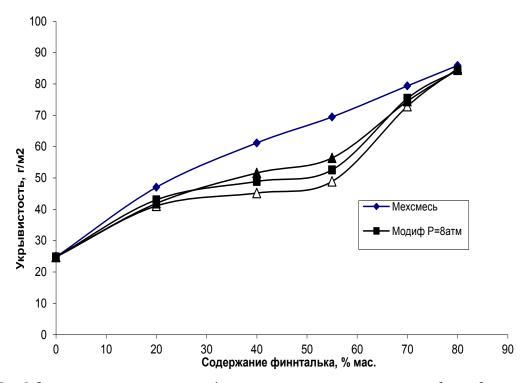


Рис. 2. Зависимость укрывистости белого смесевого пигмента на основе диоксида титана и финнталька, обработанного в струйном реакторе.

Установлено, что пропускание механической смеси через струйный реактор приводит к улучшению укрывистости смесевого пигмента. Следовательно обработанный в струйном реакторе смесевой пигмент обладает лучшими свойствами.

Наибольший эффект обработки белого смесевого пигмента в струйном реакторе наблюдается при давлении воздушной струи 12 атм и при соотношении диоксид титана: тальк — 40-50 %. При этом соотношении было изучено влияние температуры воздушной струи, результаты приведены на рисунке 3.

Установлено, что повышение давления воздушной струи перед соплом реактора от 4 до 12 атмосфер приводит к сушественному улучшению укрывистости белого смесевого пигмента на основе диоксида титана и финнталька, а повышение температуры воздушной струи от 20 до 140° С практически никак не сказывается на данном свойстве.

На рисунке 4 приведены данные по воздушно-механической обработке в струйном реакторе белого смесевого пигмента на основе диоксида титана марки R-706 и талька марки «Митал».

Показано, что воздушно-механическая обработка данного белого смесевого пигмента в струйном реакторе не улучшает укрывистости.

Выводы

1. Получен белый смесевой пигмент на основе диоксида титана и финнталька с улучшенной укрывистостью и сниженной себестоимостью. Эффект достигнут за счет про-

пускания механической смеси через струйный реактор.

2. Установлены наилучшие условия обработки диоксида титана и финнталька в струйном реакторе: температура 20 С, давление воздушной струи не менее 12 атм.

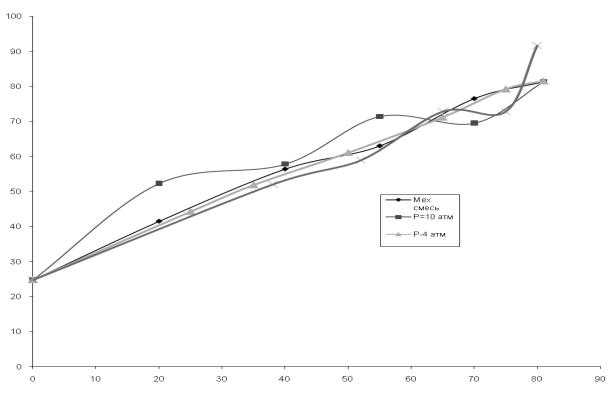


Рис. 3. Зависимость укрывистости от содержания финнталька в смесевом пигменте и воздействие повышения температуры на укрывистость пигмента

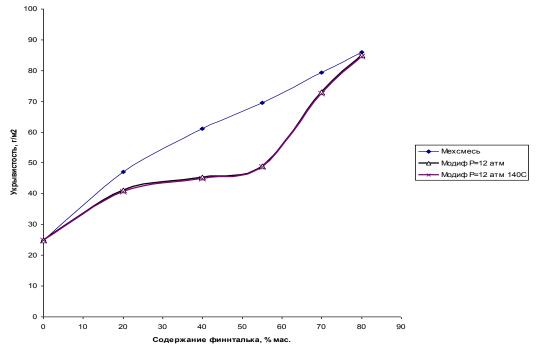


Рис. 4. Зависимость укрывистости белого смесевого пигмента на основе диоксида титана и талька марки «Митал», обработанного в струйном реакторе

Белый смесевой пигмент на основе диоксида титана и микробарита

КРОТОВ НИКИТА

Лицей № 86, 11 класс, г. Ярославль

Научный руководитель – Ильин Александр Алексеевич, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии органических покрытий ЯГТУ

В лакокрасочной промышленности широко используется белый смесевой пигмент диоксида титана. Изделия на его основе обладают хорошими декоративными и защитными свойствами. Однако диоксид титана производит только одно предприятие в России – "ООО Крымский титан" находящееся в г. Армянск, в республике Крым. Остальной диоксид титана, используемый на наших предприятиях, — зарубежного производства. В настоящее время остро стоит проблема снижения стоимости диоксида титана и его экономии. Производители лакокрасочных покрытий экономят диоксид титана, снижают стоимость производимых материалов за счет введения в краски дешевых белых наполнителей, в частности, за счет введения микробарита.

Актуальность работы обусловлена необходимостью поиска новых путей получения белых смесевых пигментов на основе диоксида титана и снижение его себестоимости

Цель настоящей работы — получение белого смесевого пигмента на основе диоксида титана различных марок и микробарита за счет обработки данной смеси в струйном реакторе.

Для достижения цели работы необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Приготовить смеси диоксида титана различных марок и микробарита, обработать их в струйном реакторе при различных параметрах температуры и давления воздушной струи.
- 2) Изучить влияние обработки указанных смесей на укрывистость полученных композиций.

Основное содержание работы

Объектом исследований являлись диоксид титана марок R206, R706 и Кронос 2900, в качестве наполнителя использовался микробарит. Обработка проводилась в струйном реакторе с давлением воздуха перед соплом от



Рис. 1. Установка струйного реактора

4 до 10 атмосфер и с температурой от 20°C до 140°C.

Частицы диоксида титана и микробарита вместе захватывались струей воздуха, исходящей из сопла струйного реактора со сверхзвуковой скоростью (Рис.1). В этой воздушной струе частицы диоксида титана и микробарита подвергались многократному воздействию

ударных волн воздуха, вследствие чего происходила активация частиц, и гомогенизация исходной смеси. Температура воздушной струи варьировалась от 20 до 140°С. Давление воздуха перед соплом реактора составляло от 0,4 до 1,2 МПа. Обработанные смеси диоксида титана и микробарита улавливались в циклоне.

Существует три метода определения укрывистости: визуальный, инструментальный и инструментальноматематический. В настоящей работе использовался визуальный метод определения укрывистости, который описывается ниже.

Метод заключается в нанесении слоев лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до тех пор, пока контуры черно-белой контрастной пластинки или шахматной доски, подложенной под стеклянную пластинку, станут невидимыми.

Метод предназначается для определения укрывистости эмалей и красок в высушенных и невысушенных покрытиях, а также пигментов в невысушенных покрытиях.

Для определения укрывистости лакокрасочный материал разбавляют до рабочей вязкости. Пигменты предварительно растирают с натуральной олифой, затем пигментную пасту разбавляют олифой до получения готовой к применению краски.

На стеклянную пластинку, взвешенную с точностью до четвертого десятичного знака, наносят один или два слоя лакокрасочного материала. Стеклянную пластинку с лакокрасочным материалом кладут на контрастную пластинку или шахматную доску и наблюдают при рассеянном дневном свете, просвечивают ли белые и черные поля. Если поля просвечивают, наносят на пластинку последовательно новые слои материала до тех пор, пока полностью не исчезнет разница между белыми и черными полями. После полного укрытия стеклянную пластинку взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака, сушат и снова взвешивают. Перед взвешиванием и высушиванием удаляют потеки лакокрасочного материала с обратной стороны и с ребер пластинки. Каждый раз перед нанесением нового слоя лакокрасочный материал перемешивают. Пластинки размером 180х240 мм взвешивают с точностью до второго десятичного знака.

Укрывистость высушенной пленки вычисляют по формуле:

$$D = \frac{[(m)_1 - m_0) * 10^6}{S} * \frac{m_{\Pi}}{m_{\Pi} + m_{M}}$$

где m_1 — масса пластинки со слоем краски, г; m_0 — масса неокрашенной пластинки, г; m_π — навеска пигмента, г; $m_{\text{м}}$ — навеска масла, г; S — площадь укрытой поверхности, мm^2 .

Полную укрывистость определяют при коэффициенте контрастности 0,98.

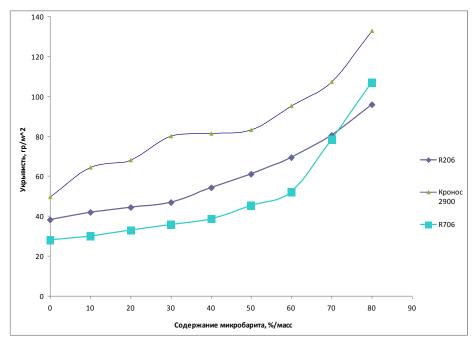


Рис. 2. Зависимость укрывистости белого смесевого пигмента (не обработанного в струйном реакторе) на основе диоксида титана различных марок и микробарита.

Результаты и их обсуждение

В первую очередь было установлено влияние микробарита на укрывистость TiO_2 (оксид титана) различных марок. На основе хорошо перемешенных до однородного состояния механических смесей диоксида титана и микробарита были приготовлены накраски с использованием олифы. На рисунке 2 показано, что белый смесевой пигмент на основе диоксида титана марки R706 имеет лучшую укрывистость. Напротив, хуже всего укрывистость на диоксиде титана марки R206. Вполне ожидаемо, что с ростом содержания микробарита укрывистость ухудшается, следовательно, требуется больше пигмента для укрывистости одного квадратного метра.

механические смеси TiO₂ и микробарита пропускали через струйный реактор при давлении 8 атм. У полученных образцов определяли укрывистость. Результаты приведены на рисунках 3-5. Как видим из этих рисунков,

полученные

Предварительно

укрывистость не изменяется при обработке в струйном реакторе белого смесевого пигмента на основе диоксида титана марки R-706 (Рис. 3). Воздушная обработка белого смесевого пигмента на основе ТіО2 марки Кронос 2900 приводит к негативному эффекту – укрывистость ухудшается (Рис. 4). Обработка белого смесевого пигмента на основе TiO₂ (марки R206) существенно улучшает укрывистость белого смесевого пигмента (Рис. 5). Данный эффект может использоваться с целью экономии дорогостоящего TiO2, как видим, наполнителя можно вводить гораздо больше, а укрывистость не ухудшается.

Выводы

Изучено влияние воздушно-механической обработки в струйном реакторе белых смесевых пигментов на основе диоксида титана различных марок (R206, R706, Кронос 2900) и микробарита.

Установлено, что воздушно-механическая обработка белого смесевого пигмента на основе диоксида титана марки R-206 и микробарита существенно улучшает укрывистость данного пигмента. На основе данного пигмента может быть предложена технология экономии диоксида титана и снижение себестоимости белого смесевого пигмента.

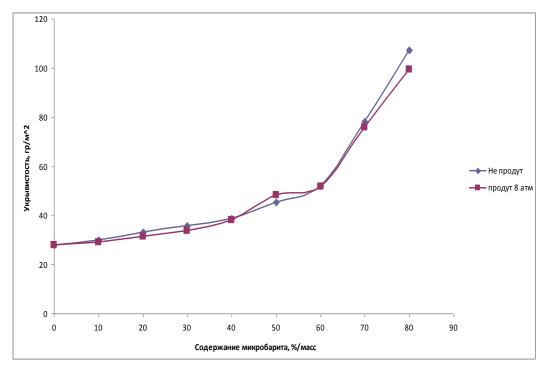


Рис. 3. Зависимость укрывистости белого смесевого пигмента на основе диоксида титана марки R-706 и микробарита, пропущенного и непропущенного через струйный реактор

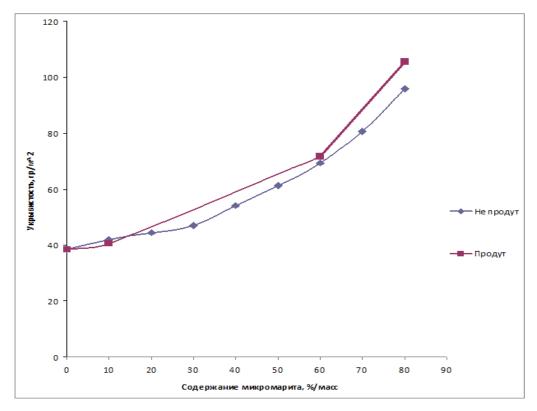


Рис. 4. Зависимость укрывистости белого смесевого пигмента на основе диоксида титана марки Кронос 2900 и микробарита, пропущенного и непропущенного через струйный реактор

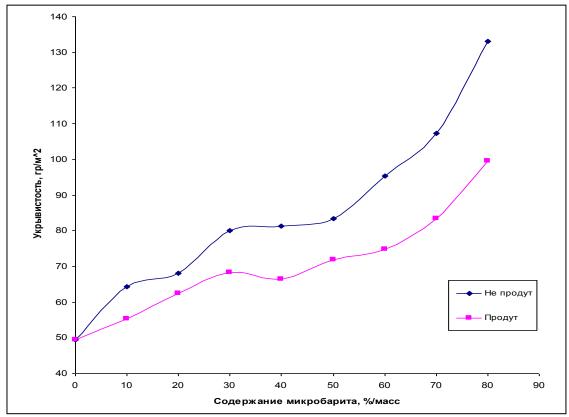


Рис. 5. Зависимость укрывистости белого смесевого пигмента на основе диоксида титана марки R-206 и микробарита, пропущенного и непропущенного через струйный реактор.

Исследование травления железа лимонной кислотой в водных растворах

ЧУКАВИН НИКИТА

МБОУ «СОШ № 4», 10 класс, г. Белгород

Научный руководитель - Гостищев Игорь Александрович, учитель школы

На поверхности металла, в зависимости от его природы, в результате воздействия окружающей среды (коррозии), а также под влиянием механической и термической обработки в процессе изготовления возникают оксидные пленки. Они не только ухудшают внешний вид изделий, но и препятствуют последующему нанесению покрытий на поверхность обрабатываемого изделия.

Оксидные пленки с металлической поверхности удаляются как химическим, так и электрохимическим травлением. Выбор способа и условий травления зависит от природы обрабатываемого металла, толщины и характера пленки, а также от типа обработки изделия до и после травления [2]. Удаление ржавчины и других продуктов коррозии с помощью травления кислотами — один из этапов реставрации изделий из черного металла.

Проблема исследования. При использовании сильных кислот для обработки реставрируемого предмета наряду с удалением продуктов коррозии (ржавчины) железа происходит значительное растворение металла в кислоте, что крайне нежелательно, поскольку может привести к утрате внешнего вида и свойств обрабатываемого предмета. Специалисты-реставраторы для решения данной проблемы применяют: а) сложносоставные смеси сильных и слабых кислот, в том числе входящих в Список прекурсоров, оборот которых в РФ ограничен [14, 9]; б) сокращение времени обработки сильной кислотой, что не позволяет полностью удалить продукты коррозии, но чревато риском испортить реставрируемый предмет; в) введение дорогих и труднодоступных для неспециалиста веществ-ингибиторов, уменьшающих скорость взаимодействия железа и его сплавов с кислотами [14, 9]. К сожалению, эти способы не подходят для широкого применения реставраторами-любителями. Решению данной проблемы посвящено наше исследование.

Гипотеза. Мы предполагаем, что можно подобрать такую концентрацию водного раствора лимонной кислоты для обработки предметов из железа и его сплавов от продуктов коррозии (ржавчины), при которой потери металла будут минимальны.

Объектом исследования является процесс взаимодействия железа и лимонной кислоты при комнатной температуре.

Предмет исследования – влияние состава травильного раствора на характер растворения железа в растворе лимонной кислоты при комнатной температуре.

Методы исследования: анализ литературы; гравиметрический — определение массы железного предмета, подвергаемого травлению; построение и анализ графиков зависимостей.

Цель исследования — изучить влияние состава травильного раствора на характер растворения железа лимонной кислотой в водном растворе при комнатной температуре.

Задачи:

- 1. Изучить динамику изменения массы железного предмета во времени для различных исходных концентраций раствора лимонной кислоты при комнатной температуре.
- 2. Разработать параметры оценки процесса растворения железа в растворе лимонной кислоты.
- 3. Оценить эффективность травления железа растворами с разным содержанием лимонной кислоты и определить время травления, при котором наблюдаются наименьшие потери металла.
- 4. Определить состав травильного раствора, в котором наблюдается максимальная скорость травления в единицу времени.

Длительность исследования. Исследование выполняли в течение 6 месяцев.

Этапы осуществления исследования:

- 1. Подготовительный этап изучение литературы, выбор темы, определение проблемы исследования, формулирование гипотезы, определение предмета и объекта, разработка цели и задач, разработка методики исследования.
- 2. Основной этап проведение химического эксперимента.
- 3. Заключительный этап обобщение и систематизация полученных результатов, формулирование выволов

1. Теоретическая часть

1.1. Понятийный annapam, используемый в исследовании

Гравирование — нанесение на поверхность материала надписей, рисунков, узоров режущим инструментов или путем травления.

Критическая точка — точка на графике, в которой меняется угол наклона прямых, составляющих график зависимости. Это — место пересечения отрезков, составляющих график зависимости.

Реставрация — комплекс мероприятий, направленный на предотвращение последующих разрушений и достижение оптимальных условий продолжительного сохранения памятников материальной культуры, обеспечение возможности в дальнейшем открыть его новые, неизвестные ранее свойства.

Травление – процесс удаления продуктов коррозии и оксидных соединений с поверхности металла путем растворения их в кислотах или растворах щелочей. Это – химическая обработка твердых материалов растворами кислот, для изменения вида их поверхности или удаления примесей, а также для доводочной обработки металлических заготовок до требуемых размеров и формы.

Травильный раствор – раствор кислоты с добавками,

используемый в реставрации для удаления ржавчины с поверхности предмета из железа и его сплавов.

Химическое травление — травление изделий с применением растворов кислот или щелочей [17, 20].

 H_3Cyt – условное обозначение лимонной кислоты.

FeHCyt – условное обозначение гидроцитрата железа (II).

FeCyt – условное обозначение цитрата железа (III).

1.2 Железо и его сплавы

Железо — блестящий серебристо-белый металл, пластичный, способен намагничиваться. Входит в состав многих минералов [21]. Железо — металл средней химической активности. В отсутствие влаги в обычных условиях пассивируется, но во влажном воздухе легко окисляется и покрывается ржавчиной. Окисление железа кислородом приводит к образованию оксидов нестехиометрического состава. Железо легко взаимодействует с разбавленными кислотами в отсутствие кислорода, образуя производные Fe(II); в конц. HNO_3 и H_2SO_4 пассивируется [1]. Катионы железа (II) Fe^{2+} легко окисляются кислородом воздуха или другими окислителями в катионы железа (III) Fe^{3+} , поэтому в растворах соединений железа (II) всегда имеются катионы железа (III) [21].

1.3 Лимонная кислота и ее соли

Лимонная кислота $C_6H_8O_7$ (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота) — это трехосновная карбоновая кислота, имеющая в своем составе также гидроксильную группу:

Лимонная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, из воды кристаллизуется в виде моногидрата [8], хорошо растворима в воде и спирте [16, 8]. При прокаливании лимонной кислоты со щелочью образуются соли щавелевой и уксусной кислот. Лимонная кислота обнаруживает обычные свойства многоосновных кислот, давая три ряда солей и эфиров, плохо растворимы соли щелочноземельных металлов [10]. Соли лимонной кислоты называются цитратами. Как и другие гидроксикислоты, лимонная кислота образует стабильные комплексы с многовалентными катионами [11].

1.4 Обработка металлов органическими кислотами в процессе реставрации

В начале XX века для целей реставрации металлических изделий, травления, чистки монет и др. изделий от продуктов коррозии широко применялись слабые органические кислоты. М.В.Фармаковский в своей работе [18], изданной в 1935 году, приводит способ очистки свинца от продуктов коррозии, заключающийся в обработке уксусной кислотой с цинковой пылью, восстановление продуктов коррозии при этом происходит за счет водорода в момент выделения. Известен рецепт приготовления смеси уксуса с квасцами (100:1) для удаления ржавчины, упоминают состав для очистки железа от ржавчины, содержащий на 1 часть виннокаменной кислоты 10 частей хлорида цинка и 100 частей воды [4]. О применении 2%-ого раствора щавелевой кислоты для реставрации монет из сплавов железа говорится в книге П.Емилова [7]. При химической реставрации железных предметов М.В.Фармаковский [19] рекомендует использовать 5-20%-ные растворы щавелевой и лимонной кислот (а также оксалата калия и цитрата аммония). Получающиеся при этом соли щавелевокислого или лимоннокислого железа легко растворимы в воде и вымываются при кипячении в воде. Однако автор отмечает, что данным способом невозможно полностью избавиться от глубоких очагов коррозии. Г.Бухнер в своей работе [3] приводит несколько составов для травления железа и сталей на основе органических кислот (винная, уксусная, щавелевая). Известно также применение 20%-ого раствора лимонной кислоты в соприкосновении с кусочками железа для удаления фиолетового налета на серебряных монетах [12].

В настоящее время для химического травления черных металлов в промышленных масштабах используются, главным образом, *серная и соляная кислоты*, наиболее эффективно удаляющие продукты коррозии металла. Лишь в отдельных случаях применяют *азотную*, *ортофосфорную*, *хромовую и плавиковую кислоты* [5, 6].

Травление широко применяется для удаления с поверхности металла окалины, ржавчины, улучшения качества поверхности, а также для ряда специальных целей: получения рельефных изображений [5], клеймения деталей, химического вытравливания по контуру (фрезерование) и т.п. В качестве художественного травления распространенным является гравирование [20]. Известны гравюры (травления на меди и стали) А.Дюрера XVI в. К художественно-промышленному и промышленному травлению относят травление оружия и дамаскировку [3, 15].

2. Практическая часть

В качестве предмета, подвергаемого коррозии, были выбраны гвозди, сделанные из конструкционной углеродистой стали марки Ст1пс, содержащей ~99% железа. В контрольных точках измеряли массу каждого гвоздя и вычисляли среднее арифметическое из 5 параллельных измерений. Эксперимент проводили при комнатной температуре (Приложение 1).

При взаимодействии железа с лимонной кислотой происходит образование гидроцитрата железа (II) по реакции (1):

$$Fe + H_3Cyt = FeHCyt + H_2 \uparrow$$
 (1)

В водных растворах при взаимодействии лимонной кислоты и железа при комнатной температуре сначала образуется желто-зеленый цитрат железа (II) FeHCyt. Однако в нашей работе кристаллы данного вещества не были выделены в чистом виде, поскольку наличие кислорода, растворенного в реакционной смеси, приводит к дальнейшему окислению железа до трехвалентного состояния по реакции (2):

$$4FeHCyt + O_2 = 4FeCyt \downarrow + 2H_2O$$
 (2)

По мере протекания реакции в растворе накапливается цитрат железа (III) FeCyt, который в дальнейшем выпадает в виде красно-коричневых кристаллов.

Суммарное уравнение реакции растворения железа в лимонной кислоте имеет следующий вид:

$$4\text{Fe} + 4\text{H}_3\text{Cyt} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}\text{Cyt} \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\uparrow$$
 (3).

Для изучения динамики растворения железа в растворе лимонной кислоты приготовили серию водных растворов лимонной кислоты с концентрацией 5%, 10%, 20%, 30% масс. Увеличение концентрации свыше 30 масс. % представляется нецелесообразным из-за достижения предела растворимости кислоты в воде.

В нашем эксперименте были построены графики за-

висимости массы железного предмета от времени для различных концентраций раствора лимонной кислоты (Приложение 2, рис.1-3). Обнаружено, что процесс взаимодействия железа с лимонной кислотой в водном растворе может менять свой характер дважды за период наблюдения вне зависимости от исходного содержания лимонной кислоты в реакционной системе. Первая критическая точка зафиксирована в период 6-10 дней, вторая — 38 дней (Приложение 2, табл.1).

По тангенсу угла наклона графика зависимости можно судить о скорости потери массы предмета, подвергаемого травлению. Минимальный угол наклона наблюдается в 5%-ном растворе лимонной кислоты, который можно рекомендовать для бережного удаления ржавчины при реставрации. Максимальный угол наклона наблюдается в 10%-ном растворе лимонной кислоты в период с 13 до 38 дней эксперимента.

Для более информативного описания процесса травления введем понятие эффективность травления $Э_m$ — отношение массы растворившегося железа к исходной массе умноженное на 100%:

массе, умноженное на 100%:
$$\theta_m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%, \text{где}$$

 m_{I} — масса предмета, подвергаемого травлению, в данный момент времени, г,

 m_0 – исходная масса предмета, подвергаемого травлению, г.

Чем больше эффективность травления в данный момент времени, тем больше потеря массы предмета, подвергаемого травлению, а значит, быстрее растворяется железо за изучаемый промежуток времени. Наиболее пологий график зависимости эффективности травления от времени наблюдается для раствора с концентрацией лимонной кислоты 5 масс. %, наиболее крутой – для раствора с концентрацией лимонной кислоты 20 масс. % (Приложение 3, рис. 4).

В период до 10 дней наименьшая эффективность травления зафиксирована в 10%-ном растворе лимонной кислоты, однако затем наблюдается значительное увеличение потерь металла, причем во II критической точке (37 дней) потери больше, чем в 20%-ном растворе. Стоит отметить также точки, в которых графики пересекаются — при этом потери металла одинаковы для пар концентраций 5% и 10% (13 дней), 10% и 20% (29 дней, 57 дней) (Приложение 3, табл. 2). В данном эксперименте 30%ный раствор лимонной кислоты не рассматривали, поскольку примерно через 40 дней эксперимента началось выпадение бесцветных прозрачных кристаллов лимонной кислоты, и результаты оказались несопоставимыми.

Таким образом, для травления предметов из черного металла в целях реставрации наиболее выгодно использовать 10%-ный раствор лимонной кислоты в воде в период до 10 дней (потери не больше 2% от исходной массы), а в период свыше 10 дней — 5%-ный раствор (потери не больше 25% от исходной массы за 111 дней эксперимента).

Также в нашей работе оценивали *скорость травления* по значению величины K_t – процентное отношение массы растворившегося железа к исходной массе за единицу времени (эффективность травления в елиницу времени):

времени (эффективность травления в единицу времени):
$$K_t = \frac{m_0 - m_1}{m_0 \cdot t} \cdot 100\% = \frac{\Im_m}{t}, \text{где}$$

 m_1 — масса предмета, подвергаемого травлению, в данный момент времени, г;

 m_0 – исходная масса предмета, подвергаемого травлению г

t — время травления, дней;

 Θ_m – эффективность травления.

Проанализировав график зависимости скорости травления K_t от времени (Приложение 4, рис. 5), заметим, что в растворе, содержащем 20 масс. % лимонной кислоты, наблюдается наивысшее значение скорости травления в период от начала эксперимента до двух недель. Для травления железа в 20%-ном растворе лимонной кислоты максимальная скорость травления составляет 1,8 масс. % в день, однако затем в период после 20 дней эксперимента скорость травления в 20%-ном растворе становится сопоставимой с остальными составами травильного раствора, что делает нецелесообразным использование больших концентраций лимонной кислоты. Также наблюдается небольшой скачок на графике для 5%-ного раствора в период до 10 дней. Отметим, что при использовании травильного раствора с большой концентрацией травящего вещества (30% л.к.) процесс травления замедляется из-за обрастания железного предмета кристаллами лимонной кислоты.

Таким образом, можно сделать вывод о наивысшей скорости потери металла в растворе с концентрацией 20 масс.% лимонной кислоты в период до 20 дней.

Заключение

В ходе выполнения нашего эксперимента были получены следующие результаты:

- 1. Изучена динамика изменения массы железного предмета во времени для травильных растворов с концентрацией лимонной кислоты 5, 10, 20, 30 массовых %. Выявлен характер зависимости потери массы от времени, определены критические точки, в которых наблюдаются изменения процесса травления.
- 2. Для описания процесса травления железа в водных растворах лимонной кислоты предложен параметр «эффективность травления» \mathfrak{I}_m , связанный с изменением массы предмета, подвергаемого травлению (описывающий %-ное соотношение потерь металла в результате травления), а также параметр «скорость травления K_i », характеризующий изменение эффективности травления в единицу времени.
- 3. Оценена эффективность травления железа водными растворами лимонной кислоты при комнатной температуре. Определены условия, которые необходимо использовать для травления в целях реставрации: 10%-ный раствор лимонной кислоты в воде в период до 13 дней (потери не больше 2% от исходной массы).
- 4. Определен состав травильного раствора, в котором наблюдается максимальная скорость травления в единицу времени.

Результаты данного исследования можно использовать:

- для оценки процесса травления предметов из черных металлов в кислой среде;
- для разработки состава, который будет применяться в реставрации или для бытовых нужд, чтобы очистить предметы из железа и его сплавов от ржавчины;
- в качестве демонстрационного эксперимента при изучении темы «Металлы» в курсе химии 11 класса.

Смесь солей железа (II) и железа (III), получаемую при растворении железа в растворе лимонной кислоты, можно использовать: для синтеза пирофорного железа

Естественно-научные исследования школьников. Химия

при проведении занимательных опытов по химии; для создания краски на водной основе, в которой в качестве красителя можно использовать смесь солей железа (III); как средство, применяемое для протравливания тканей кустарным способом.

Литература

- 1. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1975. 672 с.
- 2. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
- 3. Бухнер Г. Травление и окрашивание металлов и сплавов. С.-Пб.: Издание Г.В. Гольстена, 1912. 119 с.
- 4. Горячкин Е.Н. Лабораторная техника и ремесленные приемы. М.: Просвещение, 1969. 472 с.
- 5. Грилихес С.Я. Подготовка изделий перед гальваническими покрытиями и отделка покрытий. М.-Л.: Машгиз, 1958. 63 с.
- 6. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1983. 101 с.
- 7. Емилов П. Практическо ръководство за почистване и консервация на стари монети. София: Вивакс Груп, 2009. 71 с. На болгарском языке.
- 8. Каррер П. Курс органической химии. Л.: ГОСХИМ-ИЗДАТ, 1960. 1216 с.
- Кирьянов А.В. Реставрация археологических предметов. М.: Издательство Академии наук СССР, 1960. 96 с.
- 10. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. Т.2. М.: Советская энциклопедия. 1963. 1084 с.
- 11. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. Т.2. М.: Советская энциклопедия, 1990. 1334 с.
- 12. Марков А.К. О чистке древних монет. С.-Пб: Типография Императорской академии наук, 1908. 15 с.
- 13. Нейланд О.Я. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1990. 751 с..
- 14. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Л.: Химия, 1990. 304 с.
- 15. Нордберг О. Травление, окрашивание в различные цвета и художественная отделка металлов. С.-Пб.: Издание книжнаго склада «А.Ф. Сухова». 1913. 112 с.

- 16. Степаненко Б.Н. Органическая химия. М.: Медгиз, 1957. 416 с.
- 17. Томилов А.П. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1984. 520 с.
- 18. Фармаковский М.В. Очерки по методике технологического исследования, реставрации и консервации древних металлических изделий. М.-Л.: Государственное социально-экономическое издательство, 1935, 121 с.
- 19. Фармаковский М.В. Консервация и реставрация музейных коллекций. М.: Красный печатник, 1947. 144 с.
- 20. Федотов А.И., Улановский О.О. Граверное дело. Л.: Машиностроение, 1981. 240 с.
- 21. Хомченко Г.П. Химия. М.: Высшая школа, 1989. 368 с.

Приложение 1. Методика исследования

В качестве предмета, подвергаемого коррозии, были выбраны гвозди, сделанные из конструкционной углеродистой стали марки Ст1пс, содержащей ~99% железа.

Пробоподготовка гвоздей

Для удаления остатков смазочных материалов гвозди промыли уайт-спиритом и высушили при комнатной температуре. Измерили массу гвоздя на электронных технохимических весах (точность до 2 знака после запятой).

Приготовление растворов лимонной кислоты

Растворением навесок лимонной кислоты в воде приготовили серию водных растворов с концентрацией 5%, 10%, 20%, 30% масс.

Проведение взаимодействия железа и лимонной кислоты

В колбу с притертой пробкой налили 25 г водного раствора лимонной кислоты с известной процентной концентрацией, опустили гвозди с известной массой и сопоставимой площадью поверхности, оставили при комнатной температуре.

В контрольных точках извлекали гвозди из реакционной смеси, промывали под струей воды, высушивали при комнатной температуре и проводили измерения массы на технохимических весах.

Приложение 2. Анализ изменения массы предмета, подвергаемого травлению в растворах лимонной кислоты с разной концентрацией

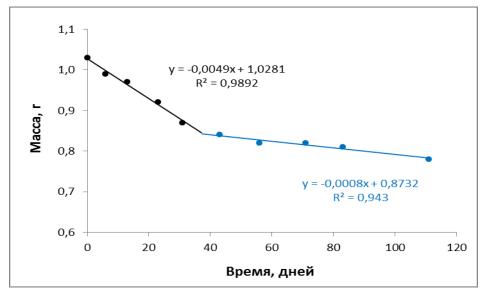


Рис.1. Изменение массы железа в 5%-ом растворе лимонной кислоты

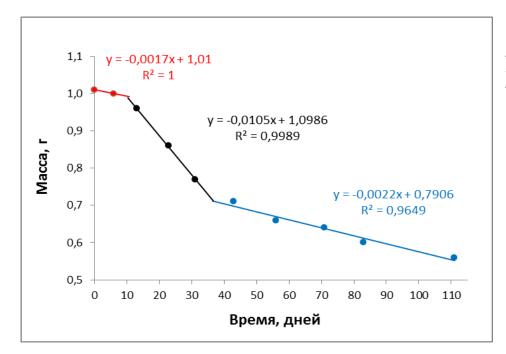


Рис.2. Изменение массы железа в 10%-ном растворе лимонной кислоты

Рис.3. Изменение массы железа в 20%-ном растворе лимонной кислоты

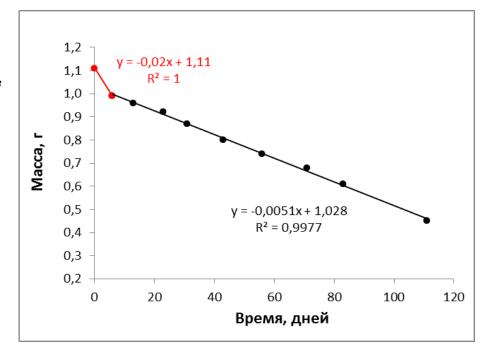


Табл.1. Критические точки на графиках потери массы

%-ная конц-ция H₃Cyt	Критичес	кие точки	max tga участка графика	
70-нил конц-цил 113Суі	I точка	II точка	тал іза участка графика	
5	нет	38 дней	-0,0049	
10	10 дней	37 дней	-0,1050	
20	6 дней	нет	-0,0051	
30	6 дней	43 дня	-0,0081	

Приложение 3. Анализ эффективности травления

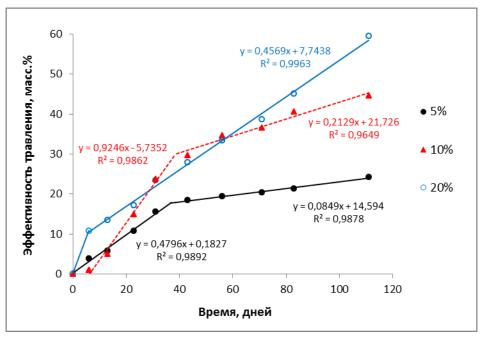


Рис.4. Зависимость эффективности травления от времени для разного содержания лимонной кислоты в травильном растворе

Табл.2. Сравнение эффективности травления для растворов с разным содержанием лимонной кислоты

% л.к.	Эффективность травления, масс. %					
70 A.K.	За 10 дней	За 20 дней	За 38 дней	За 111 дней		
5	4,98	9,8	18,4	24,3		
10	1,66	12,1	30,9	44,6		
20	11,99	16,6	24,9	59,5		

Приложение 4. Анализ скорости травления

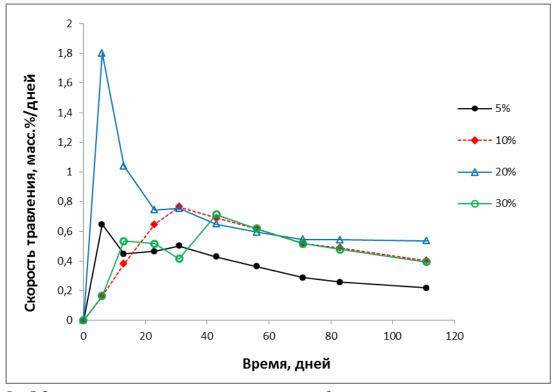


Рис.5. Зависимость скорости травления от времени для разных составов травильного раствора