

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 9

2018
Том 84

Основан в январе 1932 г.

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ, МАТЕМАТИЧЕСКИМ И МЕХАНИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Болдырева Н. Н., Довлитова Л. С.** Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза катализаторов шпильного типа $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом дифференцирующего растворения 5
- Ластовка А. В., Яковлева Е. Ю., Коллегов В. Ф., Фадеева В. П., Салахутдинов Н. Ф.** Определение остаточных органических растворителей методом газовой хроматографии в субстанции (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол, обладающей анальгетической активностью 13
- Авдеева Н. М., Амелин В. Г.** Определение фталатов в молоке, молочных продуктах, воде, соках и напитках методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии/квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения 21
- Татаева С. Д., Рамазанов А. Ш., Магомедов К. Э., Зейналов Р. З.** Потенциометрическое проточно-инжекционное определение ионов ртути с помощью электрода на основе диантипирилпропилметана 28

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Лазарев С. И., Головин Ю. М., Ковалев С. В., Рыжкин В. Ю.** Метод автоматизированного определения морфологии селективно-проницаемой поверхности полимерных мембран ОПМН-П и ОФМН-К 34
- Гырылов Е. И., Номоев А. В.** Исследование коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости. 41
- Захаров В. П., Фахретдинов Р. К., Галиев Л. Р., Садригдинов А. Р., Лаздин Р. Ю., Чернова В. В.** Исследование влияния дисперсности наполнителя растительного происхождения на физико-химические и реологические свойства композиций на основе вторичного полипропилена 46
- Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Алехина О. В., Урядникова М. Н.** Оценка избирательности активных центров сорбентов при сорбции экотоксикантов из многокомпонентных растворов 51

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Анискович Е. В., Лепихин А. М., Москвичев В. В.** Оценка статической трещиностойкости тонкостенных сосудов, работающих под давлением 55
- Зайдес С. А., Горбунов А. В.** Определение глубины наклепанного слоя при центробежном обкатывании маложестких валов 64
- Гольцев В. Ю., Маркочев В. М.** Анализ деформационно-силовых схем нагружения двухбалочных образцов 72

Адрес редакции:

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
“Заводская лаборатория.
Диагностика материалов”.

Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
<http://www.zldm.ru>

Журнал включен в список изданий,
рекомендованных ВАК
при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2018

Перепечатка материалов журнала
«Заводская лаборатория. Диагностика
материалов» допускается только
с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.



Логотип “Заводская лаборатория. Диагностика материалов®” является зарегистрированной торговой маркой ООО “ТЕСТ-ЗЛ”. Все права охраняются законом.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

проф.

В. А. ЖУКОВА (Испания),

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН,

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

проф.

Д. Н. МУРАВЬЕВ (Испания),

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

Зам. главного редактора

М. Е. НОСОВА,

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

Журнал зарегистрирован

в Комитете по печати РФ:

№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую

деятельность № 065155

от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии

издательства “Фолиум”

127411, Москва,

Дмитровское ш., 157, стр. 6.

Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 29.09.2018

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор **Л. И. Сажина**

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель чл.-корр. РАН **О. А. ШПИГУН**

Докт. хим. наук **В. Б. БАРАНОВСКАЯ**, докт. техн. наук **Г. И. БЕ-БЕШКО**, чл.-корр. РАН **К. В. ГРИГОРОВИЧ**, канд. хим. наук **В. К. КА-РАНДАШЕВ**, акад. РАН **Ю. А. КАРПОВ**, докт. хим. наук **И. А. РОДИН**, докт. техн. наук **В. А. СИМАКОВ**, докт. хим. наук **П. С. ФЕДОТОВ**, доц. канд. хим. наук **Д. Г. ФИЛАТОВА**, проф. докт. физ.-мат. наук **М. Н. ФИЛИППОВ**

*Редактор отдела канд. хим. наук **Е. И. РЕВИНА***

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель чл.-корр. РАН **Н. А. МАХУТОВ**

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук **В. Т. БУБЛИК** (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук **А. С. АРОНИН**, докт. физ.-мат. наук **С. Г. БУГА**, проф. докт. техн. наук **С. В. ДОБАТКИН**, канд. физ.-мат. наук **А. О. РОДИН**, канд. физ.-мат. наук **В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ**, докт. техн. наук **В. Г. ШЕВАЛДЫКИН**

*Редактор отдела **Г. Р. ШУМКИН***

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность — чл.-корр. РАН **Н. А. МАХУТОВ**, чл.-корр. РАН **С. М. БАРИНОВ**, проф. докт. техн. наук **Ж. М. БЛЕДНОВА**, проф. докт. техн. наук **Л. Р. БОТВИНА**, докт. техн. наук **А. Г. КАЗАНЦЕВ**, проф. докт. техн. наук **В. В. МОСКВИЧЕВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. Г. МАТВИЕНКО**, проф. докт. техн. наук **В. М. МАТЮНИН**, проф. докт. техн. наук **Е. М. МОРОЗОВ**, докт. техн. наук **В. Н. ПЕРМЯКОВ**, проф. докт. техн. наук **И. А. РАЗУМОВСКИЙ**

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель чл.-корр. РАН **Д. А. НОВИКОВ**

Проф. докт. техн. наук **Н. Н. БАХТАДЗЕ**, докт. физ.-мат. наук **М. В. ГУБКО**, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук **А. И. ОРЛОВ**, проф. докт. техн. наук **Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ**, проф. докт. техн. наук **Н. В. СКИБИЦКИЙ**, проф. докт. физ.-мат. наук **В. В. СТРИЖОВ**, проф. докт. техн. наук **В. О. ТОЛЧЕЕВ**

*Зам. главного редактора **М. Е. НОСОВА***

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук **Л. К. ИСАЕВ**

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук **В. И. ДВОРКИН**, акад. РАН **А. Г. ДЕДОВ**, канд. техн. наук **Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ**

*Редактор отдела канд. хим. наук **Е. И. РЕВИНА***

№ 9

2018
VOL. 84

Published since 1932

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materials".
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,
phone: +7 (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

The journal is included in the list of publications recommended by the Higher Attestation Commission for the PhD thesis presentations.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov", 2018

The reprint of the journal materials is allowed only with the written permission of the editorial office. When quoting a reference is required.



Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов" is a registered trademark of JSC "TEST-ZL". All rights are protected by law.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

A MONTHLY SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL ON ANALYTICAL CHEMISTRY, PHYSICAL, MATHEMATICAL, AND MECHANICAL METHODS OF RESEARCH, AS WELL AS THE CERTIFICATION OF MATERIALS

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Boldyreva N. N., Dovlitova L. S.** Determination of the phase composition of intermediate and final products of synthesis of spinel type catalysts $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ by differentiating dissolution method . . . 5
- Lastovka A. V., Yakovleva E. Yu., Kollegov V. F., Fadeeva V. P., Salahutdinov N. F.** Chromatographic determination of residual organic solvents in (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol which exhibits high analgesic activity 13
- Avdeeva N. M., Amelin V. G.** Determination of phthalates in milk, dairy products, water, juices and beverages using ultrahigh liquid performance chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry of high resolution. 21
- Tataeva S. D., Ramazanov A. Sh., Magomedov K. E., Zeynalov R. Z.** Potentiometric flow-injection determination of mercury ions using diantipyrilpropylmethan based electrode 28

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Lazarev S. I., Golovin Yu. M., Kovalev S. V., Ryzhkin V. Yu.** Method of automated determination of morphology of a selective-permeable surface of nanofiltration membranes OPMN-P and OFAM-K 34
- Gyrylov E. I., Nomoev A. V.** A facility for the production nanoparticles by laser ablation in liquid 41
- Zakharov V. P., Fakhretdinov R. K., Galiyev L. R., Sadritdinov A. R., Lazdin R. Yu., Chernova V. V.** Research of influence of dispersion of an excipient of a phytogenesis on physical and chemical and rheological behavior of compositions on the basis of secondary polypropylene 46
- Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Alekhina O. V., Uryadnikov M. N.** Estimation of the selectivity of the active centers of sorbents during sorption of ecotoxics from multicomponent solutions 51

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Aniskovich E. V., Lepihin A. M., Moskvichev V. V.** Evaluation of the static cracking resistance of thin-walled pressure vessels 55
- Zaides S. A., Gorbunov A. V.** Determination of the depth of hardened layer after centrifugal rolling of low-rigid shafts. 64
- Goltsev V. Yu., Markochev V. M.** Computer simulation of combined splitting force: strain loading of double-beam samples 72

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS

Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS

S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),

Doctor of Phys. and Math. Sci.

V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS

K. V. GRIGOROVICH,

Academician of RAS

A. G. DEDOV,

Prof.

V. A. ZHUKOVA (Spain),

Academician of RAS

Yu. A. ZOLOTOV,

Doctor of Technical Sciences

L. K. ISAEV,

Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)

Prof.

D. A. KATSKOV (RSA),

Academician of RAS

V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),

I. I. KUSELMAN (Israel),

Doctor of Technical Sciences

Yu. G. MATVIENKO,

Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,

Corresponding Member of RAS

N. A. MAKHUTOV,

Doctor of Technical Sciences

E. M. MOROZOV,

Prof.

D. N. MURAVIEV (Spain),

Corresponding Member of RAS

D. A. NOVIKOV,

Deputy Editor-in-Chief

M. E. NOSOVA,

Doctor of Technical Sciences

A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,

Corresponding Member of RAS

O. A. SHPIGUN

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house
of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 29.09.2018
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable

Proofreading by **L. I. Sazhina**

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Corresponding Member of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. T. Bublik** (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

I. V. Boldyrev; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**; Candidate of Technical Sciences **G. R. Nezhikhovskii**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества**Substances analysis**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-5-12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ШПИНЕЛЬНОГО ТИПА $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ И $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ© **Наталья Николаевна Болдырева, Лариса Степановна Довлитова**

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: Boldyreva.boldnn@catalysis.ru

Статья поступила 24 января 2018 г.

Традиционно для исследования фазового состава твердого вещества используют метод рентгеноструктурного анализа (РСА). Но фазы с дефектами структуры, плохо окристаллизованные (с неупорядоченной структурой и аморфные), микрофазы, фазы переменного состава, поверхностные фазы и фазы, распределенные различным образом по всему объему пробы, часто оказываются рентгеноаморфными. В этих случаях стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР) оказывается более результативным, так как позволяет обнаруживать и определять как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, перечисленные выше. Методом ДР исследован фазовый состав катализаторов шпинельного типа $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$. Установлено, что природа элемента и температура оказывают влияние на формирование структуры шпинели, создавая новые формы. В статье описаны фазовые превращения, происходящие при синтезе катализаторов, который проводили методом соосаждения из смеси растворов нитратов. Найдено, что при температуре 85 °С формируются различные стехиометрические образования, являющиеся предшественниками шпинелей. При температуре 600 °С в случае медь-хромовых систем формируются стехиометрические соединения состава и структуры шпинели с различной степенью упорядоченности $\text{Cu}_1^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$, а в случае медь-железных систем — дефектные по меди стехиометрические соединения состава и структуры шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$. Температура 900 °С обеспечивает формирование соединений заданного состава и структуры шпинели $\text{Me}_1^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ в обеих системах. Сопоставление результатов, полученных методом ДР, с данными РСА показало, что упорядоченные или окристаллизованные формы шпинелей и оксидов обнаруживаются обоими методами, а неупорядоченные и дефектные формы шпинелей, формы неупорядоченных твердых растворов, а также малые количества оксидов обнаруживает только метод ДР.

Ключевые слова: стехиометрические соединения шпинельного типа; фазовый анализ; дифференцирующее растворение.

DETERMINATION OF THE PHASE COMPOSITION OF INTERMEDIATE AND FINAL PRODUCTS OF SYNTHESIS OF SPINEL TYPE CATALYSTS $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ AND $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ BY DIFFERENTIATING DISSOLUTION METHOD© **Nataliya N. Boldyreva, Larisa S. Dovlitova**

Boraskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: boldnn@catalysis.ru

Submitted January 24, 2018.

Traditionally, the X-ray analysis (XRD) method is used to study the phase composition of a solid. But phases with structural defects, poorly crystallized (with disordered structure and amorphous), microphases, phases of variable composition, surface phases and phases, distributed in various ways throughout the entire volume of the sample, often turn out to be X-ray amorphous. In these situations, the stoichiographic DR method proves to be more effective, since it allows qualitatively and quantitatively to detect both the crystalline and X-ray amorphous phases listed above. The phase compositions of the spinel type catalysts $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ and $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ were studied by the stoichiographic method of differentiating dissolution (DR). It is established that the nature of the element and temperature influ-

ence the formation of the spinel structure, creating new shapes. The paper describes phase transformations occurring in the synthesis of catalysts, which was carried out by coprecipitation from a mixture of solutions of nitrate salts. It was found that the temperature of 85 °C forms various stoichiometric formations, which are precursors of spinels. The 600 °C temperature in the case of copper-chromium systems forms stoichiometric compounds of the spinel composition $\text{Cu}_1^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$ and structures with different degree of ordering. In the case of copper-iron systems at 600 °C, stoichiometric compounds of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4$ spinel composition and structure are defective in copper. The 900 °C temperature provides the formation of compounds of a given spinel composition $\text{Me}_1^{2+}\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4$ and structures in both systems. The results by the DR method were compared with the results of the XRD method. A comparative analysis has shown that the ordered or crystallized forms of spinels and oxides are detected by both methods, while disordered and defective forms of spinels, the shapes of disordered solid solutions, and also small amounts of oxides show only the DR method.

Keywords: stoichiometric compounds of spinel type; phase analysis; differentiating dissolution.

По терминологии структурной химии соединения катализаторов шпинельного типа — $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ — относятся к сложным оксидам $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, имеющим структуру шпинели [1]. Эти сложные оксиды обладают каталитическими свойствами и широко используются в промышленности [1, 2]: их высокая каталитическая активность связана с расположением ионов меди в решетке шпинели. Катионы меди в структуре шпинели могут занимать как тетраэдрические (в $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$), так и октаэдрические (в $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) позиции. При замене хрома на железо происходит перемещение ионов меди из четырехкоординированного положения в шестикоординированное, что приводит к увеличению энергии активации каталитической реакции с ферритом меди [1, 2].

Традиционно для исследования фазового состава твердого вещества используют метод рентгеноструктурного анализа (РСА). В работе [1] методом РСА в образцах, прокаленных при температуре 600 и 900 °C, определены структуры кристаллических фаз. Пробы, просушенные при 85 °C, оказались не окристаллизованными. Кроме того, в процессе синтеза двух систем ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) при температурах 85, 600 и 900 °C формируются фазы, которые в силу разных причин методом РСА также не обнаруживаются. К таким фазам относятся фазы с дефектами структуры, плохо окристаллизованные (с неупорядоченной структурой и аморфные), микрофазы, фазы переменного состава, поверхностные фазы и фазы, распределенные различным образом по всему объему пробы. В этих случаях стехиографический метод ДР [3 – 6] оказывается более результативным, так как позволяет обнару-

живать и определять как кристаллические, так и рентгеноаморфные фазы, перечисленные выше.

Цель настоящей работы — уточнение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза катализаторов шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) путем проведения дополнительных исследований стехиографическим методом фазового анализа — методом ДР.

Объекты исследования. Синтез катализаторов проводили методом соосаждения из смеси растворов нитратов меди и хрома или меди и железа. В качестве осадителя использовали 6 %-ный раствор карбоната аммония. Осаждение проводили при постоянных значениях pH (6,6) и температуры (70 °C). Полученные осадки высушивали при температуре 85 °C до постоянного веса и прокаливали при 600 и 900 °C в токе воздуха в течение 4 ч. Просушенные и прокаленные осадки представляли собой мелкодисперсные порошки. Их элементный состав определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Результаты анализа приведены в табл. 1. Фазовый состав определяли методом ДР. Результаты сравнивали с данными метода РСА.

Метод ДР. Стехиографический метод ДР относится к химическим методам фазового анализа и основан на исследовании элементного состава так называемых ДР-растворов, полученных при растворении изучаемого многоэлементного многофазного твердого вещества в динамическом режиме, т.е. в условиях растяжения процесса растворения во времени с помощью изменения растворяющей способности растворителя за счет изменения его концентрации, природы и температуры растворения. Методология всех стадий ДР-анализа, а также приемы стехиографических расчетов подробно описаны в работах [3 – 9]. Исследования проводили с помощью установки «Стехиограф» [7] с атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой PST (BAIRD, США) в качестве детектора-анализатора. В образующемся ДР-растворе одновременно

Таблица 1. Элементный состав исследуемых образцов

Образец	Массовая доля элемента, %		
	Cu	Cr	Fe
CuCr_2O_4 600 °C	27,6 ± 0,3	44,8 ± 0,3	—
CuFe_2O_4 600 °C	26,6 ± 0,3	—	46,7 ± 0,3

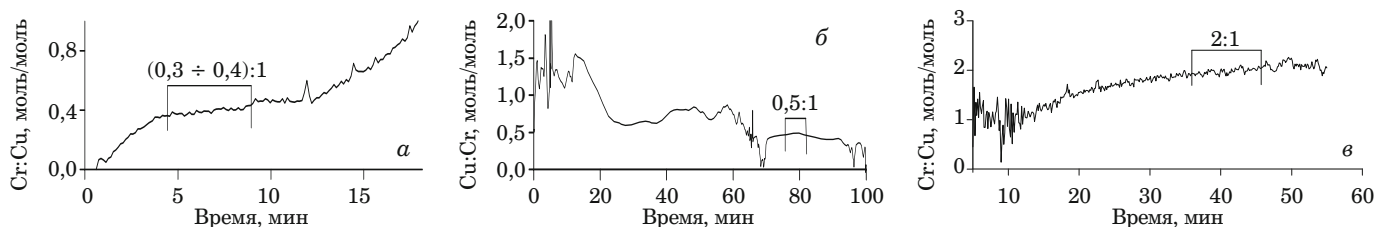


Рис. 1. Стехиограммы растворения в проточном реакторе образцов $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: *а* — 85 °С; *б* — 600 °С; *в* — 900 °С (*а* — полное, *б* и *в* — частичное растворение пробы)

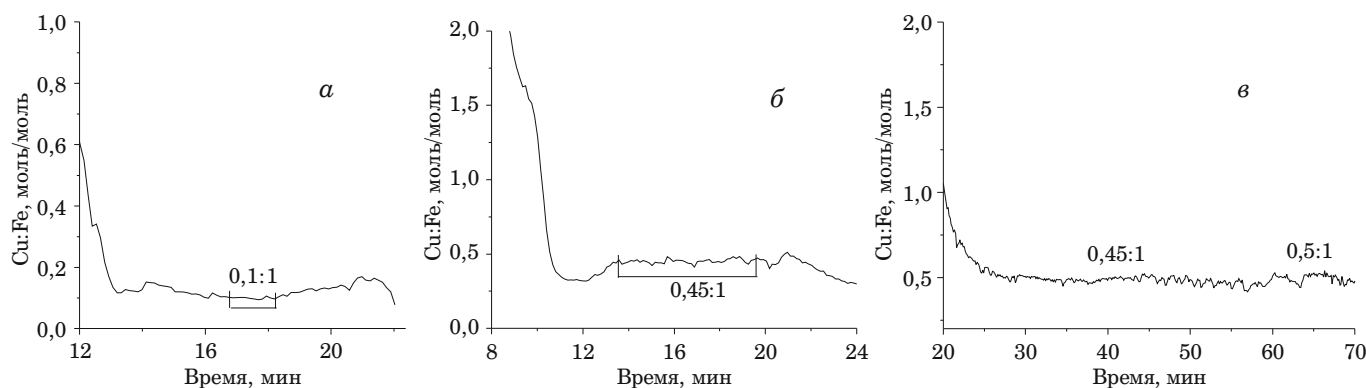


Рис. 2. Стехиограммы растворения в проточном реакторе образцов $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: *а* — 85 °С; *б* — 600 °С; *в* — 900 °С (*а*, *б* и *в* — полное растворение пробы)

определяли все элементы из состава образца каждые 3 с по следующим аналитическим линиям (нм): Cu 324,7; Cr 267,7; Fe 238,2 нм с пределом обнаружения этих элементов на уровне 0,01 мкг/мл.

Подбор условий растворения в методе ДР является одним из самых важных факторов правильного выполнения фазового анализа. Для растворения просушенных образцов использовали хлороводородную кислоту, концентрацию которой последовательно изменяли от раствора с $\text{pH} = 2$ до 1,2 моль/л. Температура при растворении изменялась от 15 до 30 °С. Для растворения прокаленных образцов сначала использовали HCl с $\text{pH} = 2$, затем последовательно переходили к растворам HCl с концентрацией 1,2 и 3 моль/л, далее образцы растворяли во фтороводородной кислоте с концентрацией 3,6 моль/л. Температуру в процессе растворения прокаленных образцов изменяли в интервале от 25 до 90 °С. Сам процесс растворения выполняли в двух реакторах — проточном и стационарном [6, 7]. Для образцов $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ использовали только проточный реактор. В случае $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ остаток пробы после растворения в проточном режиме растворяли в стационарном реакторе при более жестких условиях — с использованием водного раствора серной кислоты (1:1) при температуре 140 °С.

Все стехиографические вычитания проводили с помощью пакета программ «Стехио-

графа» [8]. По результатам атомно-эмиссионного определения Cu, Cr и Fe в ДР-растворах в промежутке времени растворения проб строили кинетические кривые растворения элементов в дифференциальной форме, затем эти кинетические кривые преобразовывали в стехиограммы — зависимости мольных отношений пар элементов (Cu – Cr или Cu – Fe) от времени растворения пробы (рис. 1, 2).

Мольные отношения двух элементов в ДР-растворе рассчитывали в один момент времени. На стехиограммах определяли прямолинейные участки (на рисунках они выделены прямоугольными скобками), которые априори указывают на растворение одной фазы. Элементный состав этой фазы определялся парой элементов стехиограммы, а стехиометрический состав — значением мольных отношений элементов на прямолинейном участке. Далее с помощью программы «Стехиографа» определяли количество найденной фазы путем стехиографического вычитания количеств элементов фазы из кинетических кривых элементов [8]. Если после вычитания первой фазы оставались некоторые количества не связанных в фазу элементов (это видно по кинетическим кривым), с ними проводили дальнейшие стехиографические расчеты по вышеописанному алгоритму, начиная с построения стехиограмм для остатков элементов. Программа «Стехиографа» выдавала конечную информацию о фазовом

составе исследуемых образцов в виде кинетических кривых растворения найденных фаз (рис. 3, 4).

Поскольку кислород и азот методом АЭС-ИСП не определяются, стехиометрические формулы найденных фаз на рисунках представлены в их фрагментарной форме — без кислорода и азота. Так, нитраты и оксиды обозначены как Cu_1 , Fe_1 или Cr_1 , т.е. как три элемента, не связанные друг с другом; шпинели обозначены как Cu_1Cr_2 и Cu_1Fe_2 , т.е. как элементы, связанные друг с другом в определенном соотношении.

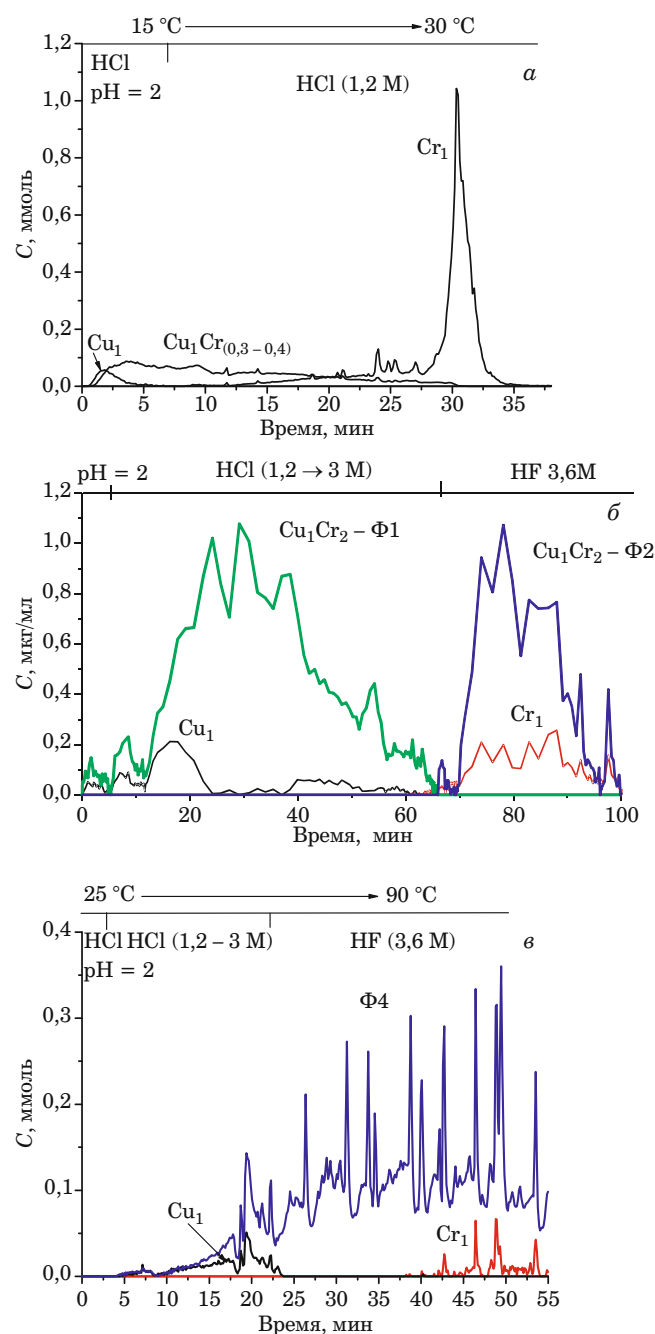


Рис. 3. Кинетические кривые растворения фаз образцов $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: а — 85 °С; б — 600 °С; в — 900 °С

Для растворения в стационарных условиях навеску не растворившегося в проточном реакторе остатка каждой из проб ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ 600 и 900 °С) помещали в термостойкий стакан, добавляли H_2SO_4 (1:1) и нагревали до 140 °С, отбирая периодически (время регистрировали) пипеткой одинаковые аликвоты объемом 1 см³. Отобранный раствор помещали в мерную колбу на 25 см³ и сразу же разбавляли водой. В полученной серии растворов методом АЭС-ИСП определяли ко-

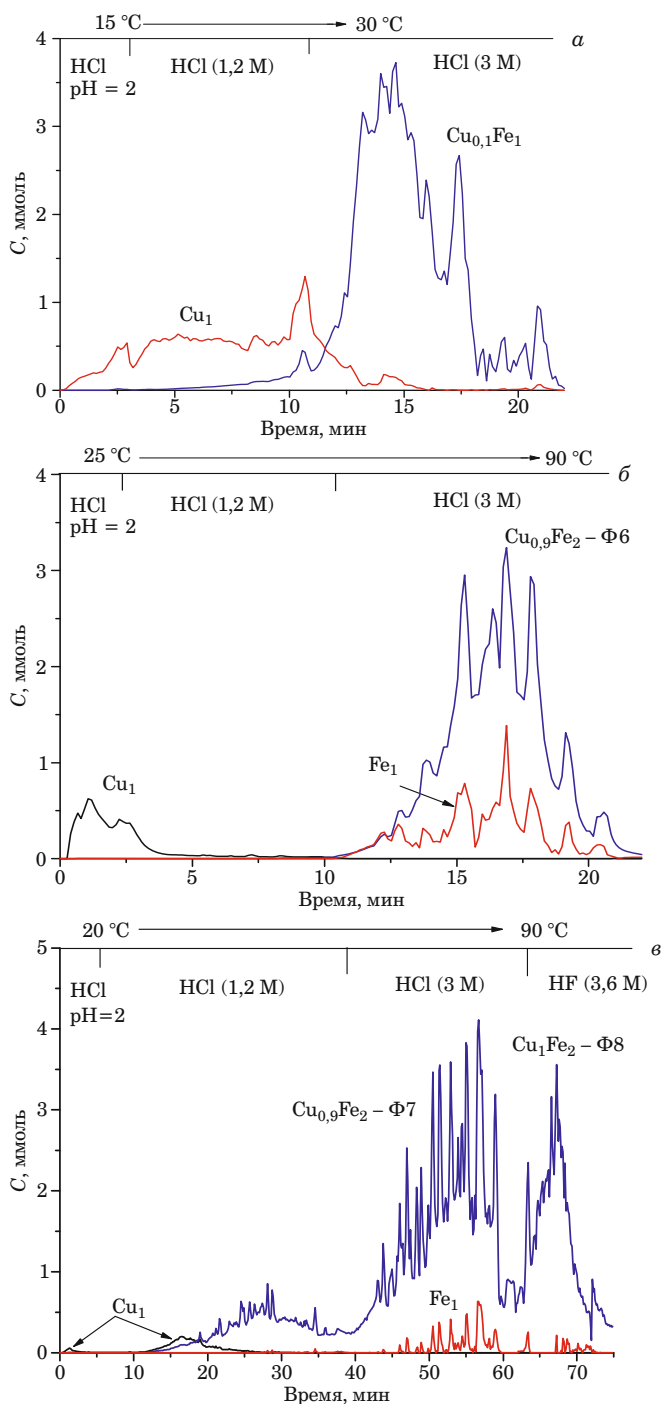


Рис. 4. Кинетические кривые растворения фаз образцов $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных при разных температурах: а — 85 °С; б — 600 °С; в — 900 °С

личество растворившихся Cu и Cr, а затем — прирост мольных концентраций этих элементов (ΔM_{Cu} и ΔM_{Cr}) в каждой следующей колбе по сравнению с предыдущей.

По приростам концентраций двух элементов в одной колбе рассчитывали их отношения ($\Delta M_{\text{Cu}}/\Delta M_{\text{Cr}}$) и строили стехиограмму — зависимость отношений приростов концентраций двух элементов от времени растворения образцов (рис. 5).

Участок стехиограммы, на котором величины $\Delta M_{\text{Cu}}/\Delta M_{\text{Cr}}$ имеют одинаковое значение, т.е. прямолинейный участок, указывает на растворение одной фазы. Большой разброс точек на участке стехиограммы от 8 до 11 мин указывает на то, что в пробе есть объемные неоднородности [9, 10].

Выводы об окристаллизованных формах сделаны на основании сравнения результатов ДР с данными РСА. Без результатов РСА о структуре веществ в методе ДР можно говорить только предположительно, опираясь на скорость растворения вещества в кислотах.

В табл. 2 приведены результаты, полученные методом ДР (проточный и стационарный режи-

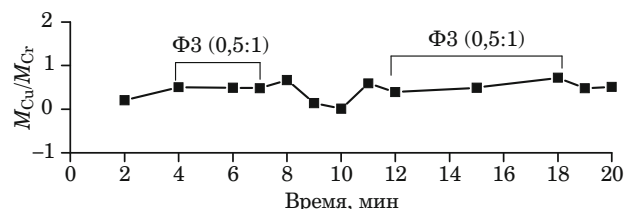


Рис. 5. Стехиограмма растворения в стационарном режиме остатка пробы $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (600 °C)

мы) для изучаемых проб. Для сравнения приведены результаты РСА.

Данные таблицы наглядно демонстрируют схожесть и отличия результатов двух независимых методов — ДР и РСА. Оба метода показывают одинаковый качественный состав окристаллизованных форм, имеющих в прокаленных пробах — шпинелей и оксидов. Методом ДР найдены дополнительные фазы, которые не обнаруживаются методом РСА. Так, по способности проб растворяться в используемых ДР-растворителях дополнительно сделаны выводы о наличии аморфных форм (CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$, $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2$, Cu_1Cr_2), форм с дефектной структурой ($\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$), микроколичеств кристаллических

Таблица 2. Результаты фазового анализа проб методами ДР и РСА

Образец (температура синтеза)	ДР		РСА
	Фрагментарная формула фазы	Кол-во фазы, % отн.	Химическая формула фазы, параметры решетки a , c , дисперсность D
$\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (85 °C)	Cu_1	4	Cu_1 (н.о.)*
	$\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$	46	$\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$ (н.о.)
	Cr_1	50	Cr_1 (н.о.)
$\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (600 °C)	Cu_1Cr_2 (Ф1)	6	Ф1 (н.о.)
	Cu_1Cr_2 (Ф2)	3	Ф2 (н.о.)
	Cu_1Cr_2 (Ф3)	89	Ф3 → $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 6,033 \text{ \AA}$; $c = 7,786 \text{ \AA}$
	Cu_1	1	Cu_1 (н.о.)
	Cr_1	1	$\text{Cr}_1 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$; $D > 100 \text{ нм}$
$\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (900 °C)	Cu_1Cr_2 (Ф4)	1	$\Sigma(\text{Ф4} + \text{Ф5}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 6,027 \text{ \AA}$; $c = 7,777 \text{ \AA}$
	Cu_1Cr_2 (Ф5)	99	$\Sigma(\text{Ф4} + \text{Ф5}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 6,027 \text{ \AA}$; $c = 7,777 \text{ \AA}$
	Cu_1	<1	Cu_1 (н.о.)
	Cr_1	<1	$\text{Cr}_1 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$; $D > 100 \text{ нм}$
$\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (85 °C)	$\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2$	70	$\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_2$ (н.о.)
	Cu_1	30	Cu_1 (н.о.)
$\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (600 °C)	$\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$ (Ф6)	98	Ф6 → $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (куб); $a = 8,384 \text{ \AA}$
	Cu_1	1	$\text{Cu}_1 \rightarrow \text{CuO}$; $D = 9 \text{ нм}$
	Fe_1	1	Fe_1 (н.о.)
$\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (900 °C)	$\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$ (Ф7)	68	$\Sigma(\text{Ф7} + \text{Ф8}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ (тетр.); $a = 5,855 \text{ \AA}$; $c = 8,610 \text{ \AA}$
	Cu_1Fe_2 (Ф8)	31	$\Sigma(\text{Ф7} + \text{Ф8}) \rightarrow \text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$; $a = 5,855 \text{ \AA}$; $c = 8,610 \text{ \AA}$
	Cu_1	<1	$\text{Cu}_1 \rightarrow \text{CuO}$; $D = 90 \text{ нм}$
	Fe_1	<1	Fe_1 (н.о.)

* н. о. — не обнаружено.

форм оксидов (CuO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3). По скорости растворения шпинельных форм можно судить об их дисперсности. Методом ДР легко определили микрофазы и их пространственное распределение в объеме твердой матрицы. Только методом ДР удалось определить стехиометрические бесструктурные или неупорядоченные образования шпинельного состава (Cu_1Cr_2), образующиеся на ранних стадиях синтеза.

Ниже приведено более подробное описание фазового состава каждого изученного образца.

Образец $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, высушенный при 85 °С. В принятых условиях проточного ДР этот образец растворился полностью. Временной профиль стехиограммы $\text{Cr}:\text{Cu}$ на рис. 1, а указывает на присутствие прямолинейного участка (от 5 до 10 мин) с переменным или плавно возрастающим соотношением элементов $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$. После стехиометрических вычитаний фазы $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$ оказалось, что в образце есть свободная (без хрома) медьсодержащая фаза (вероятно, остаток нитрата меди), которая растворяется вместе с частью фазы $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$. По рис. 3, а понятно, что этот нитрат меди находится на поверхности фазы $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$ и поэтому растворяется вместе с ней. Есть также свободная хромсодержащая фаза, которая в основной своей массе растворяется отдельно от других фаз образца в конце процесса растворения. Можно предположить, что в начале процесса синтеза происходит взаимодействие катионов Cu^{2+} с анионами CO_3^{2-} с образованием осадка основных солей $[(1-2)\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ и взаимодействие катионов Cr^{3+} и OH^- -группы с образованием осадков $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{CrO}(\text{OH})$. Затем основные соли меди перемешиваются с одной из форм соединений хрома, образуя фазу переменного состава $\text{Cr}_{0,3-0,4}\text{Cu}_1$. Остатки форм хрома, не соединившиеся с соединениями меди, остаются свободными от меди и последовательно растворяются в конце ДР. Фазы со шпинельным соотношением $\text{Cu}:\text{Cr} = 0,5:1$ (или 1:2) в этом образце еще нет, кристаллической структуры — тоже. Для РСА этот образец полностью рентгеноаморфен.

Образец $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, прокаленный при 600 °С. Этот образец получен из высушенного при 85 °С образца. Воздействие высокой температуры (600 °С) должно привести к разрушению первоначальных продуктов взаимодействия исходных веществ — основных карбонатов меди и гидроксидов хрома — до оксидов, к образованию из оксидов упорядоченной структуры шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$) и, как следствие, к ухудшению растворимости этого образца. Действительно, в проточном реакторе эта проба растворилась всего на 1 %. Остальные 99 % пробы растворились при более жестких условиях в стационарном

варианте ДР. Стехиограмма, соответствующая растворению 1 % пробы в проточном режиме (см. рис. 1, б), отличается от таковой для высушенного образца (см. рис. 1, а): на ней появился прямолинейный участок, соответствующий шпинельному соотношению $\text{Cu}:\text{Cr} = 0,5:1$, т.е. появилась фаза шпинели Cu_1Cr_2 ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$).

После стехиометрических вычитаний из кинетических кривых растворения меди и хрома фазы Cu_1Cr_2 (см. рис. 3, б) оказалось, что образец состоит из двух форм фазы шпинельного типа (Ф1 и Ф2). Форма Ф1 — более растворимая (растворяется первой) — перемешана с фазой Cu_1 (CuO), которая в основном находится на поверхности Ф1 (глубоко в порах), но небольшая ее часть в виде неоднородности есть во всем объеме частиц Ф1. Форма Ф2 — более прочная (растворяется после Ф1) — свободна от фазы Cu_1 , но хорошо (равномерно, по всему объему) перемешана с фазой Cr_1 (Cr_2O_3). Скорее всего, эти две формы шпинельного соотношения (Ф1 и Ф2) являются не окристаллизованными предшественниками шпинели $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Основная масса этого образца растворилась в жестких условиях стационарного реактора, что косвенно указывает на кристаллическую природу фаз этого остатка. Из стехиограммы на рис. 5, полученной при стационарном растворении остатка пробы, видно, что основная доля не растворившегося в проточном реакторе остатка состоит из фазы (Ф3) шпинельного состава и структуры Cu_1Cr_2 ($\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$) и малых долей окристаллизованных включений Cu_1 (CuO) и Cr_1 (Cr_2O_3) в виде неоднородностей в объеме матрицы. Результаты анализа этого образца методом РСА подтвердили предположительное заключение метода ДР о кристаллической природе фаз остатка после проточного растворения, полученное по скорости растворения фаз. Так, метод РСА обнаружил структуру шпинели $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и фазу Cr_2O_3 . Оксид меди здесь также, вероятно, окристаллизован, но из-за низкой концентрации не обнаружен методом РСА.

Образец $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, прокаленный при 900 °С. Этот образец приготовлен из образца $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ 600 °С воздействием высокой температуры (900 °С), что должно привести к образованию еще более упорядоченной структуры шпинельного типа $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и, как следствие, к еще большему ухудшению растворимости образца. В действительности же этот образец в проточном реакторе растворился так же на 1 %. Остальные 99 % пробы растворились при непроточном варианте ДР в тех же условиях.

На стехиограмме проточного растворения (см. рис. 1, в) найден протяженный прямолинейный участок с соотношением $\text{Cr}:\text{Cu} = 2:1$ (Ф4). С помощью стехиографических расчетов из кине-

тических кривых растворения меди и хрома полностью вычли фазу Cu_1Cr_2 (см. рис. 3, в). Видно, что на поверхности и в приповерхностных слоях фазы Cu_1Cr_2 находится фаза Cu_1 (CuO). Кроме того, в объеме шпинели в виде неоднородности находится фаза Cr_1 (Cr_2O_3). Таким образом, температура 900 °С обеспечила вынос частиц оксида меди к поверхности шпинели, но частицы оксида хрома остались в ее объеме.

Стехиограмма непроточного варианта растворения остатков этой пробы аналогична стехиограмме на рис. 5 и указывает на то, что не растворившийся в проточном реакторе остаток образца содержит фазу $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Ф5) и небольшие примеси фаз CuO и Cr_2O_3 в виде пространственных неоднородностей в объеме матрицы.

Метод РСА в этом образце также обнаруживает фазу шпинели $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ и фазу Cr_2O_3 . Концентрация CuO , вероятно, находится ниже предела обнаружения методом РСА.

Образец $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, высушенный при 85 °С. В принятых условиях проточного реактора этот образец растворился полностью. Временной профиль стехиограммы $\text{Cu}:\text{Fe}$ (см. рис. 2, а) имеет прямолинейный участок, соответствующий фазе $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$. После стехиометрических вычитаний из кинетических кривых растворения меди и железа фазы $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$ (рис. 4, а) оказалось, что в образцах есть хорошо растворимая фаза Cu_1 , частично перемешанная с твердым раствором.

Для метода РСА образец рентгеноаморфный, из чего можно сделать вывод о том, что фазы $\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$ и Cu_1 не окристаллизованы. Можно предположить, что продукт взаимодействия карбоната аммония и нитрата меди частично растворился в соединениях железа и образовал фазу твердого раствора, остальная часть соединения меди осталась или в виде механической смеси с твердым раствором, или свободной от него.

Образец $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, прокаленный при 600 °С. Этот образец получен из высушенного при 85 °С образца. Воздействие высокой температуры (600 °С) должно привести к образованию упорядоченной структуры шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) и, как следствие, к ухудшению растворимости образца. Действительно, этот образец при проточном варианте ДР растворялся хотя и труднее, но тоже полностью. На стехиограмме (см. рис. 2, б) есть прямолинейный участок с соотношением $\text{Cu}:\text{Fe} = 0,45:1$, что указывает на существование в образце хорошо растворимой дефектной фазы шпинельного типа с недостатком меди $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$ (Ф6). С помощью стехиографических расчетов из кинетических кривых меди и железа вычли фазу $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2$. По результатам вычитания (см. рис. 4, б) видно, что образец состоит из фазы дефектной шпинели $\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_1$

($\text{Cu}_{0,9}\text{Fe}_2\text{O}_4$), с которой равномерно (по всему объему) перемешана фаза Fe_1 (вероятно Fe_2O_3), и отдельной фазы Cu_1 (вероятно, CuO).

Метод РСА в этом образце обнаружил фазу шпинели $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ с параметрами кубической структуры и фазу CuO и не обнаружил фазу Fe_2O_3 из-за ее малой концентрации.

Образец $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$, прокаленный при 900 °С. Этот образец приготовлен из образца 600 °С воздействием более высокой температуры, что должно привести к образованию еще более упорядоченной бездефектной структуры шпинельного типа ($\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$) и, как следствие, к еще большему ухудшению растворимости образца. Действительно, этот образец при проточном варианте ДР растворялся в более жестких условиях и в течение более продолжительного времени, но также на 100 %. На стехиограмме $\text{Cu}:\text{Fe}$ прямолинейные участки с соотношением $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_1$ (см. рис. 2, в) найдены только после 60 мин растворения (Ф8). До этого времени на стехиограмме наблюдался участок с соотношением $\text{Cu}_{0,45}\text{Fe}_1$, что указывает на присутствие дефектной фазы шпинели (Ф7). С помощью стехиографических расчетов из кинетических кривых растворения меди и железа вычли шпинельные формы $\text{Cu}_{0,45}\text{Fe}_1$ и $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_1$ (см. рис. 4, в). В этой пробе также найдены небольшие доли фаз CuO (свободной от фазы шпинели) и Fe_2O_3 (в виде пространственной неоднородности в объеме шпинели).

Метод РСА также обнаружил фазу шпинели $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$ и не обнаружил оксиды железа и меди, вероятно, из-за их низких концентраций.

Таким образом, в настоящей работе методом ДР исследованы фазовые превращения промежуточных и конечных продуктов синтеза катализаторов шпинельного типа — медь-хромовых и медь-железных.

Определен качественный и количественный фазовый состав образцов, полученных на трех этапах синтеза: продукты осаждения исследованы после просушки (85 °С) и после прокаливания (при 600 и 900 °С). Показано, что на всех этапах синтеза идет процесс фазообразования, зависящий от элементного состава. Так, при просушке в случае синтеза медь-хромовой шпинели продукты осаждения образуют хорошо усредненную смесь переменного состава ($\text{Cu}_1\text{Cr}_{0,3-0,4}$), которую мы условно назвали фазой, а в случае синтеза медь-железной шпинели образуется фаза твердого раствора соединений меди в соединениях железа ($\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_1$).

Температура 600 °С в случае синтеза из медь-хромовой смеси превращает последнюю в упорядоченную, плохо растворяющуюся в проточном реакторе шпинель $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$, а в случае медь-железных смесей — в хорошо растворя-

яющуюся в проточном реакторе дефектную форму шпинели состава $\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Кроме шпинельных фаз, в пробах, нагретых до 600 °С, метод ДР находит небольшие количества оксидов меди, хрома и железа, расположенных как на поверхности шпинельной фазы, так и в ее объеме в виде пространственной неоднородности.

При температуре 900 °С продолжается процесс фазообразования и упорядочения структуры шпинели. Так, в случае медь-хромовых проб практически все формы меди и хрома превращаются в стехиометрическую, упорядоченную, плохо растворяющуюся шпинель состава $\text{Cu}_1\text{Cr}_2\text{O}_4$ с небольшим (<1 %) количеством CuO и Cr_2O_3 в виде пространственной неоднородности в объеме матрицы. В случае медь-железных проб большая часть дефектной формы $\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$, образованной при 600 °С, остается и при 900 °С, и только часть этой формы превращается в строго стехиометрическое шпинельное образование $\text{Cu}_1\text{Fe}_2\text{O}_4$. Кроме двух шпинельных форм (дефектной и стехиометрической), в медь-железных пробах после нагревания до 900 °С метод ДР находит поверхностную фазу CuO и фазу Fe_2O_3 в виде пространственной неоднородности в объемах дефектной и стехиометрической форм шпинели.

Результаты метода ДР были сопоставлены с данными РСА. Сравнительный анализ показал, что упорядоченные или окристаллизованные формы шпинелей и оксидов обнаруживаются обоими методами, а неупорядоченные и дефектные формы шпинелей, формы неупорядоченных твердых растворов, а также малые количества оксидов обнаруживает только метод ДР.

Можно предполагать, что дальнейшее влияние высокой температуры на медь-железную пробу (более 4 ч) приведет к образованию еще большего количества упорядоченной стехиометрической формы, что приведет к большей прочности катализатора.

Авторы благодарят С. В. Черепанову за предоставленные результаты РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плясова Л. М., Зайковский В. И., Кустова Г. Н. и др. Структурные особенности феррит-хромитов меди / Журн. структурной химии. 2015. Т. 56. № 4. С. 689 – 697.
2. Юрьева Т. М., Боресков Г. К., Поповский В. В. и др. Исследование каталитических свойств хромитов. II. Каталитическая активность хромитов марганца, железа, кобальта, никеля, цинка и меди в отношении реакции конверсии окиси углерода с водяным паром / Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 1. С. 140 – 147.
3. Малахов В. В., Болдырева Н. Н., Власов А. А., Довлитова Л. С. Методология и техника стехиографического анализа твердых неорганических веществ и материалов / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 473 – 479.

4. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных многофазных веществ и материалов / Успехи химии. 2008. Т. 77. № 4. С. 370 – 392.
5. Малахов В. В. Стехиография и исследование состава, структуры и свойств функциональных материалов / Журн. структурной химии. Приложение. 2010. Т. 51. С. 155 – 161.
6. Пат. 20556635 Российская Федерация, МПК7 G 01 N 31/00. Способ фазового анализа твердых веществ / Малахов В. В., Болдырева Н. Н., Власов А. А.; заявитель и патентообладатель Институт катализа СО РАН. — № 4853287; заявл. 18.06.90; опубл. 20.03.96; Бюл. № 8.
7. Пат. 2075338 Российская Федерация, МПК7 B 01 F 1/00, B 01 J 8/00. Установка для изучения кинетики растворения твердых веществ / Малахов В. В., Власов А. А., Болдырева Н. Н. и др.; заявитель и патентообладатель Институт катализа СО РАН. — № 94030213; заявл. 15.08.94; опубл. 20.03.97; Бюл. № 8.
8. Малахов В. В., Власов А. А. Расчеты и интерпретация результатов стехиографического анализа твердых многоэлементных многофазовых веществ и материалов / Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 3. С. 268 – 275.
9. Почтарь А. А. Исследование пространственной неоднородности химического состава твердых неорганических веществ и материалов стехиографическим методом дифференцирующего растворения: дис. ... канд. хим. наук. — Новосибирск, 2015. — 127 с.
10. Почтарь А. А., Малахов В. В. Стехиографическое определение состава и содержания фаз, капсулированных в объеме твердой матричной фазы / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 7. С. 612 – 617.

REFERENCES

1. Plyasova L. M., Zaikovskii V. I., Kystova G. N., et al. Structural features of copper ferrite-chromites / Zh. Strukt. Khim. 2015. Vol. 56. N 4. P. 642 – 649 [in Russian].
2. Yur'eva T. M., Borekov G. K., Popovskii V. V., et al. Investigation of the catalytic properties of chromites. II. The catalytic activity of chromites of magnesium, manganese, iron, cobalt, nickel, zinc and copper with respect to the reaction of conversion of carbon monoxide with water vapor / Kinet. Kataliz. 1971. Vol. 12. N 1. P. 140 – 147 [in Russian].
3. Malakhov V. V., Boldyreva N. N., Vlasov A. A., Dovlitova L. S. Methodology and procedure of the stoichiographic analysis of solid inorganic substances and materials / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 5. P. 458 – 464.
4. Malakhov V. V., Vasilieva I. G. Stochiography and chemical methods of phase analysis of multi-element multiphase compounds and materials / Rus. Chem. Rev. 2008. Vol. 77. N 4. P. 370 – 392 [in Russian].
5. Malakhov V. V. Stochiography for investigation of the functional materials composition, structure, and properties / Zh. Strukt. Khim. 2010. Vol. 51. N 1. Suppl. Article 152 [in Russian].
6. Pat. 20556635 RF, MPK7 G 01 N 31/00. Method for phase analysis of solids / Malakhov V. V., Boldyreva N. N., Vlasov A. A. Publ. 20.03.96 [in Russian].
7. Pat. 2075338 RF, MPK7 B 01 F 1/00, B 01 J 8/00. Installation for studying the kinetics of dissolution of solids / Malakhov V. V., Vlasov A. A., Boldyreva N. N., et al. Publ. 20.03.97 [in Russian].
8. Malakhov V. V., Vlasov A. A. Calculations and interpretation of the results of stochiographic analysis of solid multi-element multi-phase compounds and materials / J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66. N 3. P. 262 – 268.
9. Pochtar A. A. Study of the spatial heterogeneity of the chemical composition of solid inorganic substances and materials by the stochiographic method of differentiating dissolution: dis. ... kand. khim. nauk. — Novosibirsk, 2015. 127 p.
10. Pochtar A. A., Malakhov V. V. Stochiographic determination of the composition and concentration of phases encapsulated in the bulk of a solid matrix phase / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N. 7. P. 719 – 723.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-13-20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В СУБСТАНЦИИ (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-ДИМЕТИЛ-2-(ТИОФЕН-2-ИЛ)ОКТАГИДРО-2*H*-ХРОМЕН-4-ОЛ, ОБЛАДАЮЩЕЙ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

© Анастасия Валерьевна Ластовка^{1,2}, Елена Юрьевна Яковлева^{2,3},
Виталий Федорович Коллегов¹, Валентина Павловна Фадеева^{1,2},
Нариман Фаридович Салахутдинов^{1,2}

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: nast.lastovka@gmail.com

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

³ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

Статья поступила 29 марта 2018 г.

Для внедрения субстанции в медицинскую практику в рамках доклинических испытаний необходимо доказательство ее чистоты. Одним из показателей контроля качества субстанции является содержание остаточных органических растворителей, которые могут влиять на фармакологическую активность лекарственного препарата. В ходе синтеза и выделения субстанции используют четыре растворителя: дихлорметан, этилацетат, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), *n*-гексан. В работе предложено два способа определения остаточных органических растворителей методом газовой хроматографии в субстанции (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол — с вводом газовой пробы и разделением определяемых компонентов на коммерческой капиллярной колонке HP-5ms (30 м × 0,35 мм × 0,25 мкм); с вводом жидкой пробы и разделением на капиллярной колонке (30 м × 0,32 мм × 0,30 мкм), заполненной модифицированным поли(1-триметилсилил-1-пропином) (ПТМСИП). Поскольку первым способом удалось определить только *n*-гексан и этилацетат, была разработана и валидирована методика определения четырех остаточных растворителей — дихлорметана, этилацетата, МТБЭ, *n*-гексана в исследуемой субстанции методом газовой хроматографии на колонке с модифицированной фазой на основе ПТМСИП. Обнаружены следовые количества этилацетата и МТБЭ, содержания дихлорметана и *n*-гексана в субстанции — ниже пределов обнаружения. Средние содержания этилацетата и МТБЭ в субстанции для 9 параллельных определений составили 0,10 и 0,20 ppm, что ниже ПДС (5000 ppm) в 5 и 2,5 · 10⁴ раз соответственно. Проведена оценка разработанной методики по следующим характеристикам: специфичность, линейность градуировочного графика, правильность, прецизионность на уровне повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, устойчивость хроматографической системы. Стандартные отклонения результатов при определении этилацетата и МТБЭ в субстанции с использованием разработанной методики не превышают 0,03 и 0,09 соответственно. Методика является специфичной, точной и достоверной для определения остаточных органических растворителей в субстанции.

Ключевые слова: (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол; газовая хроматография (ГХ); остаточные органические растворители; валидация.

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF RESIDUAL ORGANIC SOLVENTS IN (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-DIMETHYL-2-(THIOPHEN-2-YL)OCTAHYDRO-2*H*-CHROMEN-4-OL WHICH EXHIBITS HIGH ANALGESIC ACTIVITY

© Anastasiya V. Lastovka^{1,2}, Elena Yu. Yakovleva^{2,3}, Vitaly F. Kollegov¹,
Valentina P. Fadeeva^{1,2}, Nariman F. Salahutdinov^{1,2}

¹ N. N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: nast.lastovka@gmail.com

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia.

³ G. K. Borekov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.

Submitted March 29, 2018.

Introduction of a substance into medical practice requires the indispensable evidence of the substance purity as early as the stage of preclinical testing. The content of residual organic solvents, which can affect the pharmacological activity of the drug, is one of the indicators of the substance quality control. Four solvents are used during synthesis and isolation of the substance: dichloromethane, ethyl acetate, methyl *tert*-butyl ether (MTBE), and *n*-hexane. Two methods of determining residual organic solvents in (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol using gas chromatography are offered: i) introduction of a gas sample and separation of the components on a commercial HP-5ms capillary column (30 m × 0.35 mm × 0.25 μm); ii) introduction of a liquid sample and separation on a capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.30 μm) filled with a modified poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMS). Since the first method provides only determination of *n*-hexane and ethyl acetate, the procedure was developed and validated for determination of four residual solvents, i.e., dichloromethane, ethyl acetate, methyl *n*-butyl ether, and *n*-hexane in test substance using gas chromatography on the column with a modified PTMSP-based phase. We detected trace amounts of ethyl acetate and methyl *n*-butyl ether; the content of dichloromethane and *n*-hexane in the substance appeared below the detection limits. The average content of ethyl acetate and MTBE in the substance for 9 parallel determinations (0.10 and 0.20 ppm) appeared 5 and 2.5 × 10⁴ times lower than maximum permissible content (5000 ppm), respectively. The developed technique was assessed for: specificity, linearity of the calibration curve, correctness, precision at the level of the repeatability and intralaboratory precision, and stability of the chromatographic system. Standard deviations in the determination of ethyl acetate and MTBE in the substance do not exceed 0.03 and 0.09, respectively. The procedure is specific, accurate and reliable for determination of the residual organic solvents in the substance.

Keywords: (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol; gas chromatography; residual organic solvents; validation.

Новое производное монотерпеноида (–)-изопулегола — (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол, синтезированный в НИОХ СО РАН им. Н. Н. Ворожцова, по результатам доклинических фармакологических исследований обладает высокой анальгетической активностью в сочетании с низкой токсичностью [1]. Для дальнейшего возможного внедрения субстанции синтетического происхождения в медицинскую практику необходимо всестороннее изучение физико-химических свойств и подтверждение чистоты с использованием как химических, так и физических и физико-химических методов анализа. Методами элементного анализа, УФ-, ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии, РСА доказаны состав и строение анализируемой субстанции, исследованы ее физико-химические свойства и разработана методика определения действующего вещества [2].

Субстанцию получали реакцией тиофен-2-карбальдегида с (–)-изопулеголом в присутствии катализатора монтмориллонита K10 с использованием дихлорметана (ДХМ) в качестве рас-

творителя (рис. 1). Далее ДХМ отгоняли на ротационном испарителе, реакцию смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, добавляли этилацетат, катализатор отфильтровывали, растворитель отгоняли. Остаток растворяли в метил-*трет*-бутиловом эфире (МТБЭ) с последующим добавлением *n*-гексана и оставляли при комнатной температуре для кристаллизации. Процедуру перекристаллизации повторяли несколько раз [1]. Таким образом, при получении субстанции применяли четыре растворителя: дихлорметан, этилацетат, МТБЭ и *n*-гексан, их физические свойства приведены в табл. 1.

Согласно Фармакопее XIII одним из требований контроля качества фармацевтических препаратов является определение остаточных органических растворителей (ООР), применяемых в синтезе и выделении субстанции [4]. Определение ООР в лекарственных препаратах и субстанциях с помощью газовой хроматографии является сложной задачей ввиду того, что возникает необходимость одновременного определения разных по свойствам растворителей с низкими

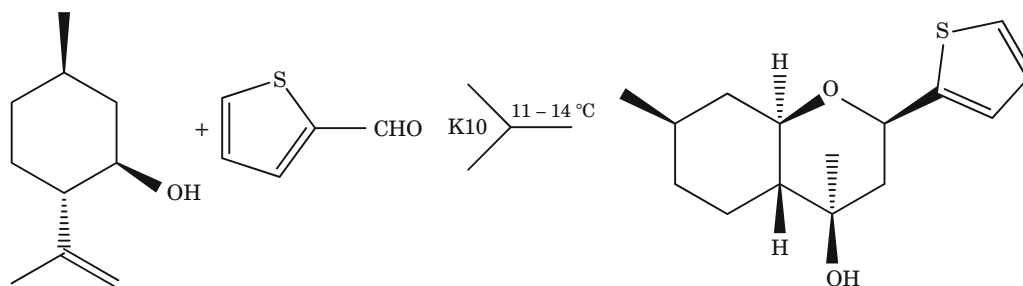


Рис. 1. Схема синтеза диметилтиохроменоло

пределами обнаружения. Заметим, что в Фармакопее ХП [4] нет рекомендаций по определению ООР методом ГХ, а в общей статье <467> Фармакопее США [5] и в работе [6] для разделения определяемых компонентов смеси рекомендуется применять колонки G43 с неподвижной фазой, содержащей 6 % цианопропилфенила и 94 % метилполисилоксана. Ввиду отсутствия колонки G43 мы опробовали два вида имеющихся в нашем распоряжении колонок: HP-5MS, которая для нашего набора остаточных растворителей оказалась малоприменимой, и колонку, заполненную модифицированным ПТМСР, с помощью которой задача определения ООР была решена.

Остаточные растворители *n*-гексан и дихлорметан относятся ко 2-му классу токсичности, их предельно допустимые содержания (ПДС) согласно Государственной Фармакопее (ГФ) ХП составляют 290 и 600 ppm соответственно [4]. Этилацетат в ГФ ХП не отнесен к какому-либо классу токсичности. В ГФ ХП, как и в основных фармакопеех мира, этилацетат относят к группе растворителей 3-го класса токсичности, для которых установлено ПДС на уровне 0,5 % (5000 ppm) [7]. К этому же классу токсичности относится МТБЭ. Эти значения ПДС мы и приняли как заданные.

Цель работы — разработка и валидация методики определения четырех остаточных органических растворителей: дихлорметана, этилацетата, метил-*трет*-бутилового эфира, *n*-гексана в исследуемой субстанции диметилтиохромена методом газовой хроматографии.

Исследуемая субстанция практически не растворима в воде, поэтому для растворения субстанции должна применяться процедура, которая предусматривает использование растворителя, не содержащего легких примесей, хроматографические пики которых могут накладываться на пики определяемых остаточных растворителей.

Способ 1. Применяли газовый хроматограф Agilent 6890 Series (Agilent Technologies, США) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5ms (Agilent Technologies, США) 30 м × 0,35 мм × 0,25 мкм с неподвижной фазой, содержащей 5 % фенил- и 95 % диметилполисилоксана.

Для приготовления рабочих градуировочных растворов использовали индивидуальные растворители (хч): дихлорметан, этилацетат, метил-*трет*-бутиловый эфир, *n*-гексан.

Исходный испытуемый раствор готовили растворением в ДМСО 250 мг субстанции (точная навеска) в мерной колбе объемом 25 мл. В герметизируемый стандартный флакон вместимостью 22 мл, в который предварительно добавили 1 мл воды и 4 мл раствора KHSO₄ (2,5 мг/мл KHSO₄ в H₂O), вводили 5 мл исходного испытуемого раствора, гидросульфат калия вводили для образования фонового тока, что увеличивало интенсивность пиков определяемых соединений. В результате содержание субстанции во флаконе составило 50 мг, а общий объем раствора — 10 мл (водный раствор — 5 мл, ДМСО — 5 мл). Флакон герметизировали, содержимое интенсивно перемешивали.

Модельный раствор ООР в ДМСО содержал 25 мг/мл этилацетата, 25 мг/мл МТБЭ, 3,0 мг/мл дихлорметана и 1,45 мг/мл *n*-гексана. В колбу вместимостью 50 мл предварительно вносили 10 мл ДМСО, затем вводили поочередно этилацетат — 1250 мг, МТБЭ — 1250 мг, дихлорметан — 150 мг, *n*-гексан — 72,5 мг и постепенно с перемешиванием довели объем раствора до метки ДМСО.

В дальнейшем после введения дополнительной стадии очистки субстанции путем перекристаллизации из этилацетата определение МТБЭ не имело значения ввиду снижения остаточной концентрации до предела обнаружения (ПДС = 0,5 %).

Рабочие градуировочные растворы (РСО) готовили внесением модельного раствора в мерную колбу объемом 100 мл с последующим разбавлением для получения ряда растворов с необходимыми для сравнительного анализа концентрациями. Процедура приготовления РСО, соответствующего 1,0 ПДС, включала: добавление 1 мл модельного раствора в мерную колбу на 100 мл, в которую предварительно было внесено 70–80 мл воды, перемешивание и доведение объема раствора до метки водой.

Градуировочные растворы готовили внесением 1 мл РСО во флакон для парового анализа вместимостью 22 мл с добавлением 4 мл раствора

Таблица 1. Физические свойства используемых органических растворителей [3]

Растворитель	Мол. масса, г/моль	$T_{\text{кип}}$, °C	ρ , г/мл	Удельный объем, мл/г
Дихлорметан	84,93	40	1,330	0,750
Этилацетат	88,11	77	0,900	1,110
Метил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	88,15	55	0,750	1,330
<i>n</i> -Гексан	86,18	69	0,655	1,530

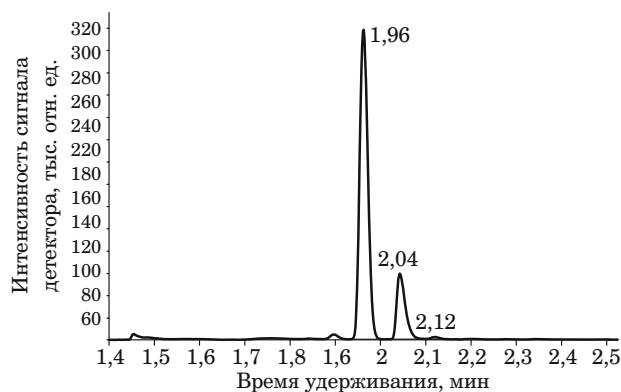


Рис. 2. Хроматограмма парогазовой пробы над анализируемым градуировочным раствором с концентрацией, равной 1,0 ПДС

KHSO_4 и 5 мл ДМСО; флакон закрывали пробкой и перемешивали раствор. Общий объем раствора во флаконе составил 10 мл (водный раствор — 5 мл, ДМСО — 5 мл).

Парогазовую равновесную фазу над анализируемым раствором при температуре 25 °С отбирали через прокладку пробки иглой газоплотного шприца и вводили в испаритель газового хроматографа. Объем вводимой газовой пробы составлял 0,2 мл.

Анализ проводили с программированием температуры: начальная температура колонки — 40 °С (2 мин), 5 °С/мин до 50 °С, 10 °С/мин до 70 °С, 20 °С/мин до 280 °С, изотерма при 280 °С. Температура испарителя — 280 °С, детектора — 320 °С. Расход газа-носителя (водорода) через колонку составлял 2 мл/мин, режим постоянного потока, коэффициент деления потока после испарителя был равен 10. Объемная скорость подачи воздуха — 250 мл/мин, водорода — 16 мл/мин, суммарная объемная скорость газа-носителя и поддува — 4 мл/мин.

Способ 2. Использовали газовый хроматограф «Кристалл 2000» (Ижевск, Россия) с ПИД. Разделение определяемых компонентов проводили на капиллярной колонке, заполненной модифицированной неподвижной фазой на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина) 30 м × 0,32 мм × 0,30 мкм [8 – 10].

Градуировочную зависимость устанавливали методом абсолютной градуировки с использованием смесей *n*-гексана и МТБЭ в ДМСО, ДХМ и этилацетата в ацетоне. Градуировочные растворы готовили в колбе вместимостью 25 мл растворением точной навески ООР в соответствующем растворителе.

Анализируемый испытуемый раствор готовили в колбе объемом 25 мл растворением точной навески субстанции в ДМСО (при определении

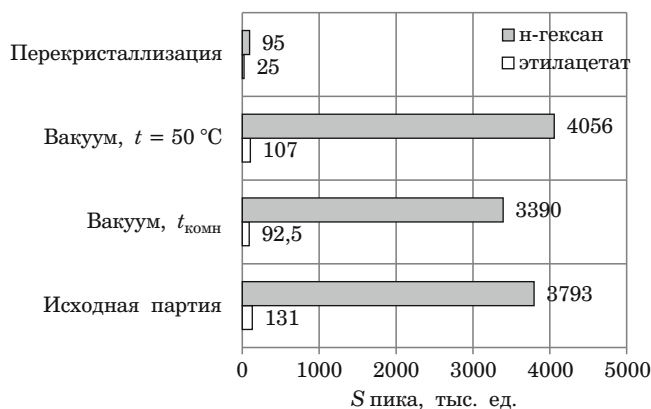


Рис. 3. Содержание *n*-гексана и этилацетата после очистки субстанции разными способами

n-гексана и МТБЭ) или в ацетоне (при определении ДХМ и этилацетата).

Вводили в хроматограф 1 мкл анализируемой пробы. Температура колонки — 100 °С, испарителя — 250 °С, детектора — 230 °С. Расход газа-носителя: азота — 26,3, воздуха — 300, водорода — 50 мл/мин.

Результаты и обсуждение. В работе разделение остаточных органических растворителей проводили на капиллярных колонках разной полярности. При вводе анализата в виде газовой фазы использовали стандартную колонку НР-5ms с 5 % фенил-, 95 % диметилполисилоксана, которая позволяет решать широкий спектр газохроматографических задач. Для анализа применяли режим программирования температуры.

Ввод пробы в виде раствора объединили с разделением на колонке, заполненной модифицированной неподвижной фазой на основе ПТМСП. Ранее такие колонки не применяли для определения ООР.

Способ с применением колонки НР-5ms позволил разделить и определить два ООР из четырех. ДМСО, использованный для растворения субстанции, несмотря на проведенную очистку, содержал легкие примеси, пики которых мешали определению основных компонентов смеси. Поэтому с использованием колонки НР-5ms удалось разработать способ определения только двух остаточных растворителей — *n*-гексана и этилацетата.

Хроматограмма парогазовой пробы над анализируемым градуировочным раствором с концентрацией, равной 1,0 ПДС, приведена на рис. 2. Время удерживания *n*-гексана составляет 1,96 мин, этилацетата — 2,04 мин. Строили график зависимости площади пика растворителя на хроматограмме от ПДС. По градуировочному

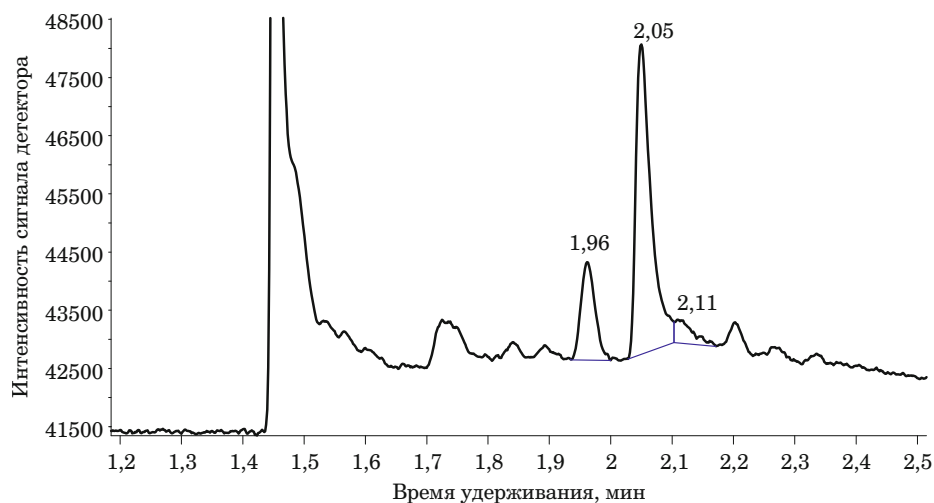


Рис. 4. Хроматограмма паровой фазы над анализируемым испытуемым раствором субстанции после перекристаллизации из этилацетата

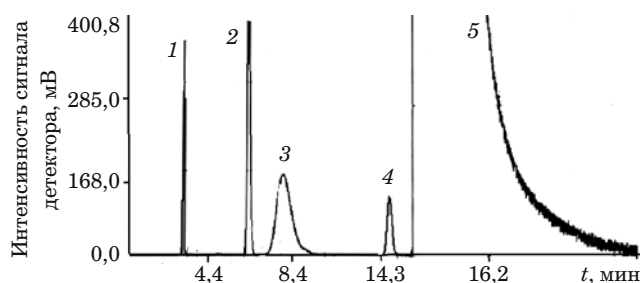


Рис. 5. Хроматограмма модельной смеси растворителей, полученная при разделении на колонке с неподвижной фазой на основе модифицированного ПТМСП при температуре колонки 100 °С: 1 — дихлорметан ($t_R = 3,05$ мин); 2 — этилацетат (6,53 мин); 3 — МТВЭ (8,42 мин); 4 — *n*-гексан (14,33 мин); 5 — диметилсульфоксид (16,23 мин)

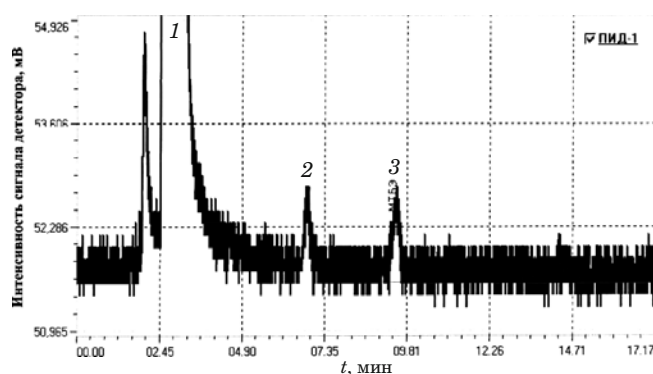


Рис. 6. Хроматограмма раствора субстанции в ацетоне: 1 — ацетон; 2 — этилацетат; 3 — МТВЭ

графику находили неизвестное содержание ООР в препарате.

Было определено содержание *n*-гексана в исходной партии субстанции, которое составило 1,28 ПДС, что выше допустимого значения; содержание этилацетата не превысило критического значения, поэтому была проведена работа по очистке субстанции от *n*-гексана. Попытка очистки вакуумной отгонкой при комнатной температуре и при 50 °С результата не дала (рис. 3). Снизить содержание *n*-гексана удалось только путем перекристаллизации образца из этилацетата, после чего оно составило меньше 0,1 ПДС. Содержание этилацетата после перекристаллизации во всех партиях не превысило нормы (см. рис. 3).

Хроматограмма паровой фазы над анализируемым испытуемым раствором после перекристаллизации из этилацетата приведена на рис. 4. Время удерживания *n*-гексана — 1,96 мин, этилацетата — 2,05 мин. На рисунке также видно перекрывание пиков определяемых компонентов — дихлорметана ($t_R = 1,74$ мин) и МТВЭ (1,85 мин).

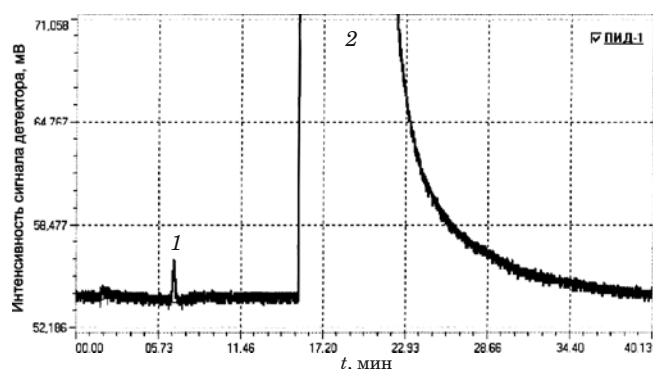


Рис. 7. Хроматограмма раствора субстанции в ДМСО: 1 — этилацетат; 2 — ДМСО

Так как с помощью предложенного способа удалось определить только два остаточных растворителя из четырех, была разработана методика определения всех четырех растворителей в субстанции вторым способом — с разделением компонентов смеси на колонке, заполненной модифицированным ПТМСП (рис. 5).

Хроматограммы растворов субстанции в ацетоне и ДМСО представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

Таблица 2. Результаты оценки методики на выбросы результатов определения этилацетата и МТБЭ в субстанции (f — число степеней свободы)

Определяемый ООР	f	X_{cp} , ppm	G_{max}	G_{min}	$G_{таб}$ ($f = 8, p = 0,95$)	SD	ΔX
Этилацетат	8	0,10	1,59	1,29	2,126	0,03	0,02
МТБЭ	8	0,20	1,34	0,89		0,08	0,06

Расчет концентрации остаточных органических растворителей в субстанции проводили по формулам, приведенным ниже, с учетом исходных данных.

Градуировочный коэффициент для ООР (мг/(мВ · мин)) вычисляли по формуле:

$$A = m/S,$$

где m — масса ООР в градуировочной смеси, мг; S — площадь пика ООР в градуировочной смеси, мВ · мин.

Массовую долю ООР (%) в анализируемой пробе рассчитывали по формуле:

$$X = AS_1/m_1,$$

где m_1 — масса анализируемой пробы, мг; S_1 — площадь пика ООР в анализируемой пробе, мВ · мин.

Концентрацию ООР (мкг/мл) рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{AS_1V}{V_1m_1},$$

где V — объем пробы (25 мл); V_1 — объем пробы, введенной в хроматограф (0,001 мл).

В результате проведенных экспериментов в субстанции найдены следовые содержания этилацетата и МТБЭ, значения содержаний ДХМ и n -гексана — ниже пределов обнаружения.

Была выполнена валидация аналитической методики (АМ), что является экспериментальным доказательством того, что методика пригодна для решения предполагаемых задач. При валидации оценивали АМ по следующим характеристикам: специфичность, аналитическая область, линейность, правильность, прецизионность, устойчивость. Ввиду того, что проводили определение посторонних примесей, минимальное значение, при котором результат анализа может быть оценен визуально, не устанавливали.

Специфичность методики оценивали анализом модельной смеси известного состава. Времена удерживания компонентов смеси (мин): ДХМ — 3,05, этилацетат — 6,53, МТБЭ — 8,42, n -гексан — 14,33, ДМСО — 16,23, ацетон — 2,91 мин. Времена удерживания гексана и ДМСО имеют близкие значения. С учетом того, что воз-

можно перекрывание пиков, определение дихлорметана и этилацетата проводили при растворении препарата в ДМСО; два оставшихся растворителя определяли после растворения субстанции в ацетоне. Таким образом, доказана специфичность аналитической методики для определения четырех ООР в субстанции и исключена возможность присутствия пиков, которые могут перекрывать пики определяемых растворителей. Специфичность была также подтверждена набором хроматограмм: растворителей образца, растворов сравнения, испытываемых растворов.

Правильность и прецизионность. Проверку на выброс максимального и минимального значения при определении этилацетата и МТБЭ проводили с помощью критерия Граббса (табл. 2). Определение ООР в исследуемой субстанции выполняли в течение одного рабочего дня.

Минимальное и максимальное значения критерия Граббса не превышают табличного, что доказывает отсутствие выбросов среди полученных результатов с использованием предложенной методики.

Правильность характеризуется отклонением среднего результата большого числа определений от истинного (надежно установленного) содержания определяемого компонента в пробе, т.е. она тем выше, чем меньше систематическая погрешность. Для оценки правильности готовили три модельных раствора остаточного растворителя, соответствующих нижнему, среднему и верхнему интервалам градуировочного графика, каждый раствор хроматографировали не менее трех раз. Рассчитывали открываемость измерения (отношение найденного содержания к введенному, выраженное в процентах), среднее значение открываемости (X_{cp}), стандартное отклонение (SD), относительное стандартное отклонение (RSD), доверительный интервал, средние абсолютную и относительную погрешности (табл. 3).

Прецизионность методики оценивали на двух уровнях в виде повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. Повторяемость выражали стандартным отклонением результатов в пределах одного рабочего дня. Внутрилабораторную прецизионность исследовали в течение двух рабочих дней. Результаты оценки прецизионности и сравнение двух выборок при определении этил-

Таблица 3. Результаты оценки правильности методики определения этилацетата и МТВЭ

Определяемый ООР	n	f	$X_{\text{ср}}, \%$	$SD, \%$	$RSD, \%$ отн.	$t (95 \%, f)$	$\Delta X_{\text{ср}}, \%$	Средняя погрешность, %	
								относительная	абсолютная
Этилацетат	9	8	100,2	1,08	1,08	2,31	0,832	0,16	0,16
МТВЭ	9	8	99,63	0,71	0,71	2,31	0,547	–0,37	–0,37

Таблица 4. Результаты оценки внутрилабораторной прецизионности методики определения этилацетата и МТВЭ в субстанции в разные дни

Определяемый ООР	Номер определения	f	$X_{\text{ср}}, \text{ppm}$	G_{max}	G_{min}	$G_{\text{таб}} (f = 8, p = 0,95)$	SD	ΔX
Этилацетат	1	8	0,10	1,59	1,29	2,126	0,03	0,02
	2	8	0,10	1,53	1,53		0,03	0,02
МТВЭ	1	8	0,20	1,34	0,89		0,08	0,06
	2	8	0,20	1,60	0,93		0,09	0,07

Таблица 5. Результаты определения этилацетата и МТВЭ в разные дни (сравнение выборок)

Определяемый ООР	Номер определения	$f = n - 1$	$X_{\text{ср}}, \text{ppm}$	SD	Значение критерия Фишера F		Коэффициент Стьюдента t	
					табл.	экспл.	табл.	экспл.
Этилацетат	1	8	0,10	0,03	3,44	1,15	2,13	0,088
	2		0,10	0,03				
МТВЭ	1	8	0,20	0,08	3,44	1,07	2,13	0,064
	2		0,20	0,09				

ацетата и МТВЭ в анализируемой субстанции представлены в табл. 4, 5.

Стандартные отклонения результатов при определении этилацетата и МТВЭ в субстанции с использованием разработанной методики не превышают 0,03 и 0,09 соответственно. При сравнении результатов, полученных в разные дни, различия в воспроизводимостях отсутствуют, т.е. случайные погрешности — одного порядка.

Изменение скорости подачи азота незначительно влияет на число ТТ и симметрию пиков этилацетата, что указывает на устойчивость хроматографической системы в условиях использования методики для определения остаточных растворителей в исследуемом препарате.

Таким образом, разработана методика определения четырех остаточных органических растворителей в субстанции (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола. Анализ включает прямой ввод раствора субстанции в газовый хроматограф с последующим разделением на колонке, заполненной модифицированным ПТМСП. В ходе выполненного исследования обнаружены следовые количества этилацетата и МТВЭ; содержания дихлорметана и *n*-гексана в субстанции — ниже пределов обнаружения. Проведена оценка разработанной методики по следующим характеристикам: специфич-

ность, линейность градуировочного графика, правильность, прецизионность на уровне повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, устойчивость хроматографической системы. Доказана специфичность и подтверждено отсутствие посторонних примесей, мешающих определению ООР. Проведенные валидационные тесты показывают, что разработанная методика является специфичной, точной и достоверной для определения остаточных органических растворителей в субстанции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazimova E., Pavlova A., Mikhachenko O., et al. Discovery of highly potent analgesic activity of isopulegol-derived (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol / Med. Chem. Res. 2016. Vol. 25. N 7. P. 1 – 15.
2. Ластовка А. В., Фадеева В. П., Ильина И. В., Курбакова С. Ю., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф. Исследование физико-химических свойств и разработка методики определения (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола, обладающего высокой анальгетической активностью / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 11 – 17.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 7-е. — М.: ИД «Альяс», 2007. — 448 с.
4. Государственная Фармакопея РФ XIII. Т. 1. — М.: Министерство здравоохранения РФ, 2015. — 1470 с.
5. The United States Pharmacopoeia, USP38/NF33. Residual Solvents <467>. The United States Pharmacopoeial Convention. — Rockville (MD). USA. 2012.

6. **Grodowska K., Parczewski A.** Analytical methods for residual solvents determination in pharmaceutical products / *Acta Poloniae Pharmaceutica — Drug Research*. 2010. Vol. 67. N 1. P. 13 – 26.
7. Государственная Фармакопея РФ XII. Ч. 1. — М.: «Научный центр экспертизы средств медицинского применения», 2008. — 704 с.
8. **Белоцерковская В. Ю., Яковлева Е. Ю.** Хроматографические свойства поли(1-триметилсилил-1-пропина) / *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 5. С. 939 – 944.
9. **Patrushev Yu. V., Yakovleva E. Y., Shundrina I. K., et al.** The properties of capillary columns with sorbents based on poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with nitrous oxide / *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1406. P. 291 – 298.
10. **Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В., Пай З. П.** Капиллярные колонки с сорбентом на основе модифицированного поли(1-триметилсилил-1-пропина) для элюирующего анализа природного газа / *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 5. С. 1016 – 1022.
1. **Nazimova E., Pavlova A., Mikhilchenko O., et al.** Discovery of highly potent analgesic activity of isopulegol-derived (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol / *Med. Chem. Res.* 2016. Vol. 25. N 7. P. 1 – 15.
2. **Lastovka A. V., Fadeeva V. P., П'ina I. V., et al.** Study of physicochemical properties and development of the technique for quantitative determination of (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)octahydro-2*H*-chromen-4-ol which exhibits high analgesic activity / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 10. P. 11 – 17 [in Russian].
3. **Lur'e Yu. Yu.** A Handbook of Analytical Chemistry. — Moscow: ID "Al'yans", 2007. — 448 p. [in Russian].
4. Pharmacopoeia of the Russian Federation XIII. Vol. 1. — Moscow: Ministerstvo zdravooohraneniya RF, 2015. — 1470 p. [in Russian].
5. The United States Pharmacopoeia, USP38/NF33. Residual Solvents <467>. The United States Pharmacopoeial Convention. — Rockville (MD). USA. 2012.
6. **Grodowska K., Parczewski A.** Analytical methods for residual solvents determination in pharmaceutical products / *Acta Poloniae Pharmaceutica — Drug Research*. 2010. Vol. 67. N 1. P. 13 – 26.
7. Pharmacopoeia of the Russian Federation XII. Vol. 1. — Moscow: Nauchnyi tsentr ekspertizy sredstv meditsinskogo primeneniya, 2008. — 704 p. [in Russian].
8. **Belotserkovskaya V. Yu., Yakovleva E. Yu.** Chromatographic Properties of Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) / *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2011. Vol. 85. N 5. P. 851 – 856.
9. **Patrushev Yu. V., Yakovleva E. Y., Shundrina I. K., et al.** The properties of capillary columns with sorbents based on poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with nitrous oxide / *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1406. P. 291 – 298.
10. **Yakovleva E. Yu., Patrushev Yu. V., Pai Z. P.** Capillary Columns with a Sorbent Based on Functionalized Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) for the Elution Analysis of Natural Gas / *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2018. Vol. 92. N 5. P. 1018 – 1023.

REFERENCES

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-21-27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛАТОВ В МОЛОКЕ, МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ, ВОДЕ, СОКАХ И НАПИТКАХ МЕТОДОМ УЛЬТРАВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/КВАДРУПОЛЬ-ВРЕМЯПРОЛЕТНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© Надежда Михайловна Авдеева¹, Василий Григорьевич Амелин^{1, 2}¹ Федеральный центр охраны здоровья животных, г. Владимир, Россия; e-mail: nadezhda_m_avdeeva@mail.ru² Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, г. Владимир, Россия; e-mail: amelinvg@mail.ru*Статья поступила 10 января 2018 г.*

Повсеместное использование полиэтилентерефталатной упаковки (ПЭТ) на рынке продовольственных товаров является потенциальной угрозой для здоровья потребителей. В процессе изготовления данных полимерных материалов используются различные вещества, улучшающие свойства готовой упаковки: в частности, одними из таких добавок являются фталаты. Поскольку их молекулы химически не присоединены к полимерным цепям, эти вещества могут легко переходить из пластиковой тары в продукты питания, напитки и воду во время упаковочных или производственных процессов. В целях установления возможности попадания этих опасных соединений в продукцию путем их миграции из полиэтилентерефталатной упаковки проведен мониторинг остаточных количеств семи эфиров фталевой кислоты (диметилфталата, диэтилфталата, диаллилфталата, дибутилфталата, диизобутилфталата, диизоктилфталата, диизододецилфталата) в ряде пищевых продуктов и напитков. Целевые аналиты извлекали из образцов молока, молочной продукции, воды, соков и напитков с использованием ацетонитрила и высаливателей и определяли методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии с тандемным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения. Содержание обнаруженных фталатов в продуктах питания, приобретенных в супермаркетах, изменялось в широких пределах: наиболее высоким почти для каждой категории исследованных образцов оказалось содержание диизоктилфталата, этот же эфир фталевой кислоты был и самым распространенным, за ним следуют дибутилфталат, диизобутилфталат и диэтилфталат. Диапазон определяемых содержаний эфиров фталевой кислоты составил 15 – 3000 нг/мл ($R^2 \geq 0,99$), пределы обнаружения — от 0,5 до 15 нг/мл. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 15 %.

Ключевые слова: фталаты; полиэтилентерефталатная упаковка; анализ пищевой продукции; ультравысокоэффективная жидкостная хроматография/времяпролетная масс-спектрометрия высокого разрешения.

DETERMINATION OF PHTHALATES IN MILK, DAIRY PRODUCTS, WATER, JUICES AND BEVERAGES USING ULTRAHIGH LIQUID PERFORMANCE CHROMATOGRAPHY/QUADRUPOLE TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY OF HIGH RESOLUTION

© Nadezhda M. Avdeeva¹ and Vasily G. Amelin^{1, 2}¹ Federal Center for Animal Health, Vladimir, Russia; e-mail: nadezhda_m_avdeeva@mail.ru² A. G. and N. G. Stoletov Vladimir State University, Vladimir, Russia; e-mail: amelinvg@mail.ru*Submitted January 10, 2018.*

The widespread use of polyethylene terephthalate packaging (PET) in the food market can be a threat to the health of people. In the process of manufacturing these polymeric materials, various substances are used that improve the properties of the finished package. In particular, phthalates are considered to be one of these dangerous pollutants because their molecules are not chemically attached to polymer chains, these substances can easily pass from plastic containers to food, beverages and water during packaging or production processes. The study was carried out by ultrahighperformance liquid chroma-

tography with a tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometric high-resolution detector. The concentrations of phthalates was varies widely in foodstuffs purchased in food market, diisooctyl phthalate has been found in the highest concentration in almost every category of specimens studied. The same phthalic acid ester proved to be the most common, followed by dibutyl phthalate, diisobutyl phthalate and diethyl phthalate. The ranges of detectable contents for phthalates were 15 – 3000 ng/ml ($R^2 \geq 0,99$). Limit of detection were from 0.5 to 15 ng/ml. The relative standard deviation of the analysis results did not exceed 15%.

Keywords: phthalates; polyethylene terephthalate packaging; food analysis; ultra-high-performance liquid chromatography/high-resolution time-of-flight mass spectrometry.

Фталаты (сложные эфиры фталевой кислоты) используют как пластификаторы для повышения гибкости пластмасс и широко применяют в производстве, в том числе, при изготовлении пищевой упаковки. Благодаря своим свойствам, таким как термо- и фотостабильность, устойчивость к гидролизу в нейтральной среде, данные соединения могут накапливаться в окружающей среде [1]. Их миграция из пластиковой тары приводит к загрязнению пищевой продукции [2]. Воздействие фталатов на здоровье человека еще не до конца изучено, однако считается, что данные соединения могут вызывать ряд серьезных заболеваний, в том числе, онкологических, а также бесплодие, болезни эндокринной системы и др. [3]. В РФ установлены предельно допустимые уровни содержания фталатов из упаковочных материалов, контактирующих с пищевой продукцией (табл. 1).

При оценке содержания эфиров фталевой кислоты в продуктах питания и напитках возникает ряд трудностей, обусловленных возможным попаданием этих соединений из окружающей среды в ходе анализа. Для снижения фоновой концентрации этих веществ стараются уменьшить объем растворителей для экстракции, при-

меняют холостые пробы, проводят очистку используемых реактивов [3, 6].

Для контроля содержания данных веществ в пищевой продукции и напитках используют газовую хроматографию с пламенно-ионизационным (ГХ ПИД) [1] или масс-селективным детектированием (ГХ МС) [3, 6 – 11], а также высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ МС) [6, 12, 13]. При пробоподготовке обычно используют жидкостно-жидкостную (ЖЖЭ) [3] и твердофазную экстракцию (ТФЭ) [12, 13]. Недостатками этих техник извлечения аналитов являются трудоемкость, длительность процесса, использование больших объемов растворителей. Данную проблему решают такие методики пробоподготовки, как QuEChERS [10] и дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) [1, 8, 11], которые позволяют извлекать и концентрировать целевые аналиты.

Цель данной работы — разработка методики идентификации и определения эфиров фталевой кислоты в молоке, молочной продукции, напитках и соках методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии с tandemным квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим

Таблица 1. Основные характеристики эфиров фталевой кислоты, определяемых методом УВЭЖХ-ВПМС

Аналит	Брутто-формула	Ион	t_R , мин	m/z	ПДК, нг/мл	ДКМ*, нг/мл	ПО, нг/мл
					Вода питьевая [4]	Вода бутилированная, молоко, соки, напитки [5]	
Диметилфталат	$C_{10}H_{10}O_4$	$[M + H]^+$	4,02	195,0652	300	—	5
		$[M - CH_3O]^+$		163,0390			1
Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	$[M + H]^+$	4,57	223,0965	3000	—	1
			5,58				0,5
Диаллилфталат	$C_{14}H_{14}O_4$	$[M + H]^+$	4,81	247,0965	—**	—	15
Дибutilфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	$[M + H]^+$	5,57	279,1591	200	Не допускается	0,05
Диизобutilфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	$[M + H]^+$	5,57	279,1591	200	—	0,05
Диизооктилфталат	$C_{24}H_{38}O_4$	$[M + H]^+$	7,20	391,2843	1600	—	0,1
Диизододецилфталат	$C_{28}H_{46}O_4$	$[M + H]^+$	7,32	447,3469	—	2000	15

* Допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами.

** Не установлены.

детектором высокого разрешения и оценка миграции этих веществ из ПЭТ в продовольственные товары.

Аппаратура и реактивы. Использовали ультравысокоэффективный жидкостной хроматограф UltiMate 3000 (Thermo Scientific, США) в сочетании с квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором maXis 4G и устройство для электрораспылительной ионизации ionBooster (Bruker Daltonics, Германия). Разделение проводили на колонке $30 \times 2,1$ мм ACQUITY UPLC® BEN C18 с диаметром зерна 1,7 мкм (Waters, США) в режиме градиентного элюирования.

Использовали стандартные образцы (Dr. Ehrenstorfer, Германия) с содержанием основного вещества — диизододецилового эфира фталевой кислоты — не менее 99,5 %; диизооктилового эфира фталевой кислоты — не менее 99,4 %; диаллилового эфира фталевой кислоты — не менее 98 %; дибутилового эфира фталевой кислоты — не менее 99 %; диэтилового эфира фталевой кислоты — не менее 99,5 %; диизобутилового эфира фталевой кислоты — не менее 99 %; диметилового эфира фталевой кислоты — не менее 99,5 %. Исходные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением соответствующей навески в ацетонитриле. Хранили растворы при -20°C не более шести месяцев. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных ацетонитрилом в день использования.

Использовали ацетонитрил (Scharlab S.L., Испания) 99,9 %; изопропиловый спирт для ВЭЖХ (Scharlab S.L., Испания); метанол РА-ACS-ISO (Panreac, ЕС); янтарную кислоту квалификации ч (МСД «КЕМИКАЛ», Россия); ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) 99 % («ХИММЕД», Россия); сульфат аммония хч (ЗАО «Химреактив», Россия); гексан 96 % (Scharlab S.L., Испания); хлорид натрия хч («ХИММЕД», Россия).

Способы приготовления образцов. Для анализа использовали два варианта пробоподготовки.

А. В стеклянную центрифужную пробирку объемом 15 мл вносили 1,00 мл тщательно перемешанного образца, добавляли 2,0 мл ацетонитрила, 0,5 г NaCl, 40,0 мг ЭДТА и перемешивали в течение 5 мин, затем центрифугировали в течение 5 мин при 2700 мин^{-1} . Отбирали верхний ацетонитрильный слой в стеклянный флакон и упаривали досуха, к сухому остатку добавляли 50 мкл ацетонитрила и 950 мкл деионированной воды, перемешивали 5 мин и фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм (GHP ACRODISC 13, PALL, США) в микрофлакон для хроматографирования.

Б. В стеклянную центрифужную пробирку объемом 15 мл вносили навеску тщательно перемешанного образца объемом 1,00 мл, добавляли 12,0 мг янтарной кислоты, 40,0 мг ЭДТА, 2,0 мл деионированной воды, перемешивали в течение 5 мин, добавляли 2,0 мл ацетонитрила, 2,0 г сульфата аммония и перемешивали 5 мин, затем центрифугировали в течение 5 мин при 2700 мин^{-1} . Отбирали верхний ацетонитрильный слой в стеклянный флакон и упаривали досуха, к сухому остатку добавляли 50 мкл ацетонитрила и 950 мкл деионированной воды, перемешивали 5 мин и фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм) в микрофлакон для хроматографирования.

Идентификация и определение. Идентификацию фталатов по полученным хроматограммам проводили с использованием программного продукта DataAnalysis-4.1, TargetAnalysis (Bruker Daltonics, Германия), составление картины изотопного распределения аналитов — с использованием IsotopePattern (Bruker Daltonics, Германия). Неизвестную концентрацию аналита в пробе рассчитывали методом стандартной добавки по формуле:

$$c_x = c_{\text{доб}} / [(S_{x+\text{доб}}/S_x) - 1],$$

где $c_{\text{доб}}$ — концентрация добавки в пробе, нг/мл, S_x , $S_{x+\text{доб}}$ — площади пиков m/z в исследуемом растворе и в растворе с добавкой аналита соответственно.

Оценка матричного эффекта. Для оценки матричного эффекта (МЭ) использовали площади хроматографических пиков аналитов с концентрацией 100 нг/мл, полученные при анализе экстракта молока, не содержащего определяемых соединений, и деионированной воды. Расчет МЭ проводили по формуле:

$$\text{МЭ} = (S/S_0 - 1) \cdot 100 \%,$$

где S , S_0 — площади хроматографических пиков аналитов, полученные для экстракта молока и деионированной воды соответственно.

Условия хроматографического разделения и детектирования. Подвижная фаза состояла из 0,1 %-ного водного раствора муравьиной кислоты (А) и 0,1 %-ного раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле (Б). Осуществляли градиентное элюирование: 0 мин — 5 % Б, 0,5 мин — 5 % Б, 2 мин — 50 % Б, 5 мин — 100 % Б, 6 мин — 5 % Б, 10 мин — 5 % Б. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,4 мл/мин, оптимальная температура хроматографической колонки — 50°C , объем вводимой пробы — 50 мкл, температура термостата автосамплера — 10°C .

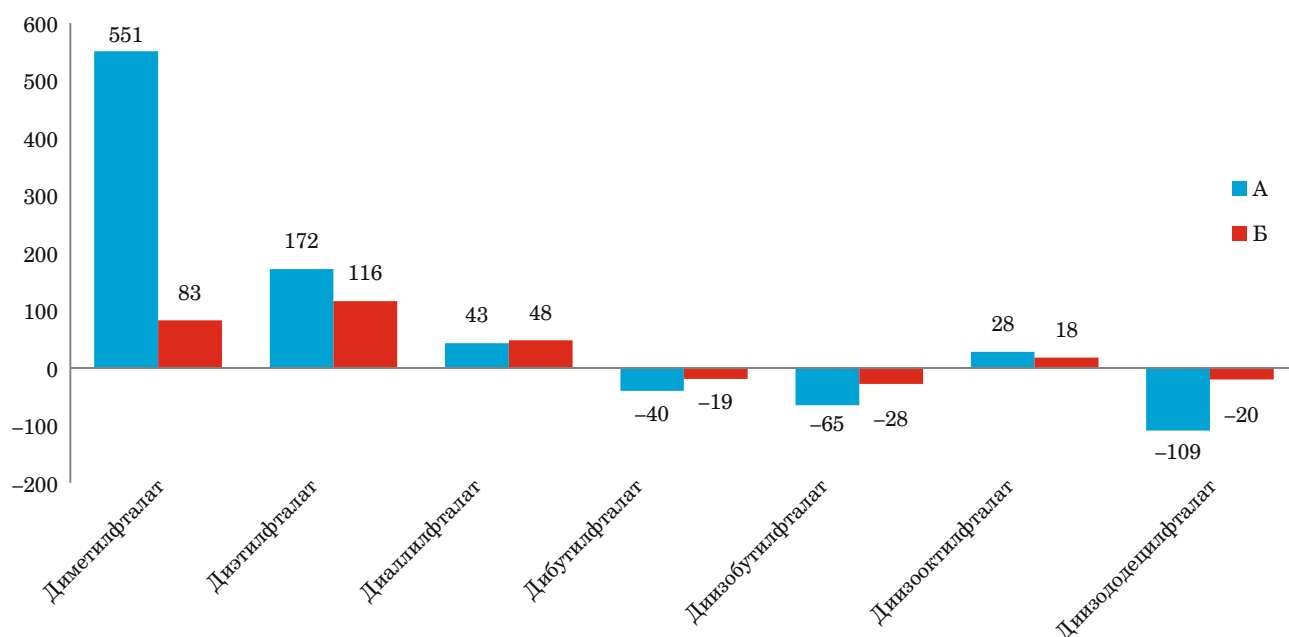


Рис. 1. Матричный эффект (%) для фталатов при различных способах пробоподготовки (А, Б)

Для электрораспылительной ионизации использовали устройство ionBooster при следующих установленных оптимальных значениях параметров: напряжение на щите капилляра — 400 В, на капилляре — 1000 В; давление газораспылителя (азота) — 4,76 атм; поток газа-осушителя (азота) — 6 л/мин, его температура — 200 °С; поток газа-испарителя (азота) — 250 л/ч, его температура — 250 °С.

Регистрировали массы ионов в диапазоне 100 – 1100 Да. При регистрации положительных ионов для калибровки использовали 10 мМ раствор формиата натрия в смеси вода — изопропанол (1:1) в интервале хроматографирования 9,5 – 10 мин.

Идентификация. Эфиры фталевой кислоты в условиях электрораспылительной ионизации образуют протонированные формы $[M + H]^+$ (см. табл. 1). Идентификацию остаточных количеств фталатов в воде и пищевой продукции проводили с использованием программного продукта TargetAnalysis-1.3. Идентификационными параметрами служили времена удерживания ($\pm 0,2$ мин), точность массы моноизотопа (m/z , ± 5 ppm) и совпадение картины изотопного распределения ($mSigma < 20$). Погрешность в определении масс ионов не превышала ± 3 ppm ($n = 3$), разрешающая способность — более 30 000.

Оптимизация этапа пробоподготовки. Вторичное загрязнение проб фталатами из окружающей среды затрудняет оценку их реального содержания, поэтому некоторые авторы [4] предлагают в целях снижения фоновых концентраций,



Рис. 2. Маркировка пластиковой упаковки, изготовленной из ПЭТ

в частности, уменьшить до минимально возможных объемы растворителей и число операций во время приготовления образцов. В настоящей работе для экстракции использовали упрощенный вариант метода пробоподготовки QuEChERS, который позволяет выполнить эти условия. Фталаты извлекали из матрицы образца ацетонитрилом в нейтральной и кислой среде. ЭДТА использовали для предотвращения образования комплексов ионов металлов с аналитами. Были оптимизированы условия пробоподготовки: варьировали такие параметры, как масса навески пробы, количество высаливателя и экстрагента, природа высаливателя. Установлено, что применение 12 мг янтарной кислоты для создания кислой среды и 500 мг хлорида натрия в качестве высаливателя (вариант Б) обеспечивает оптимальное извлечение фталатов из представленных матриц.

Оценка матричного эффекта. Присутствие мешающих компонентов в анализируемых экс-

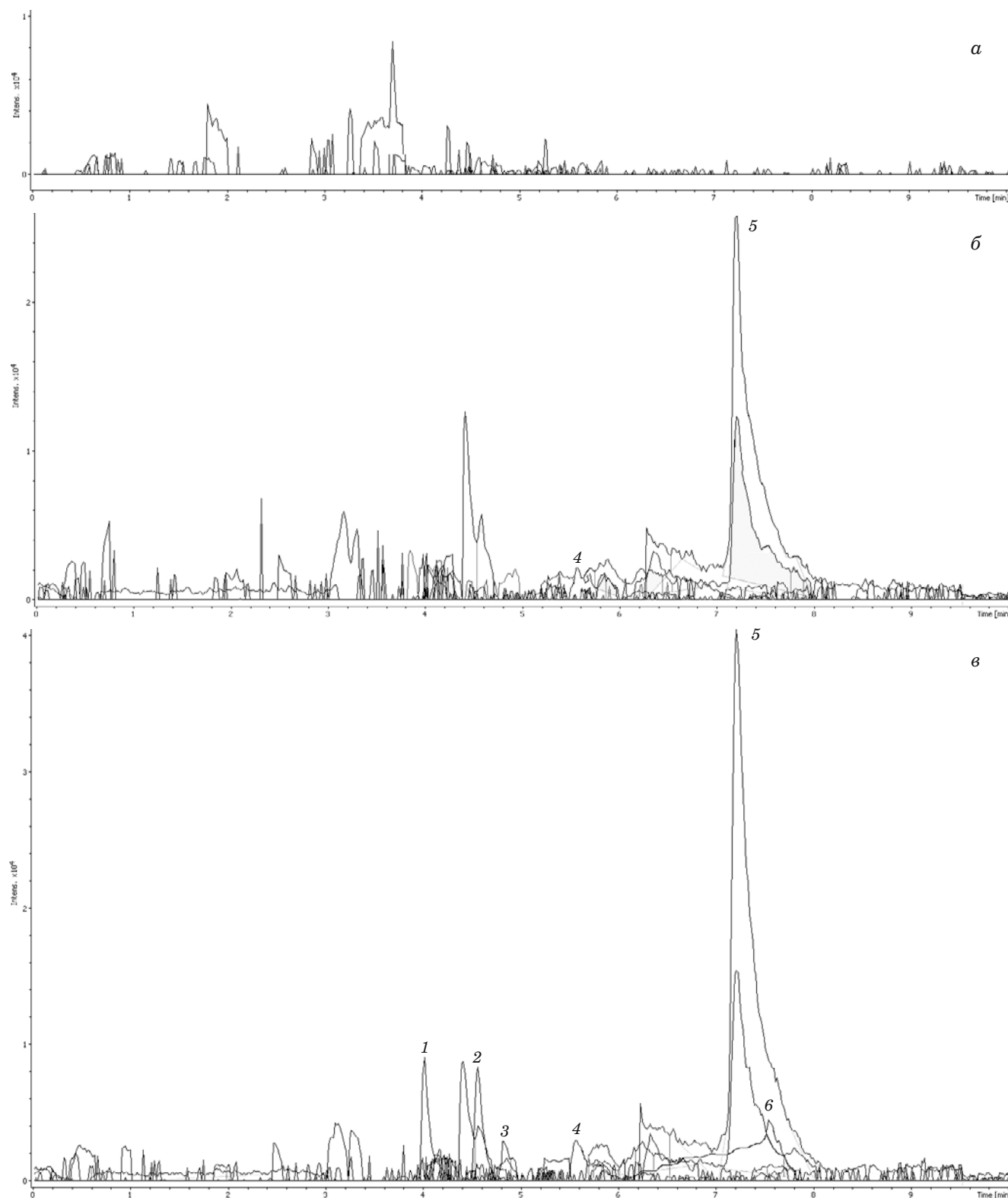


Рис. 3. Масс-хроматограммы экстрактов молока, хранившегося в стеклянной таре (а), таре из ПЭТ (б) и таре из ПЭТ с добавлением 200 нг/мл смеси фталатов (в): 1 — диметилфталат; 2 — диэтилфталат; 3 — диаллилфталат; 4 — сумма дибутилфталата и диизобутилфталата; 5 — диизооктилфталат; 6 — диизододecilфталат

трактах приводит к возникновению матричного эффекта (МЭ) — изменению интенсивности аналитического сигнала за счет подавления или усиления процесса ионизации. МЭ не учитывается при его значениях в диапазоне от –20 до +20 %,

от –50 до –20 % и от 20 до 50 % — считается средним, а ниже –50 % или выше 50 % — сильным [12]. Установлены значения МЭ для применяемых в данной работе способов приготовления образцов (пробоподготовка А и Б) (рис. 1).

Таблица 2. Результаты определения фталатов (нг/мл) в различных пищевых продуктах и напитках ($n = 3$; $P = 0,95$)

Аналит	Объект исследования (количество проб)						s_r
	Молоко (12)	Йогурт детский (5)	Кефир (12)	Кока-кола (1)	Вода бутилированная (14)	Соки (8)	
Диметилфталат	н/о*	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	—
Диэтилфталат	н/о – 17,0	н/о	н/о	н/о – 357	н/о	н/о	0,10 – 0,11
Диаллилфталат	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	—
Сумма дибутилфталата и диизобутилфталата	н/о – 476	н/о	н/о – 259	н/о – 161	н/о	н/о	0,09 – 0,13
Диизооктилфталат	н/о – 2326	н/о – 1961	н/о – 425	н/о – 154	н/о	н/о – 161	0,12 – 0,15
Диизододецилфталат	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	—

* н/о — не обнаружен (менее ПО).

В случае пробоподготовки А сильный матричный эффект наблюдается для диметилфталата, диэтилфталата, диизобутилфталата, диизододецилфталата, его значения находятся в диапазоне от 65 до 551 %, для остальных фталатов наблюдается средний МЭ от 28 до 43 %. Использование янтарной кислоты (вариант Б) позволяет снизить матричный эффект для положительных ионов: его значения существенно меньше и составляют 18 – 116 %. В связи с этим пробоподготовку осуществляли способом Б.

Анализ реальных проб. Исследованы пробы молока, молочной продукции, воды, соков и напитков в упаковке из ПЭТ, которые были приобретены в местных супермаркетах. Маркировка данной упаковки представлена на рис. 2.

Для решения проблемы вторичного загрязнения проб фталатами в ходе анализа использовали холостые пробы, которые не хранили в полиэтилентерефталатной упаковке. Пределы обнаружения фталатов в воде и пищевой продукции устанавливали по соотношению сигнал/шум = 3 (см. табл. 1), их значения значительно ниже установленных ПДК.

При определении эфиров фталевой кислоты в воде, напитках и молочной продукции использовали способ стандартной добавки, который позволяет нивелировать матричный эффект, повысить точность определения, а также не требует устанавливать степень извлечения аналитов [13].

По разработанной методике было проанализировано более 50 образцов, в том числе, продукты детского питания. В табл. 2 представлены минимальные и максимальные значения концентраций фталатов, которые были обнаружены в напитках и продуктах питания. Установлено присутствие следующих аналитов: диизооктилфталата, дибутилфталата, диизобутилфталата и диэтилфталата. Наиболее часто в исследованных образцах присутствовал диизооктилфталат:

его содержание в напитках и продуктах не нормируется, как и содержание диизобутилфталата, поэтому сложно судить об их неблагоприятном воздействии. Наличие дибутилового эфира фталевой кислоты в пищевой продукции не допускается (см. табл. 1). На рис. 3 приведены хроматограммы экстрактов некоторых проанализированных образцов.

Продолжительность анализа составила 20 – 30 мин, время определения обнаруженных аналитов — 15 – 30 мин.

Таким образом, разработана методика идентификации и определения семи эфиров фталевой кислоты в молоке, молочной продукции, соках, напитках и воде. Совместное применение способа приготовления образцов QuEChERS и метода УВЖХ — ВПМС позволило быстро и точно обнаружить целевые аналиты в продуктах питания. Использование данного варианта пробоподготовки дало возможность нивелировать матричный эффект и чувствительно определить фталаты по точным моноизотопным массам ионов, образующихся в условиях электрораспылительной ионизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zakharkiv I. B., Zui M. F., Zaitsev V. N. Dispersive Liquid-Phase Microextraction for Determination of Phthalates in Water / J. Water Chem. Technol. 2015. Vol. 37. N 2. P. 78 – 84.
2. Амелин В. Г., Лаврухина О. И. Обеспечение безопасности пищевых продуктов средствами химического анализа / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 1. С. 3 – 49.
3. Russo M. V., Avino P., Perugini L., Notardonato I. Extraction and GC-MS Analysis of Phthalate Esters in Food Matrices: a Review / RSC. Adv. 2015. Vol. 5. N 46. P. 37023 – 37043.
4. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (утверждено решением Комиссии таможенного союза от 28. 05. 2010 г. № 299).
5. ГН 2.3.3.972–00. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами. — М.: Минздрав России, 2000.

6. Petrovic M., Eljarrat E., Lopez de Alda M. J., Barcelo D. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments / *Trends Anal. Chem.* 2001. Vol. 20. N 11. P. 637 – 648.
7. Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., et al. MultiSimplex optimisation of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples / *J. Chromatogr. A.* 2002. Vol. 978. N 1 – 2. P. 165 – 175.
8. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjali M. R. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples / *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1172. N 2. P. 105 – 112.
9. Li X., Zhong M., Xu S., Sun C. Determination of phthalates in water samples using polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography / *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1135. N 1. P. 101 – 108.
10. Yin P., Liu X., Chen H., et al. Determination of 16 phthalate esters in tea samples using a modified QuEChERS sample preparation method combined with GC-MS/MS / *Food Addit. Contam. A.* 2014. Vol. 31. N 8. P. 1406 – 1413.
11. Крылов В. А., Волкова В. В. Определение о-фталатов в воде с хромато-масс-спектрометрическим детектированием и концентрированием с ультразвуковым диспергированием экстрагента / *Вест. ННГУ.* 2014. Т. 1. № 1. С. 119 – 125.
12. Ma Y., Hashi Y., Ji F., Lin J. M. Determination of phthalates in fruit jellies by dispersive SPE coupled with HPLC-MS / *J. Sep. Sci.* 2010. Vol. 33. N 2. P. 251 – 257.
13. López-Roldán P., López de Alda M. J., Barceló D. Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry / *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. Vol. 378. N 3. P. 599 – 609.
14. Ferrer C., Lozano A., Agüera A., et al. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables / *J. Chromatogr. A.* 2011. Vol. 1218. N 42. P. 7634 – 7639.
15. Amelin V., Korotkov A. A simple sample preparation for simultaneous determination of chloramphenicol and its succinate esters in food products using high performance liquid chromatography/higher solution mass spectrometry / *Food Addit. Contam. A.* 2017. Vol. 34. N 2. P. 211 – 217.
3. Russo M. V., Avino P., Perugini L., Notardonato I. Extraction and GC-MS Analysis of Phthalate Esters in Food Matrices: a Review / *RSC. Adv.* 2015. Vol. 5. N 46. P. 37023 – 37043.
4. Uniform sanitary and epidemiological requirements for products (goods) subject to control (approved by decision of Customs Union Commission May 28, 2010 N 299) [in Russian].
5. Hygienic regulations GN 2.3.3.972-00. Maximum permissible amounts of chemical substances released from materials in contact with food products. — Moscow: Health Ministry of Russia, 2000 [in Russian].
6. Petrovic M., Eljarrat E., Lopez de Alda M. J., Barcelo D. Analysis and environmental levels of endocrine-disrupting compounds in freshwater sediments / *Trends Anal. Chem.* 2001. Vol. 20. N 11. P. 637 – 648.
7. Cortazar E., Zuloaga O., Sanz J., et al. MultiSimplex optimisation of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples / *J. Chromatogr. A.* 2002. Vol. 978. N 1 – 2. P. 165 – 175.
8. Farahani H., Norouzi P., Dinarvand R., Ganjali M. R. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples / *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1172. N 2. P. 105 – 112.
9. Li X., Zhong M., Xu S., Sun C. Determination of phthalates in water samples using polyaniline-based solid-phase microextraction coupled with gas chromatography / *J. Chromatogr. A.* 2006. Vol. 1135. N 1. P. 101 – 108.
10. Yin P., Liu X., Chen H., et al. Determination of 16 phthalate esters in tea samples using a modified QuEChERS sample preparation method combined with GC-MS/MS / *Food Addit. Contam. A.* 2014. Vol. 31. N 8. P. 1406 – 1413.
11. Krylov V. A., Volkova V. V. Determination of o-phthalates in water by chromatography-mass spectrometry and microextraction concentration with ultrasonic dispersion of extraction solvent / *Vestnik NNGU.* 2014. Vol. 1. N 1. P. 119 – 125 [in Russian].
12. Ma Y., Hashi Y., Ji F., Lin J. M. Determination of phthalates in fruit jellies by dispersive SPE coupled with HPLC-MS / *J. Sep. Sci.* 2010. Vol. 33. N 2. P. 251 – 257.
13. López-Roldán P., López de Alda M. J., Barceló D. Simultaneous determination of selected endocrine disrupters (pesticides, phenols and phthalates) in water by in-field solid-phase extraction (SPE) using the prototype PROFEXS followed by on-line SPE (PROSPEKT) and analysis by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation-mass spectrometry / *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. Vol. 378. N 3. P. 599 – 609.
14. Ferrer C., Lozano A., Agüera A., et al. Overcoming matrix effects using the dilution approach in multiresidue methods for fruits and vegetables / *J. Chromatogr. A.* 2011. Vol. 1218. N 42. P. 7634 – 7639.
15. Amelin V., Korotkov A. A simple sample preparation for simultaneous determination of chloramphenicol and its succinate esters in food products using high performance liquid chromatography/higher solution mass spectrometry / *Food Addit. Contam. A.* 2017. Vol. 34. N 2. P. 211 – 217.

REFERENCES

1. Zakharkiv I. B., Zui M. F., Zaitsev V. N. Dispersive Liquid-Phase Microextraction for Determination of Phthalates in Water / *J. Water Chem. Technol.* 2015. Vol. 37. N 2. P. 78 – 84.
2. Amelin V. G., Lavrukhina O. I. Food safety assurance using methods of chemical analysis / *J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 72. N 1. P. 1 – 46.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-28-33

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ РТУТИ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ДИАНТИПИРИЛПРОПИЛМЕТАНА¹

© Сарижат Джабраиловна Татаева, Арсен Шамсудинович Рамазанов, Курбан Эдуардович Магомедов, Руслан Зейналович Зейналов

Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия; e-mail: anchemist@yandex.ru

Статья поступила 5 декабря 2017 г.

Показана возможность использования диантипирилпропилметана (ДАППМ) в качестве электродноактивного компонента мембраны ртутьселективного электрода (Hg-СЭ). В целях выяснения механизма функционирования мембраны изучены равновесия в системе «мембрана – раствор» в зависимости от кислотности среды и количества ионофора. ДАППМ при pH 0 – 1,5 находится в катионной форме, а ионы ртути в 0,1 М HCl — в виде трихлормеркуриат-иона. Образованный в этих условиях ионный ассоциат $\text{HДАППМ}^+ [\text{HgCl}_3]^-$ наиболее стабилен при pH 1 и pCl 1, и мембрана откликается только на трихлормеркурат-ионы. Оптимизирован состав мембраны, на основе которого создан Hg-СЭ (в % масс.): ПВХ — 32,32; *o*-нитрофенилоктиловый эфир — 64,63; ДАППМ — 3,05 (концентрация ДАППМ — 100 ммоль/л). Установлены следующие электрохимические характеристики Hg-СЭ: линейный диапазон — $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, крутизна электродной функции — 50 мВ/дек., рабочий диапазон pH — 0 – 1,5, время отклика — 15 – 20 с, предел обнаружения — $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Способом бионных потенциалов определены потенциометрические коэффициенты селективности Hg-СЭ относительно некоторых анионов и катионов. Предлагаемый электрод использован в качестве детектора в проточно-инжекционном определении ртути в сточной воде и креме «Achromin». Найдены оптимальные условия работы проточно-инжекционной системы, которые обеспечивают стабильность базовой линии, а также максимальные чувствительность и производительность анализа. Правильность результатов определения ртути подтверждена методом «введено – найдено».

Ключевые слова: ионометрия; потенциал; мембрана; электродноактивный компонент; ртуть; отклик; селективность; электрод; проточно-инжекционный анализ; определение.

POTENTIOMETRIC FLOW-INJECTION DETERMINATION OF MERCURY IONS USING DIANTIPYRILPROPYLMETHAN BASED ELECTRODE

© Sarijat D. Tataeva, Arsen Sh. Ramazanov, Kurban E. Magomedov, Ruslan Z. Zeynalov

Dagestan State University, Makhachkala, Russia; e-mail: anchemist@yandex.ru

Submitted December 5, 2017.

The possibility of using diantipyrylpropylmethane (DAPPM) as an electrode-active membrane component of the mercury-selective electrode (Hg-SE) is shown. To clarify the mechanism of membrane functioning we studied the equilibrium in the “membrane-solution” system as a function of the medium acidity and amount of the ionophore. The potentiometric selectivity coefficients of Hg-SE are determined with respect to some anions and cations by the method of bionic potentials. DAPPM at pH 0 – 1.5 is in the cation form, and mercury ions in 0.1 M HCl — in the form of a trichloromercurium ion. The ion associate $\text{DAPPM}^+ [\text{HgCl}_3]^-$ formed under these conditions is the most stable at pH 1 and pCl 1, and the membrane responds only to trichloromercurate ions. A mercury-selective electrode with an optimized membrane composition (in wt. %) contains: PVC — 32.32; *o*-NPOE — 64.63; DAPPM — 3.05 (DAPPM concentration 100 mM). The electrochemical characteristics are determined: the linear range (1×10^{-4} – 1×10^{-2} M) and slope of the electrode function (50 mV/dec). The operating range (pH 0 – 1.5), detection limit (6.3×10^{-5} M), and the response time (15 – 20 sec) are determined. For optimal

¹ Работа выполнена на базе научно-образовательного центра «Химия и химическая технология» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия» в рамках Гос. задания 4.5789.2017/ИТР и при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (программа «УМНИК»).

operation of the flow-injection system, a selection of the carrier stream has been made, which affects the stability of the line, the sensitivity and the performance of the analysis. The proposed electrode is used as a detector in the flow-injection determination of mercury in sewage water and "Achromin" cream. Optimum operation conditions of the flow-injection system which ensure the stability of the baseline, as well as the maximum sensitivity and performance of the analysis, are found. The correctness of the results of the determination of mercury is confirmed in spike tests.

Keywords: ionometry; potential; membrane; electrode-active component; mercury; response; selectivity; electrode; flow-injection analysis; determination.

В последнее десятилетие сужаются области применения ртути, ее сплавов и соединений, а контроль ее содержания в различных реальных объектах ужесточается. Это приводит к увеличению числа объектов, с которыми приходится иметь дело аналитикам при разработке новых чувствительных физических и физико-химических методов определения ртути. Ртуть — типичный представитель кумулятивных ядов [1, 2], ее воздействие даже в небольших количествах может вызывать серьезные проблемы со здоровьем, поэтому необходимы высокочувствительные методики, позволяющие определять ртуть на уровне ПДК. Актуальной задачей является поиск чувствительных и селективных электродноактивных веществ (ЭАВ) и создание на их основе Hg-СЭ [3]. Для ионометрии представляют интерес различные липофильные аналитические реагенты, применяемые как для экстракции [4], так и для прямого фотометрического определения различных элементов.

Для анализа медико-биологических образцов по большому набору параметров при малых объемах самого образца применяют клинические анализаторы — полностью автоматизированные устройства, в которых с помощью системы насосов анализируемая проба прокачивается через проточную ячейку, снабженную набором ИСЭ. Такая схема позволяет резко сократить объем образца и, вместе с тем, получить сведения о концентрации целого набора ионов [5].

Цель работы — использование диантипирилпропилметана в качестве ЭАВ мембраны Hg-СЭ для проточно-инжекционного определения ртути (II) в водах и отбеливающем креме.

Оборудование и реактивы. В качестве ионофора использовали диантипирилпропилметан (1,1-бис-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он-4-ил)бутан); для изготовления пленочной мембраны основой и склеивающим материалом служил поливинилхлорид (ПВХ) высокой плотности; пластификатор мембраны — *о*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ), (Selectophore grade, Fluka, Швейцария); летучие растворители мембранных компонентов — тетрагидрофуран (ТГФ) и циклогексанон (ЦГ) хч (Вектон, Россия).

Измерения потенциала в статических условиях проводили с помощью высокоточной компью-

теризованной 8-канальной потенциометрической станции «Экотест-120» (Измерительная техника, Россия) с применением двухключевого хлорид-серебряного электрода сравнения ЭСр-10101 (внутренняя часть электрода заполнена 3,5 М раствором KCl, внешняя — насыщенным раствором KNO₃). Измерения в потоке проводили с помощью высокоскоростной компьютеризованной станции EMF6 (Lawson Labs Inc., США). Для изготовления ИСЭ использовали поливинилхлоридные трубки размером 12 × 90 мм с пластифицированными ПВХ-мембранами на основе ДАППМ. В качестве внутреннего электрода сравнения использовали серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра в соответствии с методикой [6]. Для задания точных объемов мембранных композиций применяли одноканальные дозаторы переменного объема Блэк (Термо Фишер Сайентифик, Россия). Спектры регистрировали при помощи двухлучевого спектрофотометра Specord 210 Plus (Analytik Jena AG, Германия).

Программное обеспечение. Для измерения потенциала ИСЭ с помощью потенциометрической станции EMF6 использовали приложение LL_USB_Graphics.exe (Lawson Labs Inc., США) версии 6.23.17. Для построения графиков и расчетов в хроматографировании использовали OriginPro 2016 (32-bit) b9.3.226 (OriginLab Corp., США) и Wolfram Mathematica 11.2 (Wolfram Research Inc., США).

Изготовление мембраны на основе ДАППМ осуществляли, как описано в работе [6]. Для расчета толщины мембран при точной молярной концентрации ЭАВ применяли итеративное уравнение, приведенное в работе [7]. ИСЭ для проточно-инжекционного анализа готовили используя ДАППМ в качестве ионофора аналогично описанию [8] за исключением системы твердого контакта.

Мембранные композиции для изготовления ИСЭ готовили варьируя массовые доли ПВХ, ДАППМ и *о*-НФОЭ, массовая доля сухого вещества в композициях составляла 13 – 14 % масс., остальное — ТГФ. Мембранную композицию встряхивали на механическом устройстве в течение часа до гомогенного состояния. После удаления пузырьков воздуха для изготовления мас-

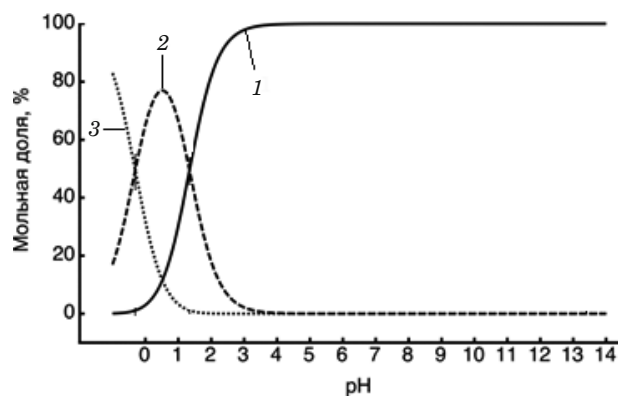


Рис. 1. Зависимость мольной доли различных форм диантипирилпропилметана от pH: 1 — ДАППМ; 2 — НДАППМ⁺; 3 — H₂ДАППМ²⁺

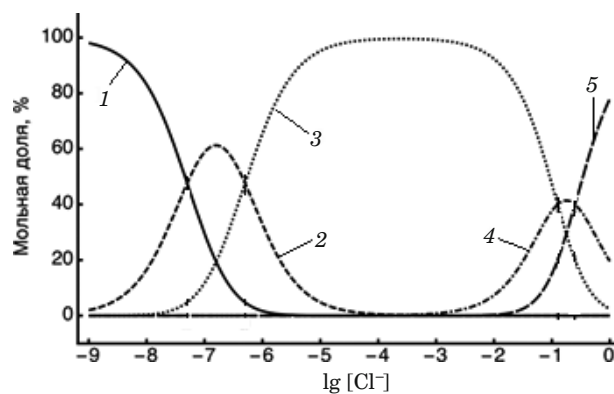


Рис. 2. Зависимость мольной доли хлоридных комплексов ртути (II) от концентрации хлорид-ионов: 1 — Hg²⁺; 2 — HgCl⁺; 3 — HgCl₂; 4 — [HgCl₃]⁻; 5 — [HgCl₄]²⁻

тер-мембран вливали 3 мл соответствующей мембранной композиции в стеклянные кольца диаметром 30 мм, помещенные на гладкую стеклянную пластину, и оставляли до полного испарения ТГФ. Во избежание образования неровностей мембраны из-за быстрого испарения ТГФ кольца накрывали фторопластовыми пластинами. Мембрану диаметром 12 мм вырезали и приклеивали 13 %-ным (по массе) раствором ПВХ в ЦГ к торцам поливинилхлоридной трубки. Электроды заполняли различными электролитами, содержащими 0,01 моль/л Hg (II).

Проточная потенциометрическая ячейка для анализа малых объемов жидких образцов представляла собой отрезок поливинилхлоридной трубки, которая содержит ионофор и мембранный пластификатор (*o*-НФОЭ), внесенные путем диффузионного допирования в стенки трубки, предварительно обработанной летучим растворителем для удаления нативного пластификатора и набухания. Эта допированная мембрана является сенсорной зоной для потенциометрического определения ионов в жидком образце, а участки катетера соединяли с непластифицированными ПВХ-трубками клеем на основе раствора ПВХ в ЦГ.

Измерения потенциала и pH проводили при постоянной температуре (25 ± 1 °C). Потенциал регистрировали, когда его дрейф составлял не более 3 мВ/мин. Время с момента погружения электрода в исследуемый раствор до установления потенциала, составляющего 90 % от равновесного значения, определяли как время отклика электрода.

В качестве объектов исследования были выбраны сточная вода (г. Махачкала) и фармацевтический препарат Achromin.

Ионофор выбирали исходя из значений липофильности некоторых азот- и серосодержащих органических реагентов: с увеличением липо-

фильности расширяется нернстовская область электродной функции, увеличивается срок жизни Hg-СЭ и уменьшается выход в раствор ЭАВ [9].

Липофильность ДАППМ ($\log P$), рассчитанная с использованием программы ACD/Chem-Sketch, составила $2,3 \pm 0,4$, а время жизни предлагаемого электрода — 6 месяцев. Для диантипирилпропилметана (ДАППМ) это значение ниже — $1,8 \pm 0,3$. Серосодержащий реагент тионалид характеризуется более высоким значением липофильности — $2,8 \pm 0,3$, но меньшей селективностью в связи с катионным механизмом работы ИСЭ.

Изучены диаграммы зависимости мольной доли ионных форм ртути и ДАППМ от кислотности раствора (рис. 1), а также влияние концентрации хлорид-ионов на мольную долю хлоридных комплексов ртути (рис. 2), что позволило найти оптимальные аналитические формы ДАППМ и хлоридных комплексов ртути (II).

Рабочий диапазон pH составил 0 – 1,5, повышение pH приводит к депротонизации ионофора и его переходу в нейтральную форму, не откликающуюся на основной ион (см. рис. 1). Из рис. 2 видно, что при децимолярной концентрации хлорид-ионов доминирует ионная форма [HgCl₃]⁻.

Подтвержден факт образования ионного ассоциата ионофора ДАППМ и хлоридного комплекса [HgCl₃]⁻ состава НДАППМ⁺ [HgCl₃]⁻ (1:1) (рис. 3).

Спектры поглощения ионного ассоциата гипсохромно сдвинуты относительно спектра [HgCl₃]⁻ и батохромно — относительно спектра ДАППМ со значительным увеличением интенсивности поглощения.

Изучение зависимости электродных характеристик мембран от количества ЭАВ и вида фонового электролита выявило, что в случае мембраны с концентрацией ДАППМ 50 ммоль/л

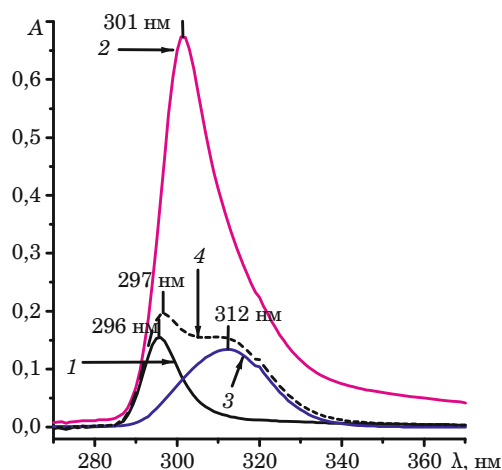


Рис. 3. Спектры поглощения: 1 — диантипирилпропилметана; 2 — НДАППМ⁺ [HgCl₃]⁻; 3 — [HgCl₃]⁻; 4 — рассчитанный из сумм ДАППМ и [HgCl₃]⁻

и добавлением 0,5 М раствора KCl во внутреннюю полость Hg-СЭ они имели высокие погрешности в анализе и не воспроизводились. При увеличении концентрации ЭАВ в мембране до 100 ммоль/л и введении во внутреннюю полость Hg-СЭ 0,1 М HCl получили более воспроизводимые результаты (рис. 4).

На основе мембраны, содержащей 100 ммоль/л ДАППМ, сконструирован Hg-СЭ со следующими электрохимическими характеристиками: крутизна электродной функции — 50 мВ/дек., ее нернстовская область — $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, предел обнаружения ртути в стационарном режиме — $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л (см. рис. 4).

Способом бионных потенциалов определены потенциометрические коэффициенты селективности Hg-СЭ к [HgCl₃]⁻ относительно некоторых анионов (lgK).

Исходя из динамики отклика потенциала, анионы различных солей по селективности можно расположить в ряд: [HgCl₃]⁻ > Br⁻ (-0,1) > I⁻ (-0,5) > ClO₄⁻ (-1,4) ≈ IO₄⁻ (-1,4) > SO₄²⁻ (-1,6) > NO₃⁻ (-1,7) > H₂PO₄⁻ (-1,9) > SCN⁻ (-2). Изучали возможность применения Hg-СЭ для определения ртути в статических условиях на фоне различных концентраций галогенид-ионов. Выявлено, что мембрана с оптимизированным составом чувствительна к трихлормеркурат-иону в узком диапазоне концентраций и в присутствии бромидов и йодидов. Анионы Br⁻, I⁻ при выбранных условиях образуют устойчивые двухзарядные анионные комплексы [HgBr₄]²⁻, [HgI₄]²⁻, и крутизна электродной функции не соответствует теоретическому значению.

Hg-СЭ с мембраной на основе ионного ассоциата ДАППМ и хлоридного комплекса ртути (II) совместно с электродом сравнения использовали в качестве детектора в проточно-инжекци-

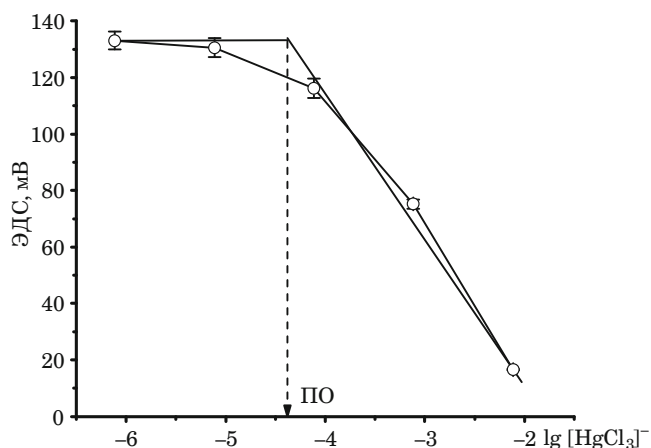


Рис. 4. Зависимость потенциала Hg-СЭ от концентрации трихлормеркурат-иона

онном анализе. Схема проточной потенциометрической ячейки представлена на рис. 5.

Последовательное соединение трех Hg-СЭ привело к аддитивности аналитического сигнала, повышению чувствительности и снижению предела обнаружения.

Из нескольких исследованных вариантов лучшим в качестве потока оказался 0,1 М раствор HCl. Скорость потока варьировали в пределах от 1,0 до 3,5 мл/мин, объем пробы — от 100 мкл до 100 мл.

При оптимальной скорости потока децимолярного раствора HCl, равной 3,5 мл/мин, зарегистрированы хроматограммы 100 мл стандартных растворов Hg(NO₃)₂ с концентрациями 1, 5, 25 и 50 мкг/л (рис. 6).

Для контроля правильности расчетов сравнивали хроматограмму исследуемого раствора с хроматограммой стандартного раствора с близкой концентрацией ртути. При этом стандартное отклонение воспроизводимости для исследуемых растворов составляет $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-1}$ мкг/л.

Для оценки потенциометрической селективности Hg-СЭ в поток последовательно вводили по 200 мкл 0,001 М растворов солей некоторых металлов. Отклик Hg-СЭ значительно ослабевает при инжестировании следующих катионов, образующих хлоридные комплексы: Zn (II) > Cd (II) > Fe (III) > Pb (II).

Пики, соответствующие Cu (II), Ag (I), Pb (II), размыты, и время возвращения потенциала электрода к уровню базовой линии составляло 25 – 30 мин. Увеличение концентрации Ag (I), Pb (II) в дозируемой пробе до 0,01 моль/л приводило к образованию осадка, загрязняющего коммуникацию мембраны Hg-СЭ.

Увеличение скорости потока до 3,5 мл/мин приводило к снижению чувствительности Hg-СЭ к Cd (II), Pb (II), Ni (II), Fe (III) и повышению

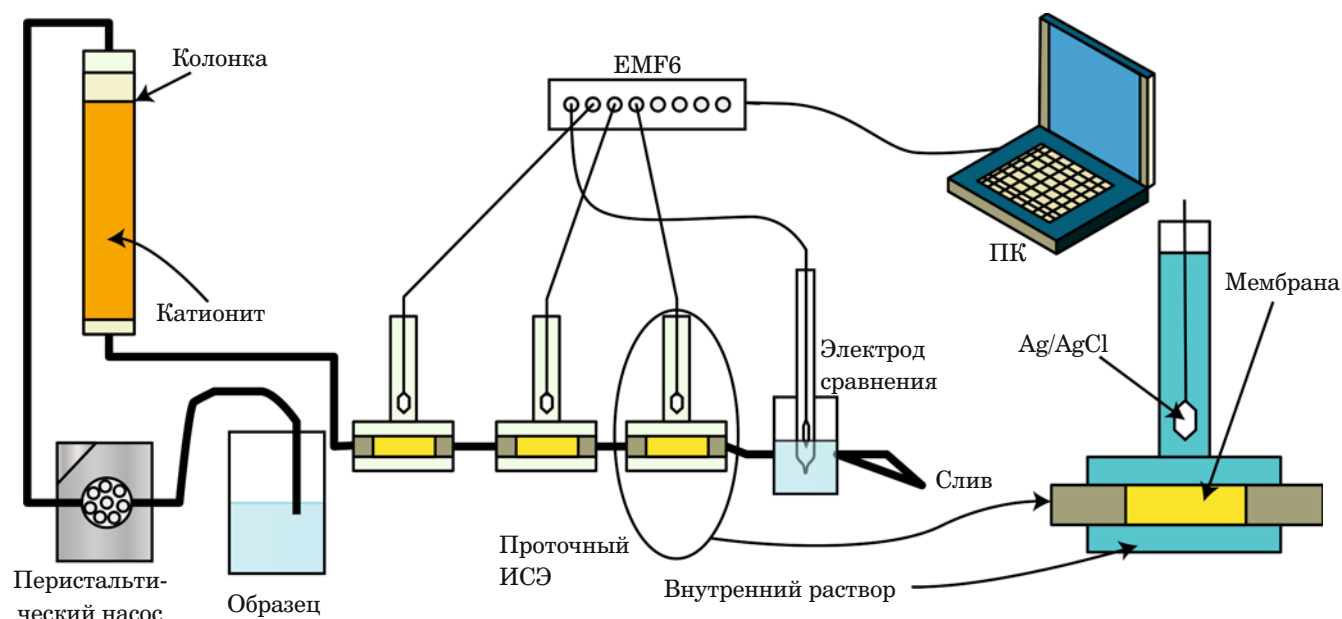


Рис. 5. Схема проточно-инжекционной установки с Hg-СЭ

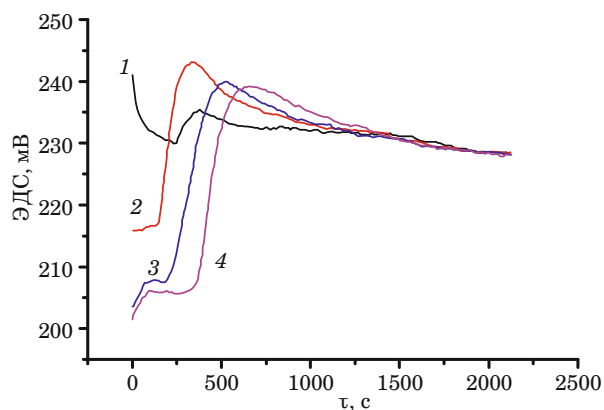


Рис. 6. Хроматограммы стандартных растворов Hg (II) различных концентраций (мкг/л): 1 — 1,0; 2 — 5,0; 3 — 25,0; 4 — 50,0

чувствительности и селективности к Hg (II). Предел обнаружения ртути (II) при непосредственном введении пробы в оптимальном режиме составлял $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, этого недостаточно для определения ртути в большинстве объектов окружающей среды. В целях снижения предела обнаружения проводили сорбционное концентрирование Hg (II) в ионообменнике КУ-2х8 (размер частиц — 0,25 – 0,5 мм) с элюированием 0,1 М HCl.

Предварительное концентрирование в $1 \cdot 10^3$ способствовало повышению избирательности определения Hg (II). Присутствующие в объектах ионы Cd (II), Fe (III), Pb (II), Zn (II), Cu (II) мешающего действия не оказывают.

Определение ртути в отбеливающем креме «Achromin». Для ускорения разложения пробы крема использовали систему микроволновой пробоподготовки TOPwave (Analytik Jena AG,

Германия) со специальными герметичными фторопластовыми сосудами (автоклавами) с керамическим кожухом CX100 (Analytik Jena AG, Германия).

К навеске крема массой 2,8 – 3,0 г, взятой с точностью 0,0002 г (в 8 сосудов вносили навески массой примерно по 0,3 г), добавляли 56 мл концентрированной азотной кислоты и 8 мл пероксида водорода (по 7 и 1 мл соответственно в сосуд) для разложения пробы. Объединенный раствор из 8 сосудов переносили в колбу на 100 мл и доводили его объем до метки водой. Раствор, содержащий навеску, пропускали через ионообменную колонку со скоростью 5 – 10 мл/мин, затем подавали 0,1 М HCl со скоростью 3,5 мл/мин и регистрировали значение ЭДС во времени. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения OriginPro с использованием следующих опций:

- удаление шумов;
- применение бегущего среднего для сглаживания данных;
- перевод ЭДС в концентрацию по функции, описывающей работу ИСЭ;
- нахождение и вычитание базовой линии;
- сравнение результата со стандартным раствором по высоте пика.

Определение ртути в сточной воде. Исследуемый образец воды объемом 1 л подкисляли азотной кислотой до pH 1 и добавляли нитрат серебра для удаления хлорид-ионов (до уровня менее 10^{-4} моль/л), отфильтровывали от осадка хлорида серебра и пропускали через ионообменную колонку со скоростью 50 мл/мин, затем элюиро-

Результаты определения Hg (II) в сточной воде и креме «Achromin» после предварительного концентрирования ($n = 3$; $P = 0,95$)

Объект	Введено, мкг	Найдено, мкг/л	S_r
Сточная вода	0	$3,0 \pm 0,5$	0,18
	10	$13,9 \pm 0,9$	0,06
	20	$22,8 \pm 0,5$	0,02
	40	$43,6 \pm 0,7$	0,02
Крем «Achromin»	0	$0,35 \pm 0,04$	0,12
	10	$10,9 \pm 0,4$	0,04
	20	$21,1 \pm 0,4$	0,02

вали 0,1 М HCl. Количество Hg (II) в пробах рассчитывали по высоте пика.

Соответствующие результаты определения ртути методом «введено – найдено» представлены в таблице.

Таким образом, показана возможность использования ДАППМ в качестве ионофора мембраны Hg-СЭ. Изучены равновесия в системе «мембрана – раствор»: подтверждено образование ионного ассоциата НДАППМ + $[HgCl_3]^-$, который наиболее стабилен при pH 1 и pCl 1, при этих условиях электрод откликается на ионы $[HgCl_3]^-$.

Сконструирован ртутьселективный электрод с оптимизированным составом мембраны (в % масс.): ПВХ — 32,32; о-НФОЭ — 64,63; ДАПМ — 3,05 (100 моль/л). Определены электрохимические характеристики Hg-СЭ: линейный диапазон — $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, крутизна электродной функции — 50 мВ/дек., рабочий диапазон pH — 0 – 1,5, предел обнаружения — $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, время отклика — 15 – 20 с.

Предложенный Hg-СЭ электрод использован в качестве детектора в проточно-инжекционном определении ртути в сточной воде и отбеливателем креме «Achromin». Правильность результатов определения ртути подтверждена методом «введено – найдено».

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. — М.: Наука, 1974. — 231 с.
2. Zaikov G. E., Weisfeld L. I., Lisitsyn E. M., Bekuzarova S. A. (Eds.) Heavy metals and other pollutants in the environment: biological aspects — Waretown, NJ, USA: Apple Academic Press, 2017. — 438 p.

3. Li X.-Q., Liang H.-Q., Cao Z., et al. Simple and rapid mercury ion selective electrode based on 1-undecanethiol assembled Au substrate and its recognition mechanism / Mater. Sci. Eng. C. 2017. Vol. 72. P. 26 – 33.
4. Дегтев М. И., Попова О. Н., Юминова А. А. Фазовые равновесия и константы распределения ионов металлов в системах диантипирилалкан – органическая кислота – хлороводородная кислота – вода / Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 7 – 8. С. 1239 – 1242.
5. Булатов А. В., Москвин А. Л., Москвин Л. Н. и др. Автоматизация и миниатюризация химического анализа на принципах проточных методов (обзор) / Научное приборостроение. 2015. Т. 25. № 2. С. 3 – 26.
6. Татаева С. Д., Рамазанов А. Ш., Магомедов К. Э., Горячая В. С. Потенциометрический сенсор, обратимый по ионам цинка, меди и кадмия, на основе пластифицированного 1-(2-пирилазо)-2-нафтола / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 8. С. 16 – 19.
7. Татаева С. Д., Магомедова В. С., Магомедов К. Э. Определение ионов свинца с помощью электрода на основе диантипирилметана / Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 11. С. 1172 – 1176.
8. Пат. 2537094 Российская Федерация. Проточная мультисенсорная потенциометрическая ячейка для анализа малых объемов жидких образцов / Михельсон К. Н., Муратова И. С. — № 2013120898/28; заявл. 06.05.2013; опубл. 27.12.2014, Бюл. № 36.
9. Mikhelson K. N. Ion-Selective Electrodes. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. — 169 p.

REFERENCES

1. Gladyshev V. P., Levitskaya S. A., Filippova L. M. Analytical chemistry of mercury. — Moscow: Nauka, 1974. — 231 p. [in Russian].
2. Zaikov G. E., Weisfeld L. I., Lisitsyn E. M., Bekuzarova S. A. (Eds.) Heavy metals and other pollutants in the environment: biological aspects — Waretown, NJ, USA: Apple Academic Press, 2017. — 438 p.
3. Li X.-Q., Liang H.-Q., Cao Z., et al. Simple and rapid mercury ion selective electrode based on 1-undecanethiol assembled Au substrate and its recognition mechanism / Mater. Sci. Eng. C. 2017. Vol. 72. P. 26 – 33.
4. Degtev M. I., Popova O. N., Yuminova A. A. Phase equilibria and distribution constants of metal ions in diantipyryl alkane-organic acid-hydrochloric acid-water systems / Rus. J. Phys. Chem. A. 2014. Vol. 88. N 8. P. 1419 – 1422.
5. Bulatov A. V., Moskvina A. L., Moskvina L. N., et al. Automation and miniaturization of chemical analysis on the principles of flow methods (review) / Nauch. Priborostr. 2015. Vol. 25. N 2. P. 3 – 26 [in Russian].
6. Tataeva S. D., Ramazanov A. Sh., Magomedov K. E., Goryachaya V. S. Potentiometric sensor reversible in zinc, copper, and cadmium ions based on plasticized 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2013. Vol. 79. N 8. P. 16 – 19 [in Russian].
7. Tataeva S. D., Magomedova V. S., Magomedov K. E. Determination of lead ions using an diantipyrylmethane-based electrode / J. Anal. Chem. 2016. Vol. 71. N 11. P. 1115 – 1119.
8. RF Pat. 2537094. Flowing multi-sensor potentiometric cell for analysis of small volumes of liquid samples / Mikhelson K. N., Muratova I. S. N 2013120898/28; publ. 27.12.2014.
9. Mikhelson K. N. Ion-Selective Electrodes. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. — 169 p.

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-34-40

МЕТОД АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОРФОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНО-ПРОНИЦАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ОПМН-П И ОФАМ-К

© Сергей Иванович Лазарев, Юрий Михайлович Головин, Сергей
Владимирович Ковалев, Владимир Юрьевич Рыжкин

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Статья поступила 5 марта 2018 г.

Представлены результаты исследований, на основании которых разработан метод автоматизированного определения микроструктурных неоднородностей полимерных пористых нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К. Предлагаемый метод позволяет идентифицировать поверхностные неоднородности селективно-проницаемых мембран и их коэффициент засоренности. Полученные данные дают возможность в условиях заводских лабораторий прогнозировать и определять срок эффективной работы нанофильтрационных пористых перегородок типа ОПМН-П и ОФАМ-К, оснащенных роллонными элементами баромембранных и электробаромембранных установок концентрирования, очистки технологических растворов и стоков гальванических, химических и пищевых производств. С помощью предлагаемого метода, применимость которого подтверждена результатами использования разработанного программного комплекса, можно автоматизированно рассчитывать среднюю величину диаметра засорения полупроницаемых мембран и коэффициент засоренности пористых тел. Методика расчета базируется на программном обеспечении Matlab 2017. Практическая реализация метода представлена на примере процесса нанофильтрации с применением полупроницаемых мембран типа ОФАМ-К и ОПМН-П.

Ключевые слова: метод; расчет; нанофильтрационная мембрана; поверхность; коэффициент засоренности; микроструктурные неоднородности.

METHOD OF AUTOMATED DETERMINATION OF MORPHOLOGY OF A SELECTIVE-PERMEABLE SURFACE OF NANOFILTRATION MEMBRANES OPMN-P AND OFAM-K

© Sergey I. Lazarev, Yury M. Golovin, Sergey V. Kovalev, Vladimir Yu. Ryzhkin

Tambov State Technical University, Tambov, Russia; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Submitted March 5, 2018.

The analytical review and determining method of the morphology of structure inhomogeneities of selectively-permeable surface of polymer membranes are presented in this article. The aim of the work was the developing and research of automated method for calculating the morphology of microstructure inhomogeneities of selectively permeable surface of nanofiltration membranes OPMN-P and OFAM-K. The developed method of calculation allows to identify surface microstructural inhomogeneity of semi-permeable membranes and the contamination coefficient. The obtained data about the microstructural inhomogeneities and the ratio of clogging of the membranes allow for the actual conditions of the factory laboratories to predict and define the term of effective operation of nanofiltration by porous membranes OPMN-P and OFAM-K, which are equipped by roller elements of

a baromembrane and electrobaromembrane plants for concentration and purification of technological solutions and wastewater in the electroplating, chemical and food industries. Implementation of this method is confirmed by developed software package for identification of surface microstructure inhomogeneities of semi-permeable membranes and the contamination coefficient. There is a methodology for automated calculation of the average diameter value of semi-permeable membranes clogging and the contamination coefficient of the porous objects in this paper. The software complex based on the proposed method is developed and allows to determine the microstructural inhomogeneity of the surface of the polymer membranes OPMN-P and OFAM-K No. 2018611402RU. The calculation method is based on the developed program that allows to study the description of the main functions of "imaging processing toolbox". The use of modern tools to achieve the goal of this work is shown by using the capabilities of the software package Matlab 2017. Practically, the method is implemented on the example of the process of nanofiltration with the using of semi-permeable polymer membranes OPMN-P and OFAM-K.

Keywords: method; nanofiltration membrane; surface; contamination coefficient; microstructural inhomogeneities.

Эффективность электро-, электробаро- и баромембранных процессов разделения промышленных растворов машиностроительных, химических, биохимических и пищевых производств зависит от морфологии и микроструктурных характеристик поверхностного (активного) слоя применяемых полупроводниковых мембран, определяющих их селективные и проницаемые свойства, а также влияющих на так называемый эффект обрастания мембран, что особенно актуально в случае биохимического производства (обработки барды, крахмального молока, пива).

Широко используемые методы исследования поверхностных микроструктурных неоднородностей или шероховатости нанофильтрационных полимерных мембран (силовая и электронная микроскопия и др.) не позволяют автоматизировать процесс расчета неоднородностей селективно-проницаемой поверхности [1 – 19]. Вместе с тем автоматизированный расчет позволяет адекватно определить производительность мембранного разделения, очистки и концентрирования промышленных растворов и стоков.

Исследование тонких пленок с использованием методов цифровой обработки изображений [20, 21] включает системы компьютерного «зрения» и методы сбора и обработки изображения при помощи специальных программных продуктов. Это дает возможность одновременно измерять большие неравномерности поверхностной структуры в нескольких точках мембраны и тем самым получать более объективную картину изучаемой структуры по сравнению со сканирующими методами [22].

Программы для обработки изображений поверхности (Image Expert Pro 3, Image Expert Sample 2 и др.), как правило, предназначены для анализа металлических, графитовых включений, зеренной структуры, определения количества альфа-фазы, микроструктуры сталей [23]. Они имеют существенный недостаток: не представляют возможность работать с новыми образцами

плоских цифровых изображений, выступая лишь как демонстраторы заложенных в них эталонов сравнения.

Программы по обработке цифровых изображений композитных полимерных мембран [24, 25] обладают несомненными преимуществами. Это прежде всего адекватность обработки информации по поверхностной морфологии объектов ионообменных мембран. Однако специфика подобных программных продуктов заключается в том, что они применимы только для анализа, например, морфологии поверхности ионообменных мембран и определения целевых участков (полиэтилен, армирующая ткань, ионит).

Цель работы — разработка автоматизированного метода определения морфологии микроструктурных неоднородностей селективно-проницаемой поверхности нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К на основе оригинального программного обеспечения [26].

Исследовали полупроницаемые нанофильтрационные композитные полимерные мембраны ОФАМ-К и ОПМН-П, характеристики которых представлены в табл. 1 [27, 28]. Мембраны состояли из поверхностного (селективно-проницаемого) слоя и пористой подложки. Изображения объектов, полученные с помощью оптической

Таблица 1. Рабочие характеристики мембран ОФАМ-К и ОПМН-П

Характеристика	Тип мембраны	
	ОФАМ-К	ОПМН-П
Рабочее давление, МПа	3,0	1,6
Минимальная производительность по воде (при $T = 298 \text{ K}$), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент задержания, не менее	0,15 % NaCl 0,95	0,55
Рабочий диапазон, pH	2 – 12	
Максимальная температура, K	323	

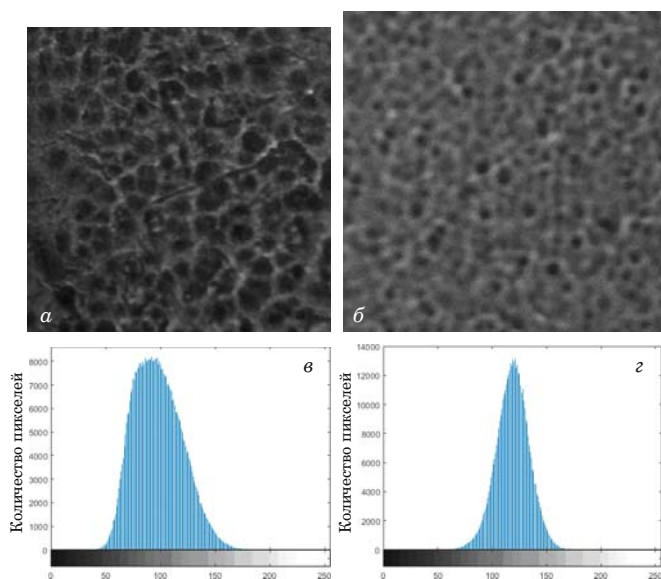


Рис. 1. Выделенные участки площадью 100×100 мкм и гистограммы распределения цвета изображений нанофильтрационных мембран ОПМН-П (а, в) и ОФАМ-К (б, з)

го микроскопа Axio Observer Z1 (ФРГ), фиксировали с использованием программы Axiovision.

Выделенные участки площадью 100×100 мкм обрабатывали в Matlab 2017. В итоге получали такие параметры, как средний диаметр засоренности (микроструктурной неоднородности) и коэффициент засоренности. Погрешность определения рассчитывали стандартными методами математической статистики. Для повышения контрастности изображения строили гистограммы распределения цвета: от 0 (черный фон) до 256 (белый).

На рис. 1 приведены выделенные участки и гистограммы распределения цвета изображений мембран ОПМН-П и ОФАМ-К. Видно, что наибольшее сосредоточение цветового распределения наблюдается в районе 90 (ОПМН-П) и 120 (ОФАМ-К).

На рис. 2 представлены графики видимых цветов — каналов RGB и гистограммы распределения яркости после коррекции контраста изображений. Видно, что точки в основном располагаются примерно в одной плоскости, что говорит о достоверности полученных экспериментальных данных.

Далее определяли порог яркости изображения при помощи Otsu's method (функция Level,

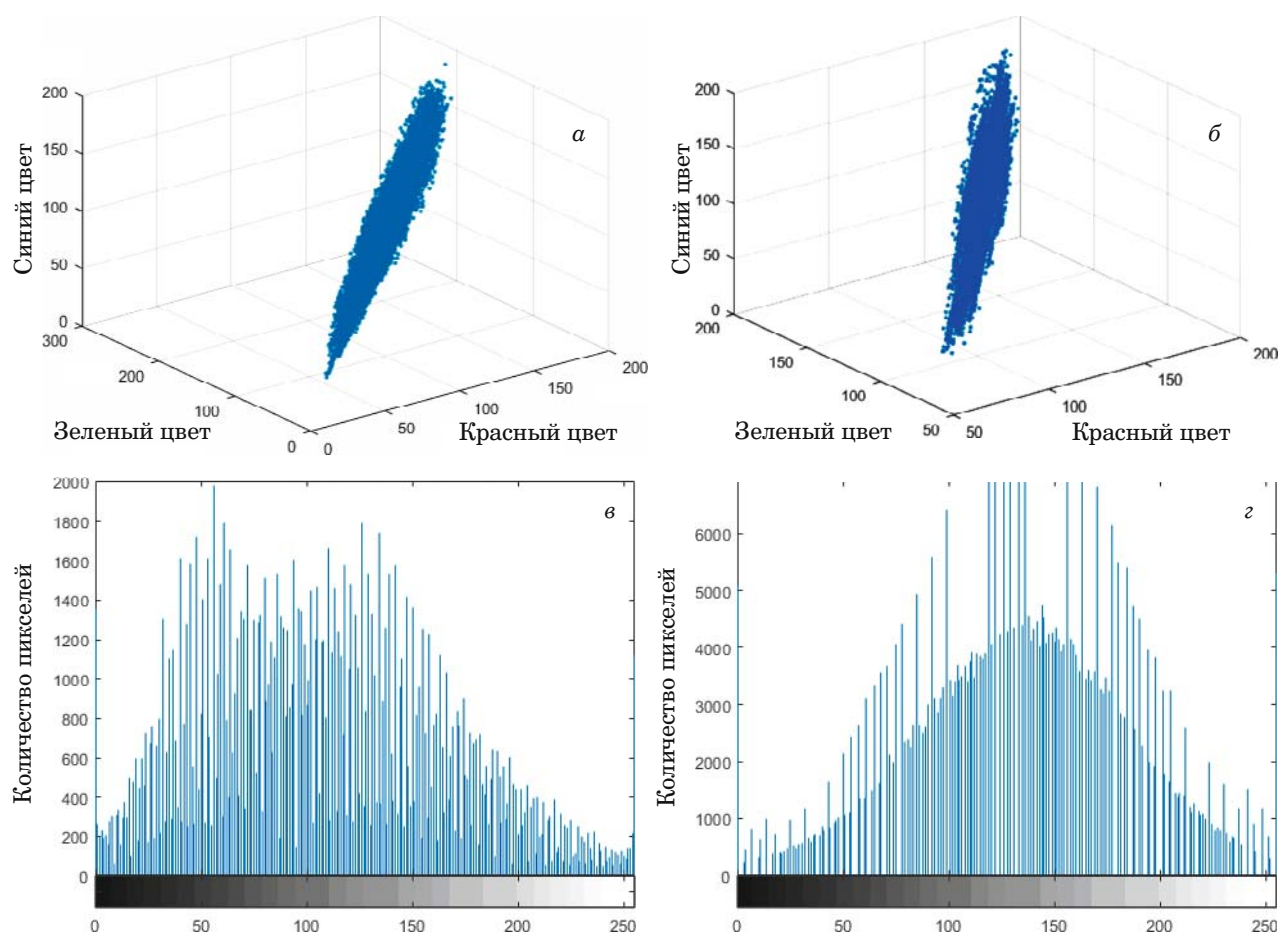


Рис. 2. Трехмерные точечные графики видимых цветов и гистограммы распределения яркости после коррекции контраста для мембран ОПМН-П (а, в) и ОФАМ-К (б, з)

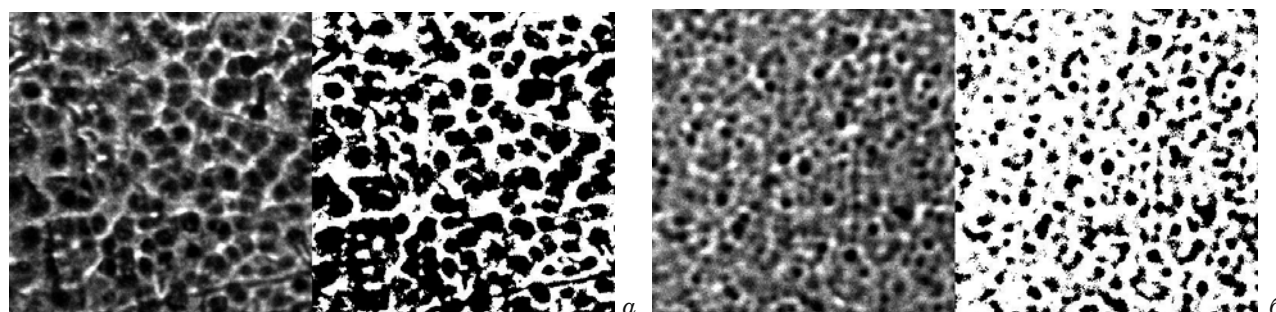


Рис. 3. Черно-белое (справа) и бинарное (слева) изображения мембран ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б)

Matlab 2017). Значение оптимального порога важно, так как из-за неправильности его выбора на выходе можно получить полностью некорректные данные.

Затем черно-белое изображение переводили в бинарное, используя отсечение по порогу яркости (рис. 3). Полученные изображения сравнивали. Поскольку на практике значение порога не всегда получается истинным из-за свойств яркости или шумов, в случае недостаточно контрастного изображения его значение принимали с точностью до второй значащей цифры после запятой.

Для разделения изображения на RGB-цвета (красный, зеленый и синий), что позволяет при последующем наложении их друг на друга получать более точное бинарное изображение, использовали фильтры. На рис. 4 приведены обработанные отдельные изображения по цветам и их сумма.

Далее суммарные изображения переводили в черный фон (Matlab 2017). При этом микроструктурные неоднородности проявлялись в виде белых включений. По бинарному изображению определяли площади неоднородностей. Гistogramмы распределения площадей строили с определенным шагом в зависимости от количества полученных данных (рис. 5).

Для оценки погрешности и надежности определения количественных характеристик морфологии поверхности анализировали три-четыре оптических изображения, полученных для различных участков поверхности исследуемой мембраны. Процедуру обработки каждого изображения повторяли восемь – десять раз [30].

Коэффициент засоренности k , влияющий на прогноз и определяющий срок эффективной работы мембран, элементов и установок при баромембранном и электробаромембранном разделении, концентрировании и очистке промышленных растворов и стоков, рассчитывали с исполь-



Рис. 4. Обработанные отдельные изображения по цветам и их сумма для мембран ОПМН-П (а) и ОФАМ-К (б)

зованием разработанного программного обеспечения [26] по формуле

$$k = \sum S_{\text{неодн}} / \sum S_n, \quad (1)$$

где $S_{\text{неодн}}$, S_n — площади неоднородности и исследуемого изображения, мкм².

Средний диаметр микроструктурной неоднородности определяли как

$$D_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{4S_{\text{ср}}}{\pi}}, \quad (2)$$

где $S_{\text{ср}}$ — полученная в результате обработки изображений средняя площадь микроструктурных неоднородностей, мкм².

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Видно, что коэффициент засоренности, средняя площадь и диаметр микроструктурных неоднородностей

Таблица 2. Результаты расчетов для нанофильтрационных мембран ОПМН-П и ОФАМ-К

Тип мембраны	ОПМН-П	ОФАМ-К
Количество объектов	149 ± 12	177 ± 15
$S_{\text{ср}}$, мкм ²	73,76 ± 3,2	25,9 ± 2,8
$D_{\text{ср}}$, мкм	9,7 ± 1,3	5,7 ± 0,8
Коэффициент засоренности	0,269 ± 0,018	0,112 ± 0,013

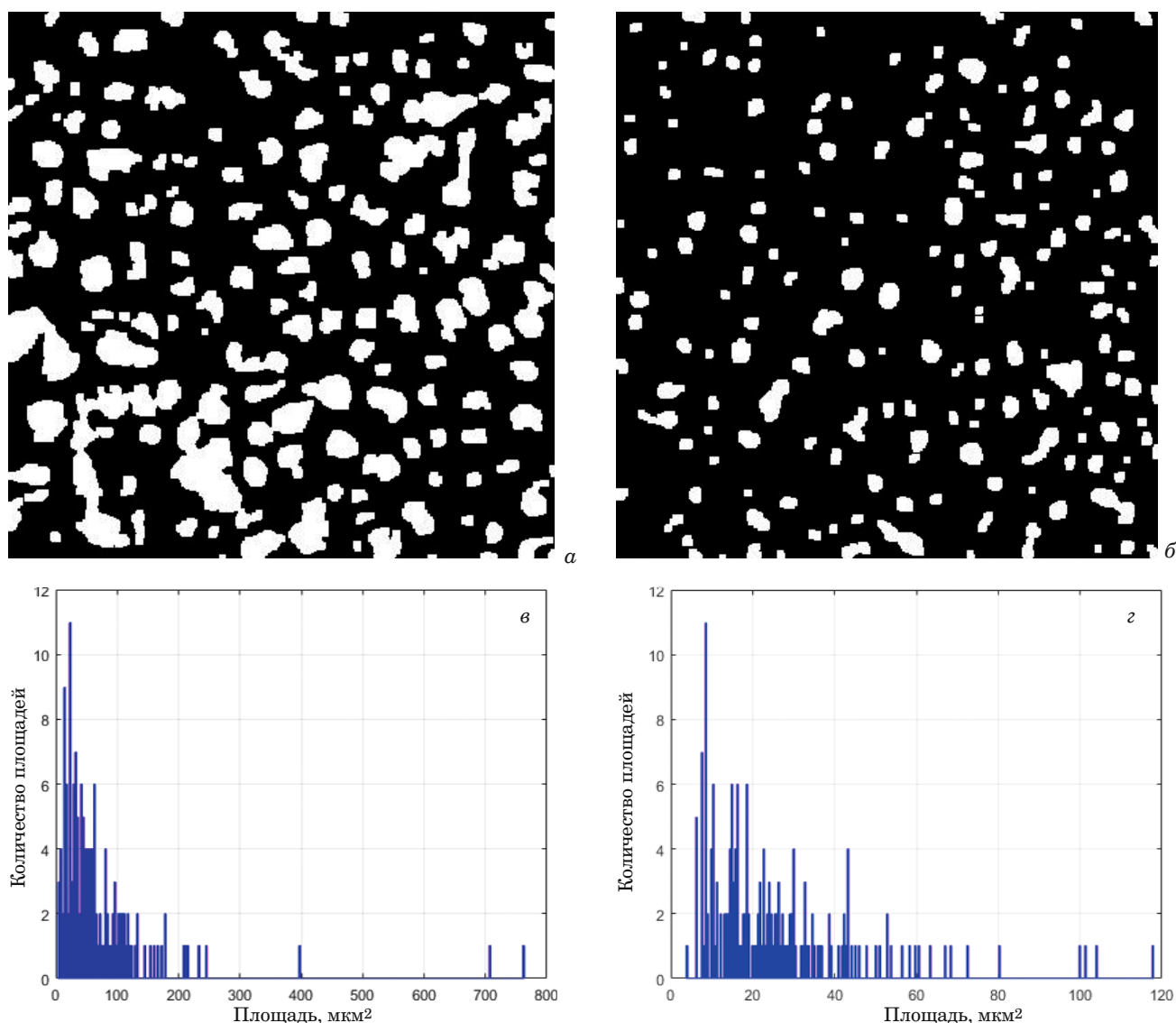


Рис. 5. Морфологически обработанные изображения и гистограммы распределения площадей неоднородностей для мембран ОПМН-П (а, б) и ОФАМ-К (в, г)

родностей выше для мембраны ОПМН-П. Это может свидетельствовать о том, что она в отличие от ОФАМ-К (относительно гладкой) более рельефна, хотя имеет меньшее количество идентифицированных объектов при определении морфологии поверхности (149 против 177).

Удовлетворительные показатели по задерживающей способности (ОФАМ-К) при обработке растворов биохимических производств, возможно, связаны с силой сцепления растворенных веществ, белков, полисахаридов с поверхностью мембраны (с микроструктурными неоднородностями), так как поток раствора, подаваемый на разделение, циркулирует в межмембранных каналах аппарата в тангенциальном (параллельно поверхности мембраны) режиме.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет автоматизированно рассчитывать количест-

во микроструктурных неоднородностей поверхности, их средняя площадь и диаметр и коэффициент засоренности мембраны. Метод сочетает оптико-микроскопические исследования и программную обработку изображений, которая дает возможность получать достоверные и воспроизводимые данные по анализу морфологии поверхности наночистотационных мембран типа ОПМН-П и ОФАМ-К. Сравнение разработанного метода автоматизированного определения морфологии селективно-проницаемой поверхности с перспективными системами автоматизированной идентификации поверхностной структуры ионообменных мембран, металлических электродов, других поверхностей показало, что использование последних не учитывает специфику пористой поверхности и не все они имеют эталоны сравнения для ОПМН-П и ОФАМ-К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sazanova T. S., Vorotyntseva I. V., Kulikova V. B., Davletbaeva I. M. An atomic force microscopy study of hybrid polymeric membranes: surface topographical analysis and estimation of pore size distribution / *Petroleum Chem.* 2016. Vol. 56. N 5. P. 427 – 435.
2. Hiesgen R., Helmly S., Galm I., Morawietz T., Handl M., Friedrich K. Microscopic analysis of current and mechanical properties of nafion studied by atomic force microscopy / *Membranes.* 2012. Vol. 2. N 4. P. 783 – 803.
3. Киселев Д. А., Силибин М. В., Солнышкин А. В., Сыса А. В., Бдикин И. К. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства композита сополимера поли(винилиденфторид-трифторэтилена) с углеродными нанотрубками / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2017. Т. 83. № 2. С. 34 – 37.
4. Васильева В. И., Заболоцкий В. И., Зайченко Н. А., Гречкина М. В., Ботова Т. С., Агапов Б. Л. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / *Вестник Воронежского государственного университета.* 2007. № 2. С. 7 – 16.
5. Vasileva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhiltsova A. V. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / *J. Surface Invest. X-ray Synchrotron Neutron Techn.* 2013. Vol. 7. N 1. P. 144 – 153.
6. Fang Y., Duranceau S. Article study of the effect of nanoparticles and surface morphology on reverse osmosis and nanofiltration membrane productivity / *Membranes.* 2013. Vol. 3. P. 196 – 225.
7. Kumar S., Nandi B., Guria C., Mandal A. Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane / *Braz. J. Chem. Eng.* 2017. Vol. 34. N 2. P. 583 – 596.
8. Karagündüz A., Dizge N. Investigation of membrane biofouling in cross-flow ultrafiltration of biological suspension / *J. Membr. Sci. Technol.* 2013. Vol. 3. N 1. P. 1 – 5.
9. Agboola O., Maree J., Mbaya R. Characterization and performance of nanofiltration membranes / *Environmental chemistry letters.* 2014. Vol. 12. N 2. P. 241 – 255.
10. Venkata Z., Murthy P., Choudhary A. Separation and estimation of nanofiltration membrane transport parameters for cerium and neodymium / *Rare metals.* 2012. Vol. 31. N 5. P. 500 – 506.
11. Sanaei P., Cummings L. Flow and fouling in membrane filters: effects of membrane morphology / *J. Fluid Mech.* 2017. Vol. 818. N 10. P. 744 – 771.
12. Ситникова В. Е. Спектроскопическое изучение структуры полимерных дисперсных систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Тверь, 2015. — 24 с.
13. Калинин В. В., Филиппов А. Н., Ханукаева Д. Ю. Исследование морфологии мембран методами атомно-силовой микроскопии при математическом моделировании диффузионных процессов / *Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина. Автоматизация, моделирование и энергообеспечение.* 2012. № 1(266). С. 129 – 136.
14. Котов В. В., Гречкина М. В., Перегончая О. В., Зяблов А. Н. Состояние поверхности анионообменных мембран МА-40 и МА-41, сорбирующих пектин / *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2016. Т. 16. № 1. С. 118 – 122.
15. Зайченко Н. А., Васильева В. И., Григорчук О. В., Зяблов А. Н., Гречкина М. В. Оценка поверхностной пористости катионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии / *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10. № 5. С. 745 – 749.
16. Powell L., Hilal N., Wright C. Atomic force microscopy study of the biofouling and mechanical properties of virgin and industrially fouled reverse osmosis membranes / *Desalination.* 2017. Vol. 404. P. 313 – 321.
17. Johnson D., Hilal N. Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: a comprehensive review / *Desalination.* 2015. Vol. 356. P. 149 – 164.
18. Elhadidy A., Peldszus S., Van Dyke M. Development of a pore construction data analysis technique for investigating pore size distribution of ultrafiltration membranes by atomic force microscopy / *J. Membrane Sci.* 2013. Vol. 429. P. 373 – 383.
19. Stawikowska J., Livingston A. Assessment of atomic force microscopy for characterisation of nanofiltration membranes / *J. Membrane Sci.* 2013. Vol. 425 – 426. P. 58 – 70.
20. Чернякова К. В., Врублевский И. А., Аль-Камали М. Ф. С. Х. Цифровая обработка и анализ 2D изображений пленок нанотрубчатого оксида титана с использованием ImageJ / *Телекоммуникации: сети и технологии, алгебраическое кодирование и безопасность данных: материалы международного научно-технического семинара.* — Минск: БГУ-ИР, 2015. С. 86 – 90.
21. Копачев Е. С., Ноздрачев С. А., Петрушин В. Н., Рудяк Ю. В., Рытиков Г. О., Назаров В. Г. Комплексный метод характеристики изображений поверхностей полимерных композиционных материалов / *Физическая мезомеханика.* 2015. Т. 18. № 6. С. 98 – 110.
22. Jurjo D., Magluta C., Roitman N., Gonçalves P. Analysis of the structural behavior of a membrane using digital image processing / *Mechanical Systems and Signal Processing.* 2015. Vol. 54 – 55. P. 394 – 404.
23. <http://www.modificator.ru/ad/nexsys.html> (дата обращения: 04.05.2018).
24. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012610185. Оценка площади ионопроводящих участков поверхности гетерогенных ионообменных мембран / Сирота Е. А., Крапина Н. А., Васильева В. И.; правообладатель ВГУ; зарегистрировано в ФИПС 10.01.2012. Бюл. № 1.
25. Сирота Е. А., Крапина Н. А., Васильева В. И., Малихин М. Д., Селеменев В. Ф. Разработка и экспериментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности мембран по данным растровой электронной микроскопии / *Вестник ВГУ.* 2011. № 2. С. 53 – 59.
26. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018611402. Расчет параметров морфологии поверхности нанофильтрационных мембран / Лазарев С. И., Рыжкин В. Ю., Ковалева О. А., Головин Ю. М., Холодильн В. Н.; правообладатель ТГТУ; зарегистрировано в ФИПС 01.02.2018. Бюл. № 2.
27. Мембраны, фильтрующие элементы, мембранные технологии. Каталог. — Владимир: НТЦ «Владипор», 2004. — 22 с.
28. Бонн А. И., Дзюбенко В. Г., Шишова И. И. О некоторых процессах создания асимметричных и композитных обратноосмотических мембран / *Высокомолекулярные соединения.* 1993. Т. 35. № 7. С. 922 – 932.
29. Васильева В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В., Черных Е. И., Сирота Е. А., Агапов Б. Л. РЭМ-диагностика поверхности гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии после температурного воздействия / *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2013. № 9. С. 27 – 34.
30. Kovaleva O. A., Kovalev S. V. Separation of molasses distillery slop on UFM-50, UPM-50M, OPMN-P, and OFAM-K porous membranes / *Petroleum Chemistry.* 2017. Vol. 57. N 6. P. 542 – 551.

REFERENCES

4. **Vasilieva V. I., Zabolotsky V. I., Zaichenko N. A., Grechkina M. V., Botovo T. S., Agapov B. L.** Microscopic analysis of the surface morphology of ion-exchange membranes / *Vestn. VGU*. 2007. N 2. P. 7 – 16 [in Russian].
5. **Vasileva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhiltsova A. V.** The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / *J. Surface Invest. X-ray Synchrotron Neutron Techn.* 2013. Vol. 7. N 1. P. 144 – 153.
6. **Fang Y., Duranceau S.** Article study of the effect of nanoparticles and surface morphology on reverse osmosis and nanofiltration membrane productivity / *Membranes*. 2013. Vol. 3. P. 196 – 225.
7. **Kumar S., Nandi B., Guria C., Mandal A.** Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane / *Braz. J. Chem. Eng.* 2017. Vol. 34. N 2. P. 583 – 596.
8. **Karagündüz A., Dizge N.** Investigation of membrane biofouling in cross-flow ultrafiltration of biological suspension / *J. Membra. Sci. Technol.* 2013. Vol. 3. N 1. P. 1 – 5.
9. **Agboola O., Maree J., Mbaya R.** Characterization and performance of nanofiltration membranes / *Environmental chemistry letters*. 2014. Vol. 12. N 2. P. 241 – 255.
10. **Venkata Z., Murthy P., Choudhary A.** Separation and estimation of nanofiltration membrane transport parameters for cerium and neodymium / *Rare metals*. 2012. Vol. 31. N 5. P. 500 – 506.
11. **Sanaei P., Cummings L.** Flow and fouling in membrane filters: effects of membrane morphology / *J. Fluid Mech.* 2017. Vol. 818. N 10. P. 744 – 771.
12. **Sitnikova V. E.** Spectroscopic study of the structure of polymer dispersed systems: author's abstract of Candidate's thesis. — Tver, 2015. — 24 p. [in Russian].
13. **Kalinin V. V., Filippov A. N., Khanukaeva D. Yu.** Investigation of the morphology of membranes using atomic force microscopy in mathematical modeling of diffusion processes / *Trudu RDU Nefti Gaza (NIU) im. I. M. Gubkina. Avtomatiz. Modelir. Énergoobesp.* 2012. N 1(266). P. 129 – 136 [in Russian].
14. **Kotov V. V., Grechkina M. V., Peregonchaya O. V., Zyablov A. N.** State of the surface of anion-exchange membranes MA-40 and MA-41 sorbed pectin / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2016. Vol. 16. N 1. P. 118 – 122 [in Russian].
15. **Zaichenko N. A., Vasilyeva V. I., Grigorchuk O. V., Zyablov A. N., Grechkina M. V.** Estimation of the surface porosity of cation-exchange membranes by atomic force microscopy / *Sorbts. Khromatogr. Prots.* 2010. Vol. 10. N 5. P. 745 – 749 [in Russian].
16. **Powell L., Hilal N., Wright C.** Atomic force microscopy study of the biofouling and mechanical properties of virgin and industrially fouled reverse osmosis membranes / *Desalination*. 2017. Vol. 404. P. 313 – 321.
17. **Johnson D., Hilal N.** Characterisation and quantification of membrane surface properties using atomic force microscopy: a comprehensive review / *Desalination*. 2015. Vol. 356. P. 149 – 164.
18. **Elhadidy A., Peldszus S., Van Dyke M.** Development of a pore construction data analysis technique for investigating pore size distribution of ultrafiltration membranes by atomic force microscopy / *J. Membrane Sci.* 2013. Vol. 429. P. 373 – 383.
19. **Stawikowska J., Livingston A.** Assessment of atomic force microscopy for characterisation of nanofiltration membranes / *J. Membrane Sci.* 2013. Vol. 425 – 426. P. 58 – 70.
20. **Chernyakova K. V., Vrublevskiy I. A., Al-Kamali M. F. S. Kh.** Digital processing and analysis of 2D images of nanotubular titanium oxide films using ImageJ / *Telecommunications: networks and technologies, algebraic coding and data security: materials of an international scientific and technical seminar*. — Minsk: BSUIR, 2015. P. 86 – 90 [in Russian].
21. **Kopachev E. S., Nozdrachev S. A., Petrushin V. N., Rudyak Yu. V., Rytikov G. O., Nazarov V. G.** A complex technique of surface image characterization for polymer composites / *Fiz. Mezomekh.* 2015. Vol. 18. N 6. P. 98 – 110 [in Russian].
22. **Jurjo D., Magluta C., Roitman N., Gonçalves P.** Analysis of the structural behavior of a membrane using digital image processing / *Mechanical Systems and Signal Processing*. 2015. Vol. 54 – 55. P. 394 – 404.
23. <http://www.modificator.ru/ad/nexsys.html> (accessed 04.05.2018) [in Russian].
24. Computer Program State Registration Certificate 2012610185. Estimation of the area of ion-conducting surface sections of heterogeneous ion-exchange membranes / *Sirota E. A., Kranina N. A., Vasilyeva V. I.; owner VGU; registered with FIPS 10.01.2012. Byull. N 1* [in Russian].
25. **Sirota E. A., Kranina N. A., Vasilyeva V. I., Malykhin M. D., Selemenev V. F.** Development and experimental approbation of software for determining the fraction of the ion-conducting surface of membranes from scanning electron microscopy / *Vestnik VGU*. 2011. N 2. P. 53 – 59 [in Russian].
26. Computer Program State Registration Certificate 2018611402. Calculation of surface morphology parameters of nanofiltration membranes. / *Lazarev S. I., Ryzhkin V. Yu., Kovaleva O. A., Golovin Yu. M., Kholodilin V. N.; owner TSTU; registered with FIPS 01.02.2018. Byull. N 2* [in Russian].
27. *Membranes, filter elements, membrane technologies. Catalog*. — Vladimir: NTTs “Vladipor”, 2004. — 22 p. [in Russian].
28. **Bon A. I., Dzyubenko V. G., Shishova I. I.** Asymmetric composite reverse osmosis membranes / *Vysokomol. Soed.* 1993. Vol. 35. N 7. P. 922 – 932 [in Russian].
29. **Vasileva V. I., Akberova E. M., Zhiltsova A. V., Chernykh E. I., Sirota E. A., Agapov B. L.** SEM diagnostics of the surface of MK-40 and MA-40 heterogeneous ion-exchange membranes in the swollen state after thermal treatment / *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2013. Vol. 7. N 5. P. 833 – 840.
30. **Kovaleva O. A., Kovalev S. V.** Separation of molasses distillery slop on UFM-50, UPM-50M, OPMN-P, and OFAM-K porous membranes / *Petroleum Chemistry*. 2017. Vol. 57. N 6. P. 542 – 551.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-41-45

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОСТИ

© Евгений Иванович Гырылов¹, Андрей Валерьевич Номоев^{1, 2}¹ Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия; e-mail: evivgyr.bsc@mail.ru² Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Россия; e-mail: nomoevav@mail.ru*Статья поступила 4 декабря 2017 г.*

Представлены результаты исследований коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости. Экспериментальная установка включала иттербиевый импульсный волоконный лазер YLP (Россия) с длиной волны излучения 1064 нм и длительностью импульса 100 нс, блок управления мощностью излучения (до 20 Вт) и частотой следования импульсов (20 – 60 кГц), автоматизированную систему перемещения мишени на базе моторизованного двухосного линейного транслятора 8MTF (Литва) и контроллера CNC USB TB6560 (КНР). Последняя позволяла равномерно испарять материал с поверхности мишени, уменьшая изменения по размерам образующихся кратеров и повышая тем самым эффективность абляции при продолжительном облучении, а также сужать разброс по размерам получаемых наночастиц. Параметры сканирования задавали и контролировали через компьютер, процесс сканирования отображался на мониторе. Размер частиц определяли на лазерном анализаторе SALD-7500nano (Япония). Исследования проводили методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, для чего использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6000 (Япония). На экспериментальной установке при лазерной абляции объемных металлических и полупроводниковых мишеней в жидкости получали коллоидные растворы наночастиц, в нашем случае — серебра и кремния, в этиловом спирте (C_2H_5OH) со средним размером 45 и 33 нм соответственно. При этом раствор коагулированных частиц кремния диспергировали в ультразвуковой ванне. Оптические свойства растворов исследовали с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия) с кварцевыми кюветами (длина оптического пути — 10 мм). В качестве образца сравнения использовали этанол. Для раствора наночастиц серебра минимум пропускания света фиксировали на 390 нм, что связано с поглощением излучения на этой длине волны в результате поверхностного плазмонного резонанса. Раствор наночастиц кремния пропускал излучение начиная с 300 нм. Он был практически полностью (до 95 %) прозрачен в видимой красной и инфракрасной областях спектра.

Ключевые слова: экспериментальная установка; нанотехнологии; наночастицы; коллоидный раствор; лазерная абляция.

A FACILITY FOR THE PRODUCTION NANOPARTICLES BY LASER ABLATION IN LIQUID

© Evgeniy I. Gyrylov¹, Andrey V. Nomoev^{1, 2}¹ Institute of Physical Materials Science, RAS Siberian Branch, Ulan-Ude, Russia; e-mail: evivgyr.bsc@mail.ru² Buryat State University, Ulan-Ude, Russia; e-mail: nomoevav@mail.ru*Submitted December 4, 2017.*

The results of studies of obtaining nanoparticles in laser ablation of solids in liquids are presented, an experimental facility for obtaining nanoparticles has been developed. The facility uses a ytterbium pulse fiber laser YLP (Russia) with a radiation wavelength of 1064 nm, a pulse duration of 100 ns, a separate radiation power control unit (up to 20 W) and pulse repetition rate (20 – 60 kHz), as well as an automated target transfer system based on the motorized biaxial linear translator 8MTF (Lithuania) and controller CNC USB TB6560 (China), allowing uniform evaporation of the material from the target surface, reducing the size changes of the formed craters, thereby increasing effect the ablation efficiency with prolonged irradiation and the narrowing of the scatter in the sizes of the nanoparticles obtained. The scanning parameters are set and controlled via the computer, the scanning process is displayed on the monitor. The particle size was studied on a laser particle size analyzer SALD-7500nano (Japan). The obtained materials were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray

spectroscopy using a scanning electron microscope JCM-6000 (Japan). The facility allows produce colloidal solutions of nanoparticles, for example Ag and Si in ethyl alcohol (C_2H_5OH) with an average size of 45 and 33 nm, respectively, to be obtained by laser ablation of volumetric metal and semiconductor targets in liquid, respectively, and the resulting solution of coagulated Si particles was dispersed in an ultrasonic bath. To study the optical properties of the obtained colloidal solutions of Ag and Si, a spectrophotometer SF-56 (Russia) and quartz cuvettes with an optical path length of 10 mm was used, ethanol was used as a comparison. For a solution of silver nanoparticles, a minimum of light transmission at a wavelength of 390 nm is observed, this is due to the absorption of radiation at this wavelength as a result of surface plasmon resonance. A solution of silicon nanoparticles transmits radiation starting at a wavelength of more than 300 nm, and is almost completely (up to 95% in the 600 – 1100 nm region) transparent in the visible red and infrared regions of the spectrum.

Keywords: experimental facility; nanotechnology; nanoparticles; colloidal solution; laser ablation.

Как известно, лазерная абляция — испарение вещества с поверхности под действием лазерного импульса. При мощности импульса, превышающей порог режима абляции, происходит микровзрыв с образованием на поверхности образца кратера и светящейся плазмы вместе с разлетающимися частицами. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях вырвавшееся пароплазменное облако быстро остывает с формированием частиц малого размера. При этом наночастицы остаются в жидкости, образуя коллоидный раствор.

По сравнению с другими физическими (парофазного осаждения, ионно-плазменного или дугового напыления и др.) и химическими (химического осаждения, в том числе гидротермального, с применением поверхностно-активных веществ и слабого осаждения) методами лазерная абляция имеет несколько преимуществ. К ним относятся: химически чистый синтез конечных продуктов без включения побочных примесей, что исключает дополнительную очистку; простота контроля процесса абляции; возможность формирования метастабильных фаз за счет быстрого нагрева и охлаждения аблированного вещества (до 10^{10} К/с) в условиях высокого давления плазменного факела в области воздействия лазерного

излучения; возможность конгруэнтного испарения многокомпонентных мишеней; строгая дозировка подачи материала, в том числе многокомпонентного с высокой температурой испарения; агрегация в кластеры или наночастицы различного размера, аблирующие с кинетической энергией 10 – 500 эВ.

Свойства частиц нанометрового диапазона и микрочастиц (тем более макроскопических тел) отличаются [1]. Импульсную лазерную абляцию веществ в жидкости применяют как для неметаллов, так и для металлов и сплавов [2 – 7]. Помещая мишень в различные среды и управляя технологическими параметрами процесса, можно варьировать размер, морфологию и состав генерируемых наноструктур [8 – 9]. Абляция твердых тел в жидкости также позволяет получать готовые наносuspensions, свободные от остатков реагентов в конечном продукте, в отличие, например, от химического синтеза.

Цель работы — исследование коллоидных растворов наночастиц серебра и кремния, распределения частиц по размерам, их форм при лазерной абляции объемных мишеней серебра и кремния в жидкости.

Для получения наночастиц Ag и Si в растворах этанола (C_2H_5OH) методом лазерной абляции объемных металлических и полупроводниковых мишеней использовали установку (рис. 1), включающую иттербиевый импульсный волоконный лазер YLP (Россия) (длина волны излучения — 1064 нм, длительность импульса — 100 нс, энергия в импульсе — 1 мДж, пиковая мощность в импульсе — до 10 кВт, средняя выходная мощность — 20 Вт, частота повторения импульсов — 20 – 100 кГц), подвижный столик — моторизованный двухосный линейный транслятор 8MTF (Литва) (диапазон перемещения — 75 × 75 мм, шаг деления — 2,5 мкм, максимальная скорость — 10 мм/с, максимальная нагрузка — 6 кг). Выходную мощность и частоту повторения импульсов регулировали с помощью блока управления.

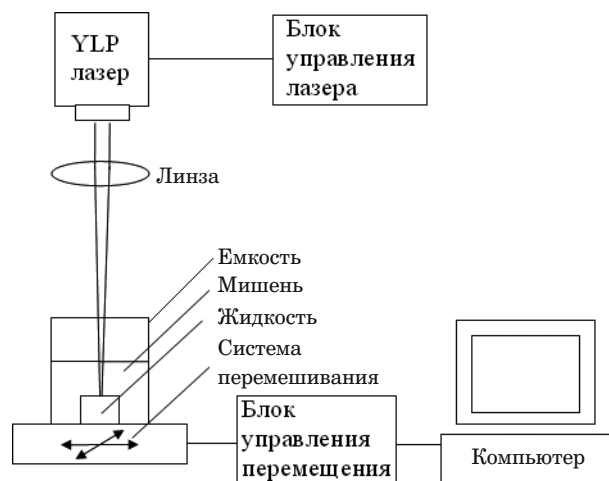


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

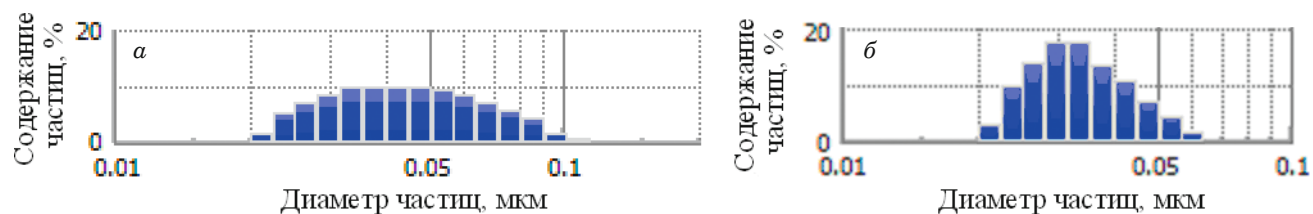


Рис. 2. Распределение частиц Ag (а) и Si (б) по размерам

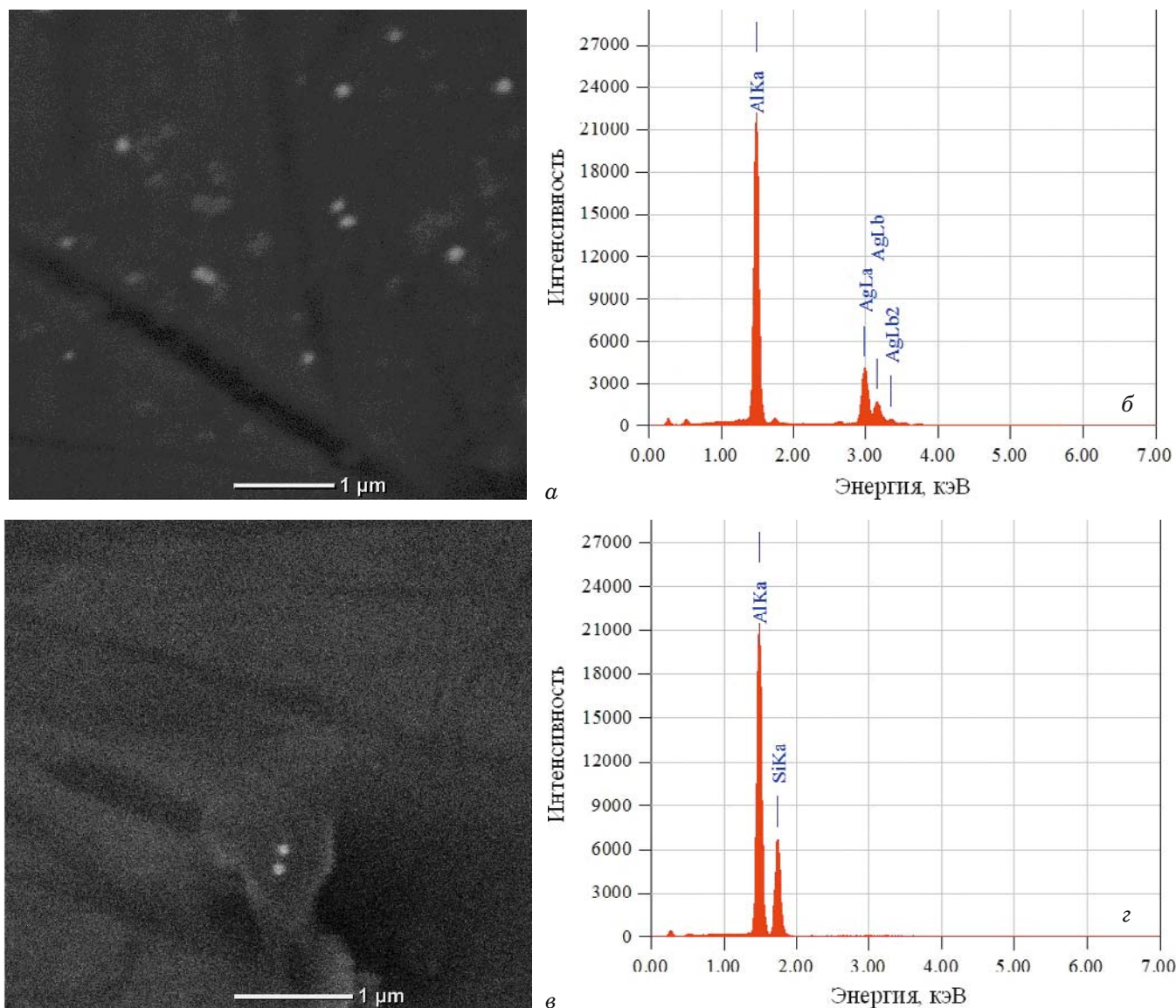


Рис. 3. Микрофотографии и энергодисперсионные рентгеновские спектры наночастиц Ag (а, б) и Si (в, г) на алюминиевой подложке

В качестве мишеней использовали объемные пластины Ag и Si (дисперсионная среда — этиловый спирт). Процесс абляции протекал в цилиндрических стеклянных емкостях.

Излучение лазера фокусировали собирающей линзой на мишени, которую размещали на дне цилиндрической емкости с жидкостью. Для равномерного облучения мишени применяли авто-

матическую систему перемещения образца с использованием столика и контроллера CNC USB ТВ6560 (Китай). Сканирование образца в горизонтальной плоскости (перпендикулярно оптической оси) относительно лазерного пучка осуществляли со скоростью 0,3 – 0,5 мм/с (шаг между линиями сканирования — 0,2 – 0,3 мм, продолжительность — 10 – 30 мин). Сканирование по-

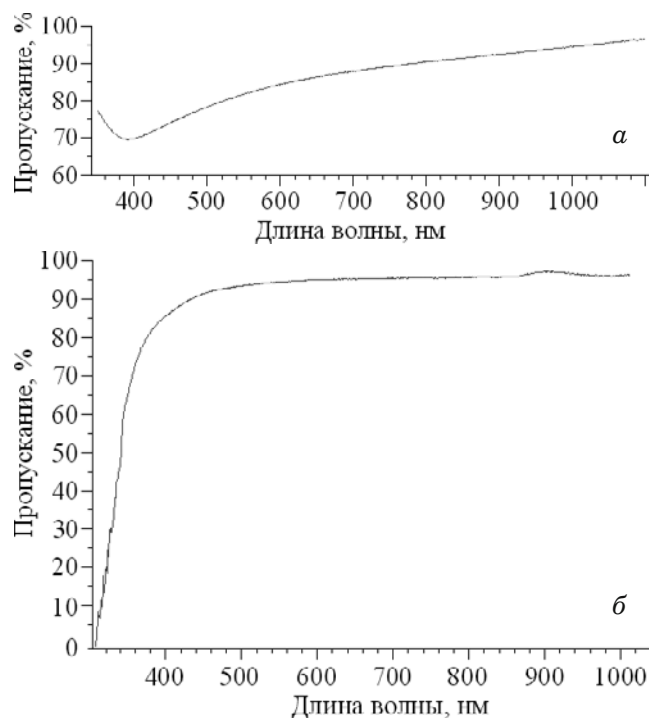


Рис. 4. Спектры пропускания для коллоидных растворов частиц Ag (а) и Si (б)

звляло равномерно проводить испарение материала с поверхности мишени, уменьшая изменения по размерам образующихся кратеров и повышая тем самым эффективность абляции при продолжительном облучении, а также сузить разброс по размерам исследуемых наночастиц.

Получаемые коллоидные растворы исследовали на лазерном анализаторе SALD-7500nano (Япония). При плотности мощности в импульсе $4 \cdot 10^7$ Вт/см² и частоте импульсов 60 кГц средний размер частиц составил 45 нм (для Ag) и 16 мкм (для агломератов коагулированных частиц Si). Раствор Si дальше обрабатывали в ультразвуковой ванне (частота — 40 кГц, мощность — 30 Вт) в течение 3 – 5 мин и затем вновь анализировался на SALD-7500nano. В итоге средний размер частиц Si составил 33 нм.

На рис. 2 представлено распределение наночастиц Ag и Si по размерам. Видно, что для Ag размеры в основном располагаются в диапазоне 20 – 100, а для Si — 20 – 60 нм.

Далее растворы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Результаты приведены на рис. 3.

Для исследования оптических свойств коллоидных растворов Ag и Si использовали спектрофотометр СФ-56 (Россия) с кварцевыми кюветами (длина оптического пути — 10 мм), в качестве образца сравнения — этанол. На рис. 4 представлены соответствующие спектры пропускания.

Видно, что для раствора наночастиц Ag минимум пропускания света приходится на 390 нм. Это связано с поглощением излучения на этой длине волны в результате поверхностного плазмонного резонанса, при котором частота колебаний падающего излучения совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы. При этом наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовый аналог которой — плазмон. Раствор наночастиц Si пропускает излучение начиная с 300 нм и практически полностью (до 95 %) прозрачен в видимой красной и инфракрасной областях спектра.

Таким образом, проведенные исследования показали, что с помощью разработанной экспериментальной установки можно получать коллоидные растворы наночастиц (Ag и Si) по форме, близкой к сферической, со средним размером 45 и 33 нм. Анализ оптических свойств растворов выявил, что минимум пропускания света для раствора наночастиц серебра приходится на 390 нм. Это связано с поглощением излучения на этой длине волны в результате поверхностного плазмонного резонанса. Раствор наночастиц кремния прозрачен (до 95 %) в видимой красной и инфракрасной частях спектра. Синтезированные с использованием установки дисперсии могут использоваться в материаловедении, медицине и других областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пячин С. А., Пугачевский М. А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов. — Хабаровск, 2013. — 38 с.
2. Гракович П. Н. Лазерная абляция политетрафторэтилена / Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. 2008. Т. LII. № 3. С. 97 – 105.
3. Лещик С. Д., Зноско К. Ф., Сергиенко И. Г. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы междунар. науч.-техн. конф. INTERMATIC-2014. Ч. 2. — М.: МГТУ МИРЭА, 2014. С. 84 – 87.
4. Смагулов А. А., Лапин И. Н., Светличный В. А. Разработка автоматизированной установки для синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости / Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 2. С. 152 – 155.
5. Казакевич П. В., Воронов В. В., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости / Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 10. С. 951 – 956.
6. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / Труды института общей физики имени А. М. Прохорова. 2004. Т. 64. С. 83 – 107.
7. Казакевич В. С., Казакевич П. В., Яреско П. С., Нестеров И. Г. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме / Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 64 – 69.

8. **Лешик С. Д., Зноско К. Ф., Калугин Ю. К.** Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости / Вестник Брестского государственного технического университета. 2014. № 4. С. 6 – 10.
9. **Макаров Г. Н.** Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Успехи физических наук. 2013. Т. 183. № 7. С. 673 – 718.

REFERENCES

1. **Pyachin S. A., Pugachevskiy M. A.** New technologies for the production of functional nanomaterials. — Khabarovsk, 2013. — 38 p. [in Russian].
2. **Grakovich P. N.** Laser ablation of polytetrafluoroethylene / Zh. Ross. Khim. Obshch. im. D. I. Mendeleeva. 2008. Vol. LII. N 3. P. 97 – 105 [in Russian].
3. **Leshchik S. D., Znosko K. F., Sergienko I. G.** Obtaining nanoparticles by laser ablation of solids in a liquid in nanosecond pulse mode / Fundamental problems of radio electronic instrument making: materials of international. scientific-techn. conf. INTERMATIC-2014. Part 2. — Moscow: MGTU MIREA, 2014. P. 84 – 87 [in Russian].
4. **Smagulov A. A., Lapin I. N., Svetlichnyy V. A.** Development of an automated installation for the synthesis of noble metal nanoparticles by laser ablation of bulk targets in a liquid / Izv. Tom. Politekh. Univ. 2013. Vol. 323. N 2. P. 152 – 155 [in Russian].
5. **Kazakevich P. V., Voronov V. V., Simakin A. V., Shafeev G. A.** Formation of copper and brass nanoparticles during laser ablation in a liquid / Kvant. Elektron. 2004. Vol. 34. N 10. P. 951 – 956 [in Russian].
6. **Simakin A. V., Voronov V. V., Shafeev G. A.** Formation of nanoparticles during laser ablation of solids in liquids / Tr. Inst. Obshch. Fiz. im. A. M. Prokhorova. 2004. Vol. 64. P. 83 – 107 [in Russian].
7. **Kazakevich V. S., Kazakevich P. V., Yaresko P. S., Nestorov I. G.** Influence of physicochemical properties of a liquid on the processes of laser ablation and fragmentation of Au nanoparticles in an isolated volume / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. 2012. Vol. 14. N 4. P. 64 – 69 [in Russian].
8. **Leshchik S. D., Znosko K. F., Kalugin Yu. K.** Investigation of particles generated by laser ablation of solids in a liquid / Vestn. Brest. Gos. Tekh. Univ. 2014. N 4. P. 6 – 10 [in Russian].
9. **Makarov G. N.** Application of lasers in nanotechnology: obtaining nanoparticles and nanostructures by laser ablation and laser nanolithography / Usp. Fiz. Nauk. 2013. Vol. 183. N 7. P. 673 – 718 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-46-50

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© **Вадим Петрович Захаров², Раиль Камилович Фахретдинов³,
Линар Ризович Галиев³, Айнур Радикович Садритдинов²,
Роман Юлиевич Лаздин², Валентина Витальевна Чернова²**

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (договор № 03.G25.31.0275).

² Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия; e-mail: zaharovvp@mail.ru

³ Завод пластмассовых изделий «Альтернатива», г. Октябрьский, Россия.

Статья поступила 27 декабря 2017 г.

При создании полимерных композиционных материалов с новыми свойствами используют природные наполнители, которые вводят в полимерную матрицу. При этом природа вводимого наполнителя может влиять на физико-механические и физико-химические свойства композиционных материалов. Представлены результаты исследования физико-механических и реологических свойств композиций на основе вторичного полимерного сырья (образец вторичного полипропилена (ПП) соответствовал первичному ПП марки FF/3350) и наполнителя природного происхождения — рисовой шелухи различной дисперсности. Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли на пластографе PlastographEC (ФРГ); прессование — на автоматическом гидравлическом прессе AutoMH-NE (США). Деформационно-прочностные свойства определяли на прессованных образцах толщиной 1 мм. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве — на разрывной машине ShimadzuAGS-X (Япония) при температуре 20 °С и скорости движения подвижного захвата 1 мм/мин. Реологические измерения расплава ПП и композиционно наполненных материалов на его основе проводили на модульном динамическом реометре HaakeMarsIII при 220 °С. Установили, что введение наполнителя приводит к увеличению крутящего момента, уменьшению значения показателя текучести расплава, росту динамической вязкости расплава, однако не сопровождается увеличением упругости. Повышение вязкости, очевидно, связано с адсорбцией полимера на поверхности наполнителя. При наполнении вторичного ПП рисовой шелухой зафиксировали незначительное изменение деформационно-прочностных свойств композиции. Введение в композицию до 10 масс. ч. рисовой шелухи позволяет формировать материалы, не уступающие по своим физико-механическим показателям исходному вторичному ПП и способные при этом к биоразложению. Кроме того, чем выше дисперсность наполнителя, тем больше меняются характеристики материала.

Ключевые слова: вторичные полимеры; природный наполнитель; переработка; физико-механические свойства; крутящий момент; полимерные композиционные материалы.

RESEARCH OF INFLUENCE OF DISPERSION OF AN EXCIPIENT OF A PHYTOGENESIS ON PHYSICAL AND CHEMICAL AND RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF SECONDARY POLYPROPYLENE

© **Vadim P. Zakharov¹, Rail K. Fakhretdinov², Linar R. Galiyev²,
Aynur R. Sadritdinov¹, Roman Yu. Lazdin¹, Valentina V. Chernova¹**

¹ Bashkir state university, Ufa, Russia; e-mail: zaharovvp@mail.ru

² LLC Plant of Plastic Products Alternativa, Oktyabrsky, Russia.

Submitted December 27, 2017.

Now development and creation of polymeric composites is a serious scientific problem. Introduction of natural excipients to a polymeric matrix allows to create material with new properties. The nature of the entered excipient can affect set of physicomechanical and physical and chemical properties of com-

posites. In work physicomachanical and rheological properties of compositions on the basis of secondary polymeric raw materials and filler of natural origin — a rice peel are studied. The sample of secondary polypropylene corresponding to primary polypropylene of the FF/3350 brand and a rice peel of various dispersion have been considered as objects of a research. Modeling of process of processing of polymeric materials carried out at the laboratory station (plastograf) of PlastographEC (Germany). Deformation and strength properties of material defined on the pressed samples of material 1 mm thick. Pressing was carried out on an automatic hydraulic press of AutoMH-NE (USA). Physicomachanical properties of polymeric composites at a gap defined by explosive ShimadzuAGS-X car (Japan) at a temperature of 20°C and speeds of the movement of mobile hijacking of the explosive car of 1 mm/min. Rheological measurements of polypropylene fusion and compositionally the filled materials on its basis carried out on a modular dynamic reometr of HaakeMarsIII at 220°C. It is established that introduction of filler leads to increase in size of torque, reduction of value of an indicator of fluidity of fusion, growth of dynamic viscosity of fusion, but is not followed by increase in elasticity. To increase in viscosity it is obviously connected with adsorption of polymer on the surface of filler. It is shown that during filling of secondary polypropylene minor change and deformation and strength properties of composition happens a rice peel. At introduction to composition up to 10 mass part a rice peel will allow to form the materials which aren't conceding on the physicomachanical indicators to initial secondary polypropylene and capable at the same time to biodegradation. Besides the higher dispersion of filler, the all mentioned indicators change stronger.

Keywords: secondary polymers; natural filler; processing; physicomachanical properties; torque; polymeric composite materials.

При создании полимерных композиционных материалов в качестве полимерной матрицы используют как термореактопласты, так и термопласты — линейные полимеры, которые при повышении температуры могут многократно переходить в жидкое расплавленное состояние [1 – 3]. Огромное достоинство термопластов — возможность их вторичной переработки (рециклинга), что особенно важно в случае таких полимеров, как, например, полиэтилен (ПЭ) или полипропилен (ПП).

Среди широчайшего круга применяемых наполнителей особый интерес представляют наполнители природного происхождения [4, 5]. Введение их в полимерную матрицу позволяет, во-первых, снизить стоимость материала за счет использования дешевого сырья, во-вторых, частично решить проблему биоразложения изделий и, в-третьих, создать материал с новыми свойствами.

Физико-механические и физико-химические свойства композиционного материала определяются характеристиками полимерной матрицы и наполнителей. Влияют также поверхность раздела фаз, а следовательно, степень дисперсности наполнителя [6].

Цель работы — исследование влияния дисперсности природного наполнителя на физико-механические и реологические свойства полимерной композиции.

Исследовали образец вторичного ПП (ВПП), соответствующий первичному ПП марки FF/3350, — дробленый разноцветный материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением. В качестве наполнителя для композиций использовали рисовую шелуху дисперсностью 0,05, 0,2, 0,5 и 1 мм.

Перед смешиванием наполнитель высушивали в термошкафу при 100 °С в течение 5 ч. Количество вводимого наполнителя варьировали от 2 до 50 масс. ч. (от 2 до 50 г наполнителя на 100 г ВПП).

Моделирование процесса переработки полимерных материалов осуществляли в расплаве с помощью пластографа PlastographEC (ФРГ) (длительность — 15 мин, нагрузка — 200 Н, температура — 180 °С, количество загружаемого полимерного композита — 25 г). Деформационно-прочностные свойства определяли на прессованных на автоматическом гидравлическом прессе AutoMH-NE (США) (температура — 210 °С, выдержка под давлением — 7000 кгс, длительность — 3 мин) образцах толщиной 1 мм. Физико-механические свойства при разрыве — на разрывной машине ShimadzuAGS-X (Япония) (температура — 20 °С, скорость движения подвижного захвата — 1 мм/мин) [7, 8]. Показатель текучести расплава (ПТР) — на измерителе ПТР (температура — 190 °С, масса груза — 2,16 кг). Деление композиции на отрезки проводили каждые 30 с, полученные образцы взвешивали и рассчитывали среднюю массу. Для реологических измерений использовали модульный динамический реометр Haake MarsIII (температура — 220 °С, режим осцилляции, диапазон частот осцилляции — 0,01 – 100 Гц). Погрешность измерений при доверительной вероятности 0,95 (количество повторных опытов — пять) не превышала 5 %.

На рис. 1 представлена типичная пластограмма — зависимость крутящего момента от времени смешивания компонентов в камере пластографа в ходе приготовления композиции на основе ВПП и рисовой шелухи.

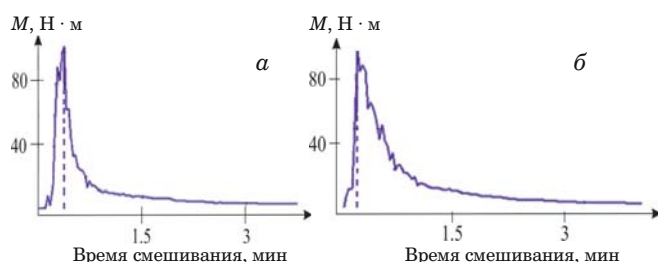


Рис. 1. Зависимость крутящего момента M образца ВПП, содержащего 10 масс. ч. рисовой шелухи с размером частиц 0,05 (а) и 1 мм (б), от времени смешивания композиции в камере пластографа

Видно, что по мере заполнения камеры крутящий момент возрастает, достигая максимального значения по окончании загрузки после опускания верхнего затвора камеры (пунктирная линия). В дальнейшем происходит его уменьшение, и через 3 – 5 мин он достигает своего минимального равновесного значения.

На рис. 2 приведена зависимость максимального ($M_{\text{макс}}$) и минимального ($M_{\text{мин}}$) крутящего момента от содержания наполнителя. Видно, что чем меньше размер частиц (чем больше дисперсность системы), тем больше значения $M_{\text{макс}}$ и $M_{\text{мин}}$.

Далее определяли значения ПТР. Установили, что введение наполнителя в материал уменьшает показатель текучести. Результаты представлены на рис. 3.

Уменьшение ПТР с ростом содержания наполнителя фактически свидетельствует об увеличении вязкости композиции (η). Об этом говорят и данные абсолютной реометрии (рис. 4). Видно, что чем больше содержание наполнителя, тем больше значение η . При этом рост η происходит тем быстрее, чем меньше размер наполнителя.

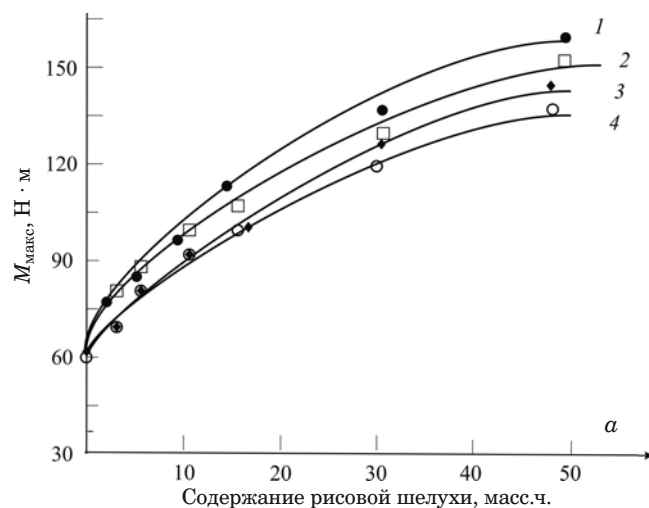


Рис. 2. Зависимость максимального $M_{\text{макс}}$ (а) и минимального $M_{\text{мин}}$ (б) крутящего момента для образца ВПП от содержания рисовой шелухи с дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

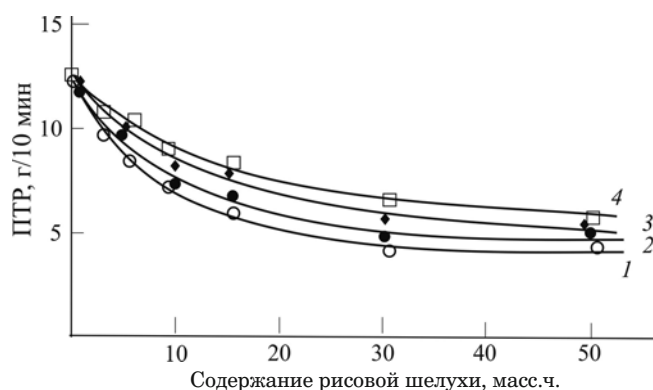
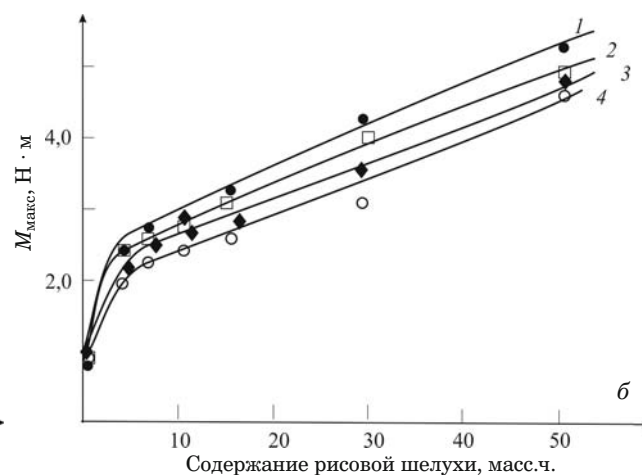


Рис. 3. Зависимость ПТР для композиций образцов ВПП от содержания рисовой шелухи дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

Первоочередная причина существенного возрастания вязкости — адсорбция макромолекул полимера на поверхности частиц наполнителя. В результате у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера «с пониженной подвижностью» [6]. Наличие «заторможенных» макромолекул и приводит к повышению вязкости полимера в полимерной композиции.

Физико-механические исследования композиций с рисовой шелухой различной дисперсности (рис. 5) показали, что композиты, содержащие более высокодисперсный наполнитель, имеют улучшенные показатели. Очевидно, что увеличение дисперсности наполнителя приводит к росту суммарной поверхности раздела, что сопровождается увеличением работы адгезии на единицу объема композита, вследствие чего прочность полимеров возрастает. Различия в деформационно-прочностных показателях материалов фиксировали только в области небольших (до



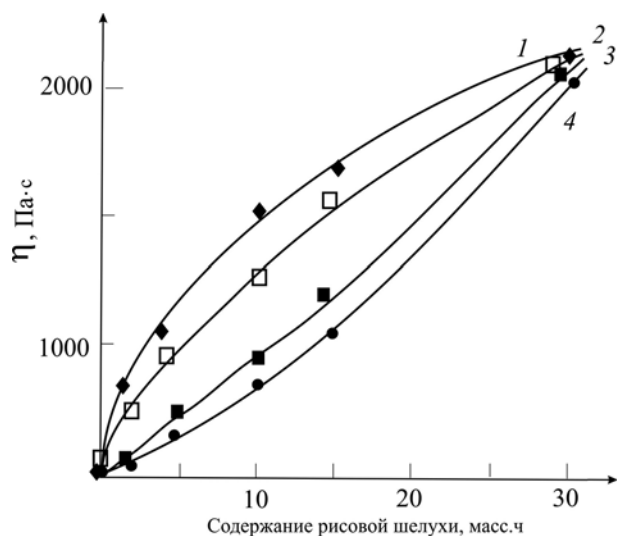


Рис. 4. Зависимость вязкости композиции η от содержания рисовой шелухи дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

15 масс. ч.) содержания наполнителя. Оно составляло не более 15 %.

Поскольку влияние наполнителя на физико-механические свойства полимеров обычно связывают с изменением степени кристалличности, подвижности макромолекул, размеров надмолекулярных образований и характером возникновения и развития дефектов, можно предположить, что колебание дисперсности наполнителя в диапазоне 0,05 – 1 мм не приводит к значительному изменению этих показателей [9].

Улучшение механических свойств ВПП при наполнении рисовой шелухой (содержание наполнителя порядка 10 масс. ч.) (см. рис. 5) очевидно, связано с тем, что наполнитель, концентрируясь в аморфных областях, упрочняет их. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что введение небольших количеств наполнителя приводит к увеличению плотности материала (рис. 6). Дальнейший рост содержания наполнителя (выше 10 масс. ч.) ведет к снижению физико-механических характеристик (см. рис. 5, 6).

Только при небольшом содержании наполнителя его частицы, вероятно, легко разделяются прослойками полимера и равномерно распределяются, что повышает плотность самой полимерной матрицы. С ростом степени наполнения равномерное распределение наполнителя в матрице все более затруднено. В результате вокруг его частиц возникает дефектная структура с рыхлой упаковкой, что ведет к снижению плотности.

Таким образом, введение природного наполнителя (рисовой шелухи) в композицию на основе ВПП увеличивает крутящий момент, уменьшает ПТР и повышает вязкость, очевидно, вследствие адсорбции полимера на поверхности

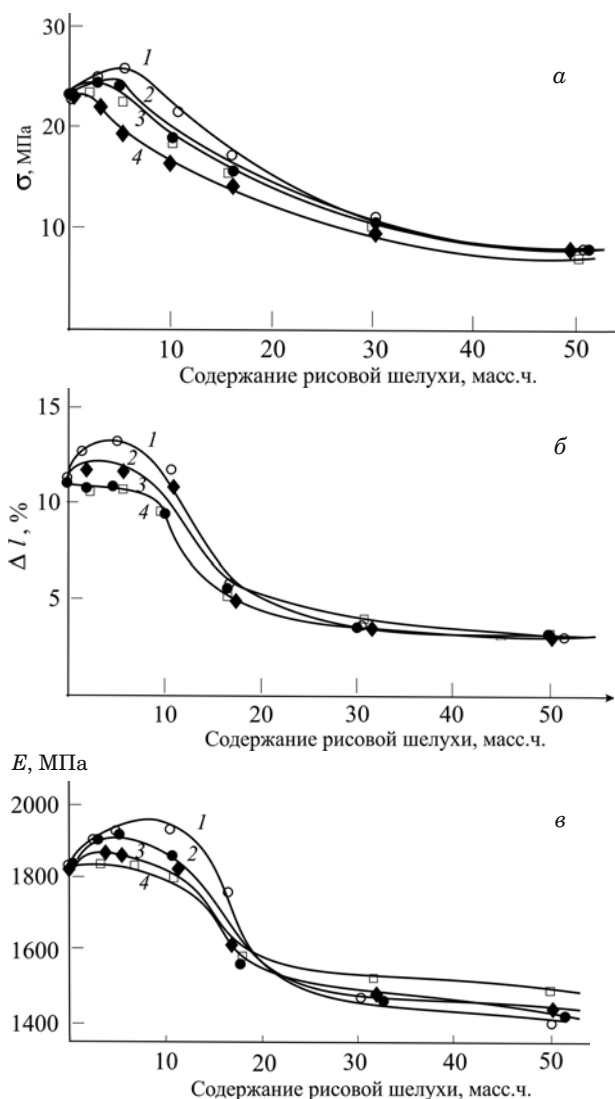


Рис. 5. Зависимость разрывных напряжения σ (а), удлинения Δl (б) и модуля упругости E (в) для композиций ВПП от содержания рисовой шелухи с дисперсностью 0,05 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) и 1 мм (4)

наполнителя. В итоге небольшое (до 10 масс. ч.) количество рисовой шелухи приводит к улучшению деформационно-прочностных показателей

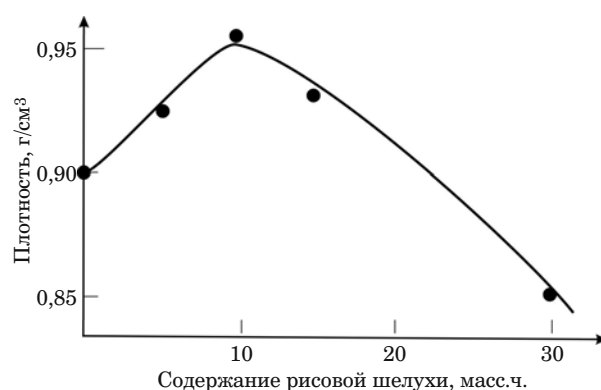


Рис. 6. Зависимость плотности композиций ВПП от содержания рисовой шелухи (дисперсность — 0,05 мм)

материала (модуля упругости, разрывных напряжений и удлинения). При этом чем выше дисперсность наполнителя, тем сильнее меняются отмеченные показатели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айзинсон И. Л., Восторгов Б. Е., Каменцев М. Л. и др. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов. — М.: Химия, 1988. — 48 с.
2. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. — М.: Химия, 1980.
3. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопьян Н. С. Принципы создания композиционных материалов. — М.: Химия, 1990.
4. Шкуро А. Е., Глухих В. В., Кривоногов П. С., Стоянов О. В. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) / Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 21. С. 160 – 163.
5. Кац Г. С., Милевски Д. В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. — М.: Химия, 1981.
6. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М.: Химия, 1977. — 304 с.
7. ГОСТ 11262–80 (СТ СЭВ 1199–78). Пластмассы. Метод испытания на растяжение. — М.: Изд-во стандартов, 1980. — 9 с.
8. Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., et al. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites / J. Appl. Polymer Sci. 2008. Vol. 110. N 2. P. 1085 – 1092.
9. Теряева Т. Н., Касьянова О. В. Влияние дисперсного наполнителя на структуру полипропилена / Вестник Кузбасского

государственного технического университета. 2006. № 1. С. 116 – 120.

REFERENCES

1. Ayzinson I. L., Vostorgov B. E., Kamentsev M. L., et al. Main directions of development of composite thermoplastic materials. — Moscow: Khimiya, 1988. — 48 p. [in Russian].
2. Richardson M. Industrial polymeric composite materials. — Moscow: Khimiya, 1980 [Russian translation].
3. Berlin A. A., Wolfson S. A., Oshmyan V. G., Enikolopyan N. S. Principles of creation of composite materials. — Moscow: Khimiya, 1990 [in Russian].
4. Shkuro A. E., Gluhikh V. V., Krivonogov P. S., Stoyanov O. V. Fillers of agrarian origin for wood and polymeric composites (review) / Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ. 2014. N 21. P. 160 – 163 [in Russian].
5. Katz G. S., Milevski D. V. Fillers for polymeric composite materials. — Moscow: Khimiya, 1981 [in Russian].
6. Lipatov Yu. S. Physical chemistry of the filled polymers. — Moscow: Khimiya, 1977. — 304 p. [in Russian].
7. GOST 11262–80 (ST Comecon of 1199–78). Plastic. A testing method on stretching. — Moscow: Izd. standartov, 1980. — 9 p. [in Russian].
8. Migneault S., Koubaa A., Erchiqui F., et al. Effect of fiber length on processing and properties of extruded wood-fiber/HDPE composites / J. Appl. Polymer Sci. 2008. Vol. 110. N 2. P. 1085 – 1092.
9. Teryaeva T. N., Kasyanova O. V. Influence of disperse filler on structure polypropylene / Vestn. Kuzbass. Gos. Tekhn. Univ. 2006. N 1. P. 116 – 120 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-51-54

ОЦЕНКА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ СОРБЕНТОВ ПРИ СОРБЦИИ ЭКОТОКСИКАНТОВ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ*

© Владимир Ильич Вигдорович^{1,2}, Людмила Евгеньевна Цыганкова³,
Ольга Владимировна Алехина³, Марина Николаевна Урядникова³

¹ Всероссийский НИИ использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия;
e-mail: vits21@mail.ru

² Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Россия.

³ Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия.

Статья поступила 14 ноября 2017 г.

Предложен способ оценки селективности активных центров сорбентов при сорбции сорбатов из многокомпонентных растворов. Метод основан на сопоставлении величин удельной емкости сорбента по каждому из сорбатов при извлечении их из одно- (один загрязнитель) и полиполлютантных (несколько загрязнителей одновременно) растворов. Исследуемые стационарные и проточные растворы включали близкие и, напротив, существенно различные исходные концентрации экополлютантов. На первом этапе стационарные растворы содержали по единственному поллютанту (затем все три одновременно) с заданной одинаковой (близкой) исходной концентрацией. При этом массу сорбента в них строго фиксировали. К заданному моменту времени оценивали емкость сорбента по каждому сорбату. Если емкость не зависит от присутствия других загрязнителей, то имеет место избирательность активных центров сорбента. Если она снижается при введении других поллютантов, селективность отсутствует. На втором этапе исследовали проточные растворы, на третьем проводили аналогичные эксперименты при концентрации одного из сорбатов многократно (10 – 100 раз) ниже других. Приведены результаты исследования сорбции на глауконите катионов металлов (группа железа) при практически одинаковых их исходных концентрациях и Ni (II) из сред с повышенным содержанием катионов жесткости (Ca (II) и Mg (II)).

Ключевые слова: сорбент; сорбат; активный центр; селективность; оценка; способ; примеры применения.

ESTIMATION OF THE SELECTIVITY OF THE ACTIVE CENTERS OF SORBENTS DURING SORPTION OF ECOTOXICANTS FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS

© Vladimir I. Vigdorovich^{1,2}, Liudmila E. Tsygankova³,
Olga V. Alekhina³, Marina N. Uryadnikova³

¹ All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russia;
e-mail: vits21@mail.ru

² Tambov State Technical University, Tambov, Russia.

³ Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia.

Submitted November 14, 2017.

A method for assessing the selectivity of active centers upon sorption of sorbates from multicomponent solutions containing three or more pollutants is proposed. The method is based on comparison of the values of specific sorbent capacity for each of the sorbates when they are extracted from single-pollutant (one pollutant) and multipollutant (all contaminants simultaneously) solutions. Both stationary and flowing solutions to be studied contained close and significantly different initial concentrations of eco-pollutants. At the first stage, stationary solutions contained a single pollutant (then all three at the same time) at a given equal (close) initial concentration, the sorbent mass in them being fixed strictly. At a given moment of time τ_i , the capacity of the sorbent Q_i for each sorbate is estimated. Then the same experiment is carried out with the solutions containing all three pollutants simultaneously. If Q_i ($\tau_i = \text{const}$) does not depend on the presence of other pollutants, then the selectivity of the active centers of the sorbent takes place. If it decreases with the introduction of other pollutants, the selectivity is

* Исследование выполнено при финансировании РНФ (проект № 18-16-00006).

absent. At the second stage, the same experiment is carried out in the flow solutions, and at the third stage at the concentration of one the sorbate (10 – 100 times) lower than that of others (flow media). In all cases, the value Q_i of each i -th sorbate is also estimated and the same theoretical analysis is carried out. Results of sorption of metal cations (Me (II)) (iron group) on glauconite at practically identical their initial concentrations and Ni (II) from media with high (more than 100-fold) content of hardness cations (Ca (II) and Mg (II)) are presented as an example. The high selectivity of the active sorbent centers is shown.

Keywords: sorbent; sorbate; active center; selectivity; evaluation; method; examples of application.

В настоящее время сорбционная очистка технологических и сточных вод значительно уступает реагентной, что обусловлено рядом причин, одна из которых — отсутствие данных по селективности действия активных центров (АЦ) сорбентов.

Степень селективности АЦ сорбентов бывает высокой, т.е. они сорбируют частицы поллютанта строго определенной природы (П1) при наличии в системе частиц и иного типа (П2, П3). Причем это наблюдается и когда исходные концентрации сорбатов (C_i) близки, и когда содержание первого много меньше остальных ($C_{П2} \gg C_{П1}$, $C_{П3} \gg C_{П1}$). В этом случае возможна последовательная сорбционная очистка вод без использования промежуточных емкостей для сбора образующихся стоков и очередность подачи сточных вод на очистку определяется только порядком их накопления во времени.

Если же степень селективности АЦ низка, то подобный подход исключен, поскольку сорбционная емкость сорбента будет насыщаться сорбатом первого потока и последующая очистка от других загрязнителей становится практически невозможна. Тогда в технологическую цепочку необходимо включать промежуточные емкости больших объемов для предварительного сбора стоков с последующим направлением их на сорбционную очистку, так как в этом случае целесообразна очистка одновременно от всех экполлютантов с учетом интегральной термодинамической или динамической емкости сорбентов [1, 6].

Цель работы — разработка метода оценки селективности АЦ сорбентов при сорбции загрязнителей из многокомпонентных растворов.

Пусть сток содержит три загрязнителя заданной концентрации различной природы, которые эффективно сорбируются соответствующим сорбентом. Обозначим присутствующие в растворе экполлютанты П1, П2 и П3.

Предлагаемый способ состоит из трех этапов, позволяющих в совокупности оценить избирательность АЦ любого сорбента независимо от его природы при сорбции изучаемых сорбатов из стационарных (несменяемых) и проточных растворов с близкими или существенно различными их исходными концентрациями.

На первом этапе (сорбция из стационарных растворов, содержащих по единственному пол-

лютанту П1, П2 или П3 в одинаковой исходной концентрации) в определенный объем раствора (обычно 0,1 дм³) вводим фиксированную массу сорбента (обычно 1 или 10 г, в зависимости от исходной концентрации загрязнителя). Раствор механически перемешиваем, например, с помощью магнитной мешалки. Отбираемые через определенные промежутки времени пробы анализируем. При этом достижение равновесного состояния не обязательно. Емкость сорбента (Q_i), характеризующую количество моль поллютанта, сорбированного единицей массы (1 г) сорбента, оцениваем, определяя посредством химического или физико-химического анализа сорбированное удельное количество экполлютанта. Отметим, что глубину сорбционной очистки всегда контролируют аналитически.

Аналогичный алгоритм используем в случае раствора, содержащего все три экполлютанта в тех же исходных концентрациях (в этом случае оцениваем Q'_i). Если $Q_i = Q'_i$ (в пределах ошибки эксперимента), то АЦ сорбента избирательны к рассматриваемым загрязнителям. При $Q_i > Q'_i$ избирательность АЦ отсутствует.

На втором этапе (проточный раствор, исходная концентрация сорбатов прежняя) используем сорбционную колонку или небольшой лабораторный адсорбер с фиксированными высотой слоя сорбента (h) и линейной скоростью потока (u). Необходимо учитывать, что время отбора проб на анализ зависит от исходной концентрации поллютантов, требуемой глубины очистки и др. Полученные величины Q_i и Q'_i сопоставляем аналогичным образом.

На третьем этапе (проточные растворы с существенно различным соотношением исходных концентраций экотоксикантов: $C_{П1}/C_{П2}$ и $C_{П3}/C_{П2}$ составляют 10 и 100 соответственно) при многократном превышении исходными концентрациями П1 и П3 соответствующей величины $C_{П2}$ определяем глубину сорбции и динамическую емкость сорбента по компонентам.

Применяя предлагаемый подход, исследовали сорбцию катионов 95 %-м концентратом глауконита. Сорбент (ТУ 2164-002-03039858-08) предварительно в течение 20 мин обрабатывали 0,1 М раствором NaOH (соотношение (глауконит/раствор по массе) составляло 1:20), затем от-

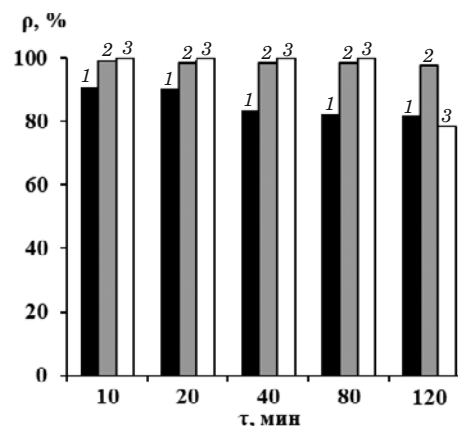
мывали от щелочи дистиллированной водой. Процедуру повторяли в 1 М НСl. Далее в течение часа сорбент переводили в Na-форму в 3 М NaCl и отмывали от ионов хлора. Использовали воду с отрицательной реакцией на Ca^{2+} и Mg^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} .

Сорбция катионов первой серии (Fe (II), Co (II), Ni (II)) проходила из стационарных сульфатных (исходная концентрация катионов — 0,1 ммоль/дм³, объем раствора — 100 мл, масса сорбента — 1 г) и проточных (высота слоя сорбента — 0,5 см) растворов. Сорбция катионов второй серии [Ca (II), Mg (II), Ni (II)], которые вводили в виде хлоридных растворов состава: 0,125 ммоль/дм³ Ca (II) + 0,125 ммоль/дм³ Mg (II), 0,125 ммоль/дм³ Ca (II) + 0,125 ммоль/дм³ Mg (II) + 0,0017 ммоль/дм³ Ni (II) (концентрация Ni (II) соответствовала ПДК для вод хозяйственно-бытового назначения) — из проточных. При сорбции из проточных растворов использовали адсорбер (линейные скорости потока (ламинарное движение) — 0,3 и 0,5 м/ч).

Концентрацию катионов Fe (II), Co (II) и Ni (II) на всех стадиях процесса определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра «Спектроскан – МАКС-GV» (точность по определяемым продуктам не ниже 0,01 % от их абсолютного количества в растворе), содержание Ca (II) и Mg (II) (совместно и раздельно) — комплексометрическим титрованием.

Глубину извлечения катионов (при комнатной температуре) оценивали с использованием коэффициента сорбции, представляющего собой отношение разности концентраций катионов в исходном растворе и в среде в данный момент времени и (или) по завершении эксперимента к их начальной величине. Результаты представлены в таблице.

Видно, что величины емкости Q (стационарные растворы) близки (расхождение не превышает $\pm 9\%$), что подтверждает селективность АЦ. Наблюдаемые различия для Ni (II) и Co (II) (в случае их сорбции из однокомпонентных ста-



Степень извлечения катионов Ca (II) (1), Mg (II) (2) и Ni (II) (3) 95 %-м концентратом глауконита из хлоридного раствора (высота слоя сорбента — 1,5 см, линейная скорость потока — 0,3 м/ч)

ционарных растворов равновесие достигается за 20 мин) обусловлены, видимо, тем, что в процессе адсорбции меняется структура поверхностного слоя сорбента, ответственная за равновесные концентрации.

При линейной скорости потока 0,5 м/ч емкость сорбента в 1,5 – 1,6 раза выше, чем при 0,3. Увеличение скорости сокращает время контакта сорбата с сорбентом, но повышает массу сорбата, поступающего к АЦ сорбента в единицу времени. При этом первый фактор снижает величину Q , второй ее повышает. Видимо, в данном случае кинетику сорбции определяет количество подвешенного сорбата, а диффузионные закономерности не играют существенной роли. Поэтому продолжительность контакта не сказывается на емкости сорбента.

На рисунке представлены данные по степени извлечения катионов жесткости (Ca (II), Mg (II)) из проточных хлоридных растворов. Видно, что присутствие 0,0017 ммоль Ni (II) не влияет на глубину их извлечения. При этом в течение 80 мин наблюдается полная (в пределах чувствительности анализа) сорбция катионов Ni (II), и лишь к концу второго часа она несколько сни-

Значения емкости сорбента Q , моль/г [в случае проточных растворов линейные скорости — 0,5 (числитель) и 0,3 м/ч (знаменатель)]

Интервал времени от начала сорбции, мин	Раствор									
	Стационарный						Проточный			
	Однокомпонентный			Трехкомпонентный			Однокомпонентный			Трехкомпонентный
	Fe (II)	Ni (II)	Co (II)	Fe (II)	Ni (II)	Co (II)	Fe (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)
10	8,8	9,5	9,8	8,9	8,4	8,2	—	—	—	—
20	9,3	9,8	9,8	9,8	9,7	9,7	2,7/1,7	2,5/1,6	2,6/1,6	2,2/1,6
40	9,1	10,0	9,7	9,4	9,0	8,9	2,6/1,5	2,1/1,4	1,6/1,3	2,3/1,4
60	8,4	9,9	10,0	9,1	8,5	8,3	2,6/1,6	2,4/1,4	2,2/1,7	2,7/1,5

жается. Таким образом, Ni (II) эффективно сорбируется глауконитом даже при концентрации почти в 150 раз меньше, чем содержание в растворе катионов Ca (II) и Mg (II).

Полученные результаты показывают, что АЦ глауконита избирательно сорбируют катионы различной природы в области изученных концентраций их в жидкой фазе. Сорбционную очистку на глауконите в целом ряде случаев можно с равным успехом вести как из многокомпонентных сред, так и последовательно из однокомпонентных растворов сорбатов той же природы. Так, стоки процессов железнения, никелирования и кобальтирования металлических поверхностей в последнее время стали очищать посредством сорбции на глауконите, предварительно аккумулируя их в накопительных емкостях или направляя в адсорберы последовательно по мере необходимости. При этом емкость сорбента по катионам металлов группы железа пропорционально возрастает с ростом линейной скорости потока в интервале 0,3 – 0,5 м/ч. Вместе с тем АЦ, сорбирующие катионы Ca (II) и Mg (II), не поглощают ионы Ni (II), что позволяет существенно упростить технологический процесс сорбционной очистки за счет уменьшения числа резервных емкостей и перекачивающих устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жижаев А. М., Меркулова Е. Н. Взаимодействие меди (II) и цинка (II) при совместном осаждении из сульфатных растворов на природных карбонатах кальция / Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 388 – 396.
2. Беленова С. В., Вигдорович В. И., Шель Н. В., Цыганкова Л. Е. Сорбционная способность природных сорбентов / Вестник тамбовского университета. 2015. Т. 20. № 2. С. 388 – 396.
3. Egirany D. E., Baker A. R., Andrews J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I Reactivity and removal kinetics / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 291. N 2. P. 319 – 325.
4. Белова Т. П. Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов / Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 630 – 635.
5. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Филиппова О. Б., Шель Н. В., Есина М. Н., Фролов А. И. Глауконит как экологически безопасный сорбент для умягчения питьевой и питательной котельной воды / Химическая технология. 2016. Т. 17. № 3. С. 129 – 137.
6. Венецианов Е. В., Рубинштейн Р. Н. Динамика сорбции из жидких сред. — М.: Наука, 1983. — 240 с.
1. Zhizhaev A. M., Merkulova E. N. The interaction of copper (II) and zinc (II) with co-precipitation from sulfate solutions on natural calcium carbonates / Zh. Prikl. Khim. 2014. Vol. 87. N 1. P. 388 – 396 [in Russian].
2. Belenova S. V., Vigdorovich V. I., Shel' N. V., Tsygankova L. E. Sorption ability of natural sorbents / Vestn. Tambov. Univ. 2015. Vol. 20. N 2. P. 388 – 396 [in Russian].
3. Egirany D. E., Baker A. R., Andrews J. E. Copper and zinc removal from aqueous solution by mixed mineral systems: I Reactivity and removal kinetics / J. Coll. Interface Sci. 2005. Vol. 291. N 2. P. 319 – 325.
4. Belova T. P. Adsorption of manganese and lead by natural zeolite from aqueous solutions / Sorbts. Khromatogr. Prots. 2015. Vol. 15. N 5. P. 630 – 635 [in Russian].
5. Vigdorovich V. I., Tsygankova L. E., Filippova O. B., Shel' N. V., Esina M. N., Frolov A. I. Glauconite as an environmentally friendly sorbent for softening the drinking and nutritive water boiler / Khim. Tekhnol. 2016. Vol. 17. N 3. P. 129 – 137 [in Russian].
6. Venetsianov E. V., Rubinshtein R. N. Dynamics of sorption from liquid media. — Moscow: Nauka, 1983. — 240 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-55-63

**ОЦЕНКА СТАТИЧЕСКОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ ТОНКОСТЕННЫХ
СОСУДОВ, РАБОТАЮЩИХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**© **Евгений Валериевич Анискович^{1,2}, Анатолий Михайлович Лепихин¹,
Владимир Викторович Москвичев^{1,2}**¹ Красноярский филиал Института вычислительных технологий СО РАН — Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука», г. Красноярск, Россия; e-mail: krasn@ict.nsc.ru² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия; e-mail: info@sfu-kras.ru*Статья поступила 24 мая 2017 г.*

Проведен анализ критериев разрушения и предельных состояний для тонкостенных сосудов, работающих под давлением, с учетом влияния пластических деформаций. Описаны основные проблемы эксплуатации тонкостенных сосудов, работающих под внутренним избыточным давлением, связанные с технологической дефектностью и исчерпанием нормативного ресурса. Представлены характерные технологические и эксплуатационные дефекты в сварных швах сосудов и статистические данные по их количеству и типам. Дефекты сварки составили 62 % от общего числа дефектов, остальные типы дефектов — значительно меньше процентов. Построены гистограммы размеров дефектов сварки и определены законы распределения: длина подрезов описывалась логнормальным законом распределения, глубина — нормальным законом распределения. Обозначены предельные состояния и критерии разрушения сосудов при наличии дефектов и трещин в условиях упругопластического деформирования материала. Показаны преимущества использования обобщенных уравнений вида « J -кривые» при расчете на трещиностойкость. Приведена формула для расчета « J -кривых», связывающая безразмерный J -интеграл с безразмерной нагрузкой. Проведен анализ напряженно-деформированного состояния тонкостенного сосуда с поверхностной полуэллиптической и внутренней эллиптической трещинами в объемной постановке. Исследованы особенности полей напряжений и деформаций в локальной области зоны трещины при упругопластическом деформировании. Выполнены расчеты и представлены результаты оценки энергетического критерия механики разрушения — J -интеграла для модели сосуда с поверхностной полуэллиптической и внутренней эллиптической трещинами при упругопластическом деформировании. Результаты представлены в виде графиков зависимости безразмерного J -интеграла от геометрических размеров сосуда и трещины. Получены уравнения « J -кривых» и определена предельная нагрузка для тонкостенных сосудов, зависящая от геометрических размеров, параметров нагружения, прочностных свойств материала, характеристик трещиностойкости и деформирования. По « J -кривым» и кривой деформирования получена формула для определения зависимости предельной нагрузки от размера трещины, параметров нагружения и характеристик материала. С использованием этой формулы построены зависимости предельного давления сосуда при упругопластических деформациях от отношения длины трещины a к толщине стенки сосуда S (a/S) для поверхностных и внутренних трещин при различных отношениях R/S (R — радиус оболочки) и J_c , позволяющих оценить уровни предельного давления для безопасной эксплуатации тонкостенных сосудов.

Ключевые слова: тонкостенные сосуды давления; эксплуатационная дефектность; поверхностная и внутренняя трещины; механика разрушения; трещиностойкость; J -интеграл; упругопластическое деформирование материала; предельное давление.

**EVALUATION OF THE STATIC CRACKING RESISTANCE
OF THIN-WALLED PRESSURE VESSELS**© **Evgeniy V. Aniskovich^{1,2}, Anatoliy M. Lepihin¹, Vladimir V. Moskvichev^{1,2}**¹ Krasnoyarsk Branch of the Institute of Computational Technologies of SB RAS — SDTB “Nauka” ICT SB RAS, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: krasn@ict.nsc.ru² Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia; e-mail: info@sfu-kras.ru

Submitted May 24, 2017.

The analysis of failure criteria and limit states for thin-wall pressure vessels is carried out, taking into account the influence of plastic deformations. The introduction describes the main problems of operation of thin-walled vessels operating under internal excess pressure, associated with technological defectiveness and reduction of the residual life. Typical technological and operational defects in welded joints of vessels and statistical data on their number and types are presented, their grouping and statistical processing are carried out. The share of welding defects was 62 % of the total number of defects, the remaining types of defects are much smaller. The histograms of the dimensions of welding defects were constructed and the distribution laws were determined: the length of the cuts was described by the lognormal distribution law, the depth by the normal distribution law. Further, the limiting states and criteria for the destruction of vessels in the presence of defects and cracks in the conditions of elastoplastic deformation of the material are indicated. The advantages of using generalized equations of the form “ J -curves” when calculating for fracture toughness are shown. A formula is given for the calculation of “ J -curves” connecting a dimensionless J -integral with a dimensionless load. An analysis is made of the stress-strain state of a thin-walled vessel with a external half-elliptical and internal elliptical cracks, in a volumetric setting. The peculiarities of the stress and strain fields in the local region of the crack zone under elastoplastic deformation were investigated. The accountings are performed and the results of evaluation of the fracture mechanics energy criterion — J -integral for vessel model with the external half-elliptical and internal elliptical cracks in elastic-plastic deformation — are presented. The results are presented as graphs of the dimensionless J -integral dependency on the geometrical sizes of the vessel and crack. The equations of “ J -curve” were obtained and the ultimate load for thin-wall pressure vessels were determined. That ultimate load depends on the geometrical dimensions, loading parameters, structural behaviors of material, the characteristics of crack strength and deformation. On the “ J -curves” and the deformation curve, a formula is obtained for determining the dependence of the ultimate load on the crack size, loading parameters and material characteristics. Using this formula, we plotted the dependences of the vessel’s limiting pressure for elastoplastic deformations on the ratio a/S for surface and internal cracks for different ratios R/S and J_c , which allow estimating the levels of limiting pressure for the safe operation of thin-walled vessels.

Keywords: thin-wall pressure vessels; operational defectiveness; external and internal cracks; fracture mechanics; crack strength; J -integral; elastic-plastic deformation of the material; pressure limit.

Тонкостенные сосуды, работающие под давлением (ТСВД), широко применяются в нефтехимической и машиностроительной отраслях, авиационной, холодильной и компрессорной технике, в различных типах технологического оборудования. К таким сосудам относятся воздухо- и масло-сборники, ресиверы, холодильные агрегаты, регуляторы давления, промежуточные сосуды, ректификационные колонны и т.д. [1 – 4]. На объектах, поднадзорных Ростехнадзору, используют ТСВД из сталей марок 10, 20, ВСт3, 09Г2С, 16ГС, 17ГС, 10Г2, 12Х18Н10Т (08Х18Н10Т). Толщины стенок сосудов варьируются от 5 до 20 мм, внутренние диаметры обечайки корпуса сосудов и аппаратов изменяются от 600 до 3600 мм, рабочие нагрузки (избыточное давление) составляют от 0,07 до 5 МПа, диапазон изменения рабочей температуры — ± 40 °С.

Основные проблемы ТСВД связаны с возникновением эксплуатационной дефектности и исчерпанием нормативного ресурса. Большинство ТСВД изготовлены в 1960 – 1970-х гг., отработали свой проектный ресурс и эксплуатируются на основании расчетных оценок остаточного ресурса дальнейшей безопасной эксплуатации. Основной причиной отказов и аварий является старение оборудования, приводящее к появлению критических размеров дефектов и повреждений [5 – 10]. На рис. 1 представлены характерные

технологические и эксплуатационные дефекты в сварных швах сосудов, а на рис. 2 — статистические данные по количеству разных типов дефектов в ТСВД [7, 8].

Различные типы дефектов можно сгруппировать следующим образом: дефекты сварки, дефекты основного металла, коррозионные дефекты и трещины. Дефекты сварки (см. рис. 2) составляют 62 % от общего числа дефектов, коррозионные дефекты — 13 %, вмятины — 11 %, задиры и расслоения — 6 %, смещения осей — 4 %. Гистограммы размеров дефектов сварки на примере характерного дефекта сварного шва — подреза представлены на рис. 3. Распределение длины подрезов описывается логнормальным законом распределения, а глубины подрезов — нормальным законом распределения (табл. 1).

Цель данной работы — оценка статической трещиностойкости ТСВД с наличием эксплуатационных дефектов и трещин при упругом и упругопластическом деформировании.

Предельные состояния и критерии разрушения

В основе проектирования и расчетов на прочность ТСВД лежат оценки общего НДС, которые к настоящему времени достаточно детально разработаны и обобщены в ряде работ [1 – 5] и доку-

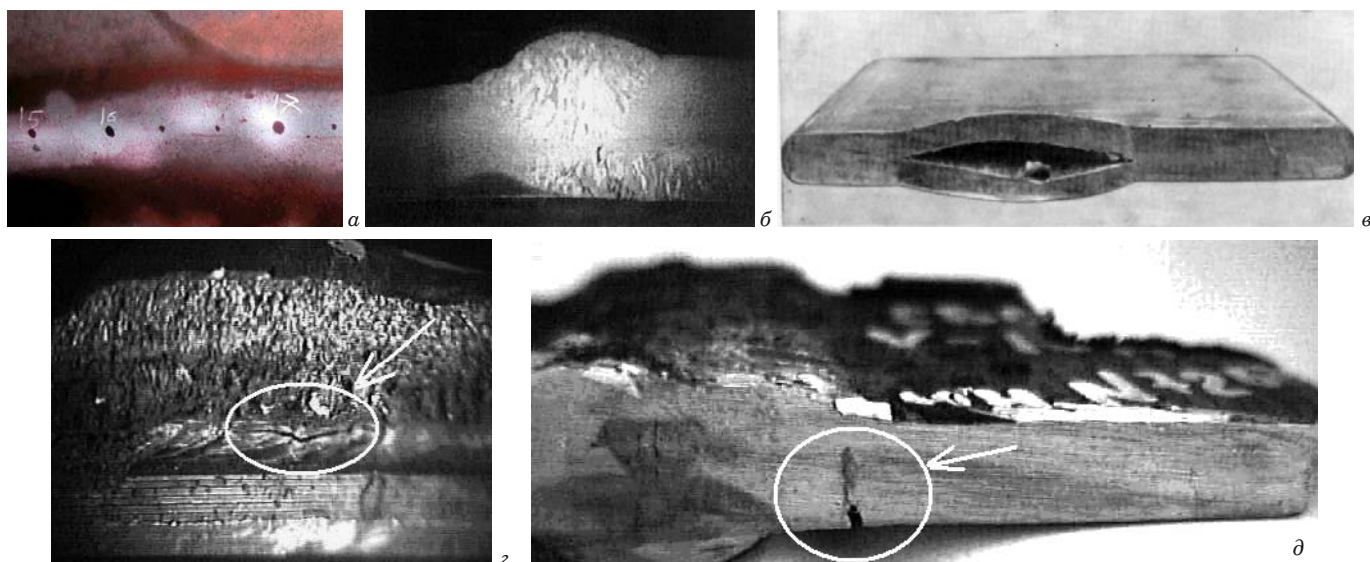


Рис. 1. Характерные технологические и эксплуатационные повреждения сварных швов и основного металла сосудов: *а* — цепочка пор; *б* — межкристаллитные трещины; *в* — расслоение основного металла; *г* — трещина в сварном шве; *д* — наружный трещиноподобный дефект (стрелками показано расположение дефекта)

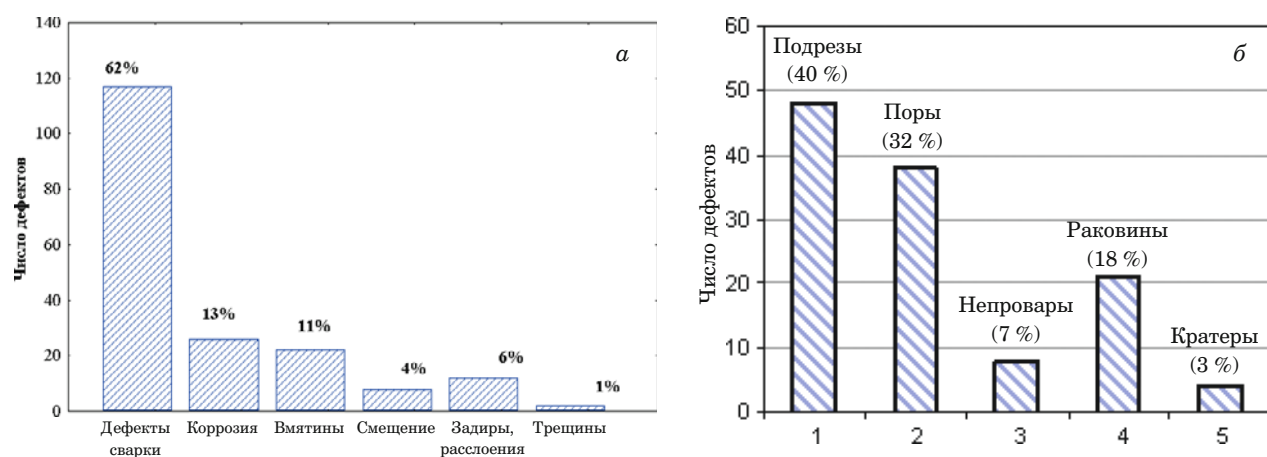


Рис. 2. Статистические данные по видам дефектов [7, 8]: *а* — общее распределение дефектов; *б* — распределение дефектов в сварных швах

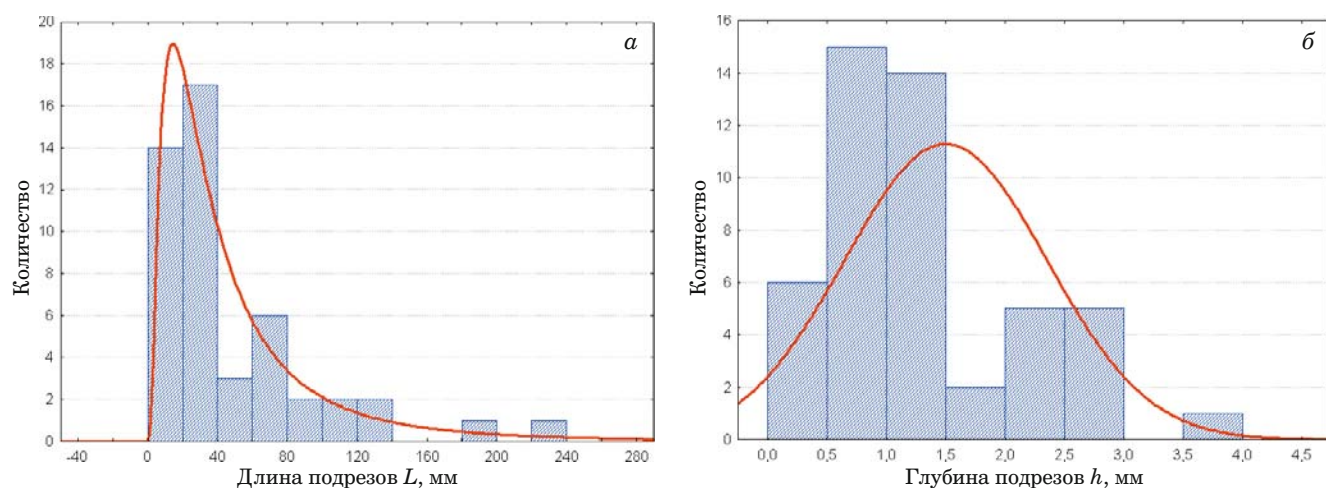


Рис. 3. Гистограммы распределения длин (*а*) и глубин (*б*) подрезов сварного шва

ментов [11, 12]. Классические подходы по расчетному обоснованию прочности сосудов давления представлены в [1 – 4 и др.], экспериментальные исследования — в [2, 13 – 16 и др.].

Анализ предельных состояний (ПС) сосудов проводится в рамках общих подходов к данной проблеме [17] с рассмотрением конструкции в целом и ее отдельных элементов. Формальное описание ПС основано на выделении базисных переменных, определяющих поведение конструкции под нагрузкой. Применительно к сосудам такими переменными являются: внутреннее давление (P), характеристики механических свойств конструкционных материалов (σ_b ; σ_T ; δ ; ψ), геометрические параметры (D , S), температура (T) и характеристики трещиностойкости (K_c , J_c). С позиции механики разрушения для тонкостенных сосудов можно выделить следующие виды предельных состояний [17].

1. Разрушение (хрупкое, квазихрупкое и вязкое):

по критерию максимальных напряжений —

$$\sigma_{\max} = \sigma_c; \quad (1)$$

по силовому критерию трещиностойкости в виде коэффициентов интенсивности напряжений (КИН) —

$$K_I = K_c; \quad (2)$$

по энергетическому критерию трещиностойкости в виде J -интеграла —

$$J_I = J_c, \quad (3)$$

где σ_c , K_c , J_c — критические значения напряжения при разрушении, КИН и J -интеграла

2. Появление макротрещин:

$$\sigma_a > \sigma_{-1}, \quad (4)$$

где σ_a — амплитудные напряжения; σ_{-1} — допускаемый предел выносливости.

3. Потеря устойчивости:

$$f_{\max} > [f], \quad (5)$$

где $[f]$, $f_{\max}$ — допустимые и максимальные перемещения элементов сосудов.

Наиболее опасными являются предельные состояния в виде хрупкого, квазихрупкого и вязкого разрушений, основным источником которых являются трещиноподобные дефекты и трещины.

Следует отметить, что вопросы обоснования критериев разрушения и оценки предельных состояний проработаны в основном применительно к оборудованию из высокопрочных сталей и сплавов [9, 11, 12]. Для широко распространенных тонкостенных сосудов из малоуглеродистых и низколегированных сталей четких и однозначных рекомендаций недостаточно. Опасность дефектов оценивают либо без достаточных обоснований критериев и моделей предельного состояния ТСВД, либо без учета пластического деформирования, либо не проводят вовсе, полагаясь на заложенные в проектах коэффициенты запаса.

Поскольку большинство ТСВД изготовлены из пластичных малоуглеродистых сталей, в локальной зоне дефектов (или трещин) возникают достаточно развитые пластические деформации, сопоставимые по размеру с дефектом. Это предопределяет необходимость проведения детальных исследований влияния дефектности в условиях упругопластического деформирования материала. Наиболее информативной характеристикой нелинейного напряженно-деформированного состояния тел с трещинами является энергетический критерий в форме J -интеграла и его критерийные характеристики J_I , J_c [13, 18 – 22]. Пластическое деформирование металла в окрестности дефекта (или трещины) приводит к необходимости перехода к критериям, рассматривающим разрушение как кинетический процесс, характеризующий развитие трещины. В связи с этим локальные критерии разрушения J_I , J_c дополняются концепциями R -кривой и J_R -кривой. Для широкого использования этих критериев в расчетах прочности и трещиностойкости сосудов из малоуглеродистых и низколегированных сталей необходимы исследования особенностей нелинейного напряженно-деформированного состояния в области возможных поверхностных и внутренних трещиноподобных дефектов, уста-

Таблица 1. Результаты статистического анализа размеров подрезов сварных швов (размер выборки — 48)

Тип выборки	Математическое ожидание	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Мин./макс. значения	χ^2	P , %	Плотность распределения
Длина подрезов L , мм	50,3	2000,8	50,0	3,50/240	3,7	15,4	$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\ln x - \mu)^2 \right]$ $\mu = \ln(x) = 3,9$; $\sigma = 50,0$
Глубина подрезов h , мм	1,5	0,7	0,9	0,4/4,0	15,9	1,3	$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]$ $\mu = \ln(x) = 0,4$; $\sigma = 0,9$

новление зависимостей нелинейных характеристик от размеров дефектов и параметров нагружения, методы оценки опасности этих дефектов.

Одна из наиболее сложных задач расчетного обеспечения прочности и безопасности тонкостенных сосудов давления заключается в построении обобщенных уравнений предельного состояния, связывающих характеристики НДС в области трещиноподобного дефекта, его размеры, характеристики механических свойств материала и параметры нагруженности. Наиболее известными обобщенными уравнениями подобного вида являются « J -кривые», связывающие безразмерный J -интеграл с безразмерной нагрузкой в виде [18, 20 – 22]:

$$\Phi_J(\bar{e}) = \frac{J_I E}{\pi \sigma_T^2 a}, \quad (6)$$

где J_I — максимальное значение J -интеграла; E — модуль упругости; σ_T — предел текучести; a — размер трещины; $\bar{e} = e/e_T$ — номинальная относительная деформация; e — максимальная деформация в локальной зоне дефекта; e_T — деформация, соответствующая пределу текучести материала.

Преимущество « J -кривых» заключается в возможности решения прямых (определение критических размеров дефектов) и обратных (определение предельных деформаций) задач механики разрушения. С учетом этого были выполнены расчеты « J -кривых» для ТСВД с поверхностны-

ми и внутренними трещиноподобными дефектами (эквивалентными трещинами).

Анализ НДС и характеристик трещиностойкости

В большинстве случаев при упругопластическом анализе оболочек с трещинами успешно применяются теория пластического течения с поверхностью текучести Мизеса [23] и деформационная теория пластичности [24]. Основной причиной выбора деформационной теории явилось то, что она наиболее оптимально подходит для расчета тонкостенных моделей методом конечных элементов (МКЭ). Кроме того, при использовании деформационной теории пластичности и простом нагружении имеет место независимость J -интеграла от контура интегрирования [22].

Анализ НДС тонкостенного сосуда с трещиноподобным дефектом проводили в соответствии с [13, 21, 25] и с учетом [2, 15, 16, 19, 20]. Исследовали особенности полей напряжений и деформаций в локальной области в зоне дефекта. Рассматривали два случая — элемент стенки с поверхностной и внутренней трещинами. Расчетную диаграмму деформирования ($\sigma - \epsilon$) для стали СтЗсп описывали степенным уравнением ($\bar{\sigma} = \bar{\epsilon}^n$) с показателем деформационного упрочнения $n = 0,075$ (предел текучести $\sigma_T = 245$ МПа; предел прочности $\sigma_B = 373$ МПа; модуль упругости $E = 2,06 \cdot 10^5$ МПа, коэффициент Пуассона $\eta = 0,3$, критический $J_c = 100$ кН/м). Расчетные

Таблица 2. Основные расчетные параметры

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Модуль упругости E , МПа	$2,06 \cdot 10^5$	Коэффициент Пуассона η	0,3
Предел текучести σ_T , МПа	245	Предел прочности σ_B , МПа	373
Коэффициент относительного сужения ψ_f	0,5	Коэффициент упрочнения n	0,075
Глубина трещины a , мм	0,5	Длина трещины $2c$, мм ($c = 3a/2$)	1,5
	1		3
	2		6
	3		9
	4		12
	5		15
	6		18
Внутреннее давление P , МПа	0,5	Параметр нагруженности $\sigma_\phi = \frac{PD}{2S_\phi}$, МПа	50
	1,0		100
	1,5		150
	2,0		200
	2,5		250
	3,0		300
	3,5		350
	4,0		400

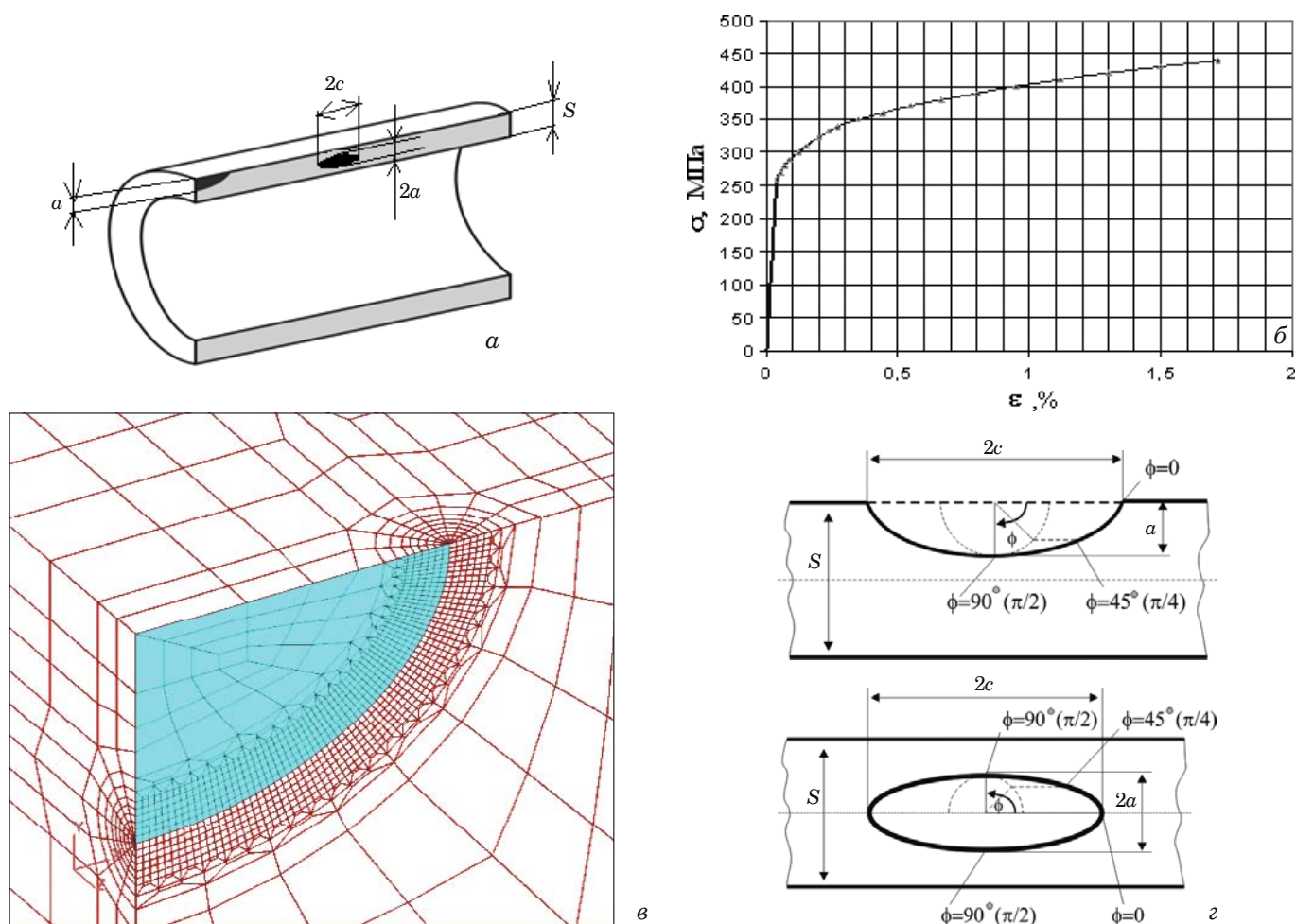


Рис. 4. Расчетная схема сосуда с поверхностной и внутренней трещинами (а); расчетная кривая деформирования (б); разбиение расчетной модели на конечные элементы (в); схематическое изображение параметров контура поверхностной и внутренней трещины с указанием направления точек контура трещины по углу ϕ (г)

параметры нагруженности, свойства материала и размеры трещин представлены в табл. 2, расчетная схема и разбиение фронта трещины конечными элементами, а также фронт трещины, на котором определяли расчетные параметры, — на рис. 4.

При анализе НДС в упругопластической области деформирования значения J -интеграла вычисляли для точек на контуре трещины, заданных углом ϕ [13, 21, 25] (см. рис. 4, г).

Отношение расчетных значений J_I для поверхностной и внутренней трещин в стенке сосуда к критическому J_c (J_I/J_c) представлено на рис. 5 в зависимости от отношения длины трещины a к толщине стенки S . Очевидно, что значения J_I выше для поверхностных дефектов (и трещин), чем для внутренних в стенке сосуда. Причем при напряжениях до 150 МПа значения J_I в вершине поверхностного дефекта значительно больше, чем в вершине внутреннего дефекта, а при напряжениях более 200 МПа, напротив, J_I для поверхностного дефекта на 20 – 30 % больше, чем для внутреннего.

Расчет на трещиностойкость ТСВД

По результатам численных расчетов были построены « J -кривые» для тонкостенного сосуда с поверхностными и внутренними трещиноподобными дефектами (эквивалентными трещинами) (рис. 6) в виде зависимостей, имеющих нелинейный вид в упругой области деформирования и линейный вид в области возникновения пластических деформаций. Построенные J -кривые позволяют определить критические значения размеров трещин и предельные нагрузки в зависимости от J_c , характеристик материала и относительных упругих/упругопластических деформаций. В настоящее время разработан ряд методик расчета предельных нагрузок для плоских элементов конструкций [13, 20 – 22].

Рассмотрим данную задачу для исследуемой расчетной схемы — цилиндрической тонкостенной оболочки, содержащей несквозную эллиптическую или полуэллиптическую трещину.

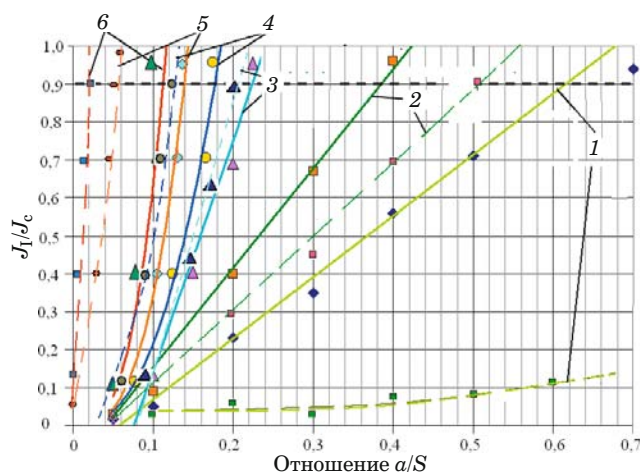


Рис. 5. Зависимости отношения J_I/J_c (при $J_c = 100$ кН/м) от a/S при различных значениях σ_ϕ для поверхностной (сплошные линии) и внутренней (пунктирные линии) трещин: 1 – 6 σ_ϕ равно 150, 200, 250, 300, 350, 400 МПа соответственно

Предельное давление для оболочечной конструкции определяли по формуле

$$[P_T] = \frac{S\sigma_T}{R}, \quad (7)$$

где S — толщина стенки; R — радиус оболочки. С учетом (7) уравнение (6) принимает вид

$$\Phi_J(\bar{e}) = \frac{JES^2}{\pi[P_T]^2 R^2 a}. \quad (8)$$

По формуле (8) были построены безразмерные « J -кривые» с учетом параметра предельного давления $[P_T]$ в упругопластической области деформирования ($\bar{e}$ в диапазоне от 1,0 до 1,9) для поверхностной и внутренней трещин (рис. 7).

По этим кривым, а также с учетом расчетной кривой деформирования (см. рис. 4, б) получена формула для определения зависимости предельной нагрузки от размера трещины, параметров нагружения и характеристик материала:

$$[P_T] = \sqrt{\frac{J_c ES^2 e_T}{\pi R^2 a F(e)}}, \quad (9)$$

где $F(e)$ — аппроксимирующая функция: $F(e) = 162,7e - 173,8e_T$ — для поверхностной полуэллиптической трещины; $F(e) = 38,5e - 42,3e_T$ — для внутренней эллиптической трещины.

По формуле (9) построены зависимости предельного давления сосуда при упругопластических деформациях от отношения a/S для поверхностных и внутренних трещин при различных отношениях R/S и J_c . Результаты представлены на рис. 8 в виде диаграмм, позволяющих оценить уровни предельного давления для безопасной эксплуатации тонкостенного сосуда с размерами

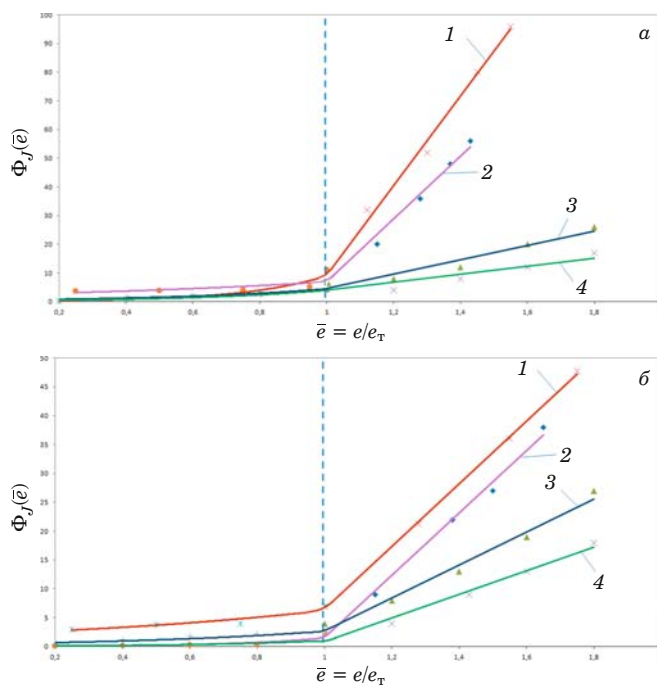


Рис. 6. « J -кривые» для поверхностной полуэллиптической (а) и внутренней эллиптической (б) трещин: 1 — расчет для тонкостенной оболочки ($R/S = 100$); 2, 3, 4 — расчет по формулам работ [25, 20, 14] соответственно

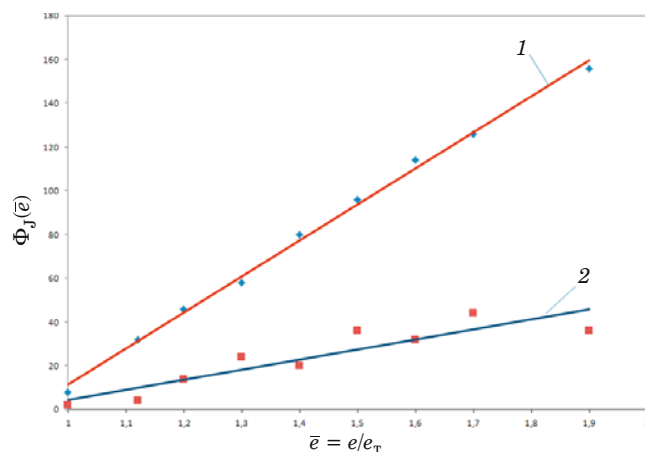


Рис. 7. « J -кривые» с учетом предельного давления для поверхностной полуэллиптической (1) и внутренней эллиптической (2) трещин в упругопластической области деформирования

R/S в диапазоне 25 – 150 при критических значениях J_c , равных 50; 100; 150; 200 кН/м. Выбранный диапазон J_c соответствует значениям трещиностойкости сталей Ст3, 09Г2С и 16ГС в рассматриваемом температурном диапазоне эксплуатации сосудов [14].

Таким образом, получены графические зависимости характеристик трещиностойкости от геометрических размеров поверхностных и внутренних дефектов (и трещин), а также от геометрических размеров сосуда (радиуса и толщины

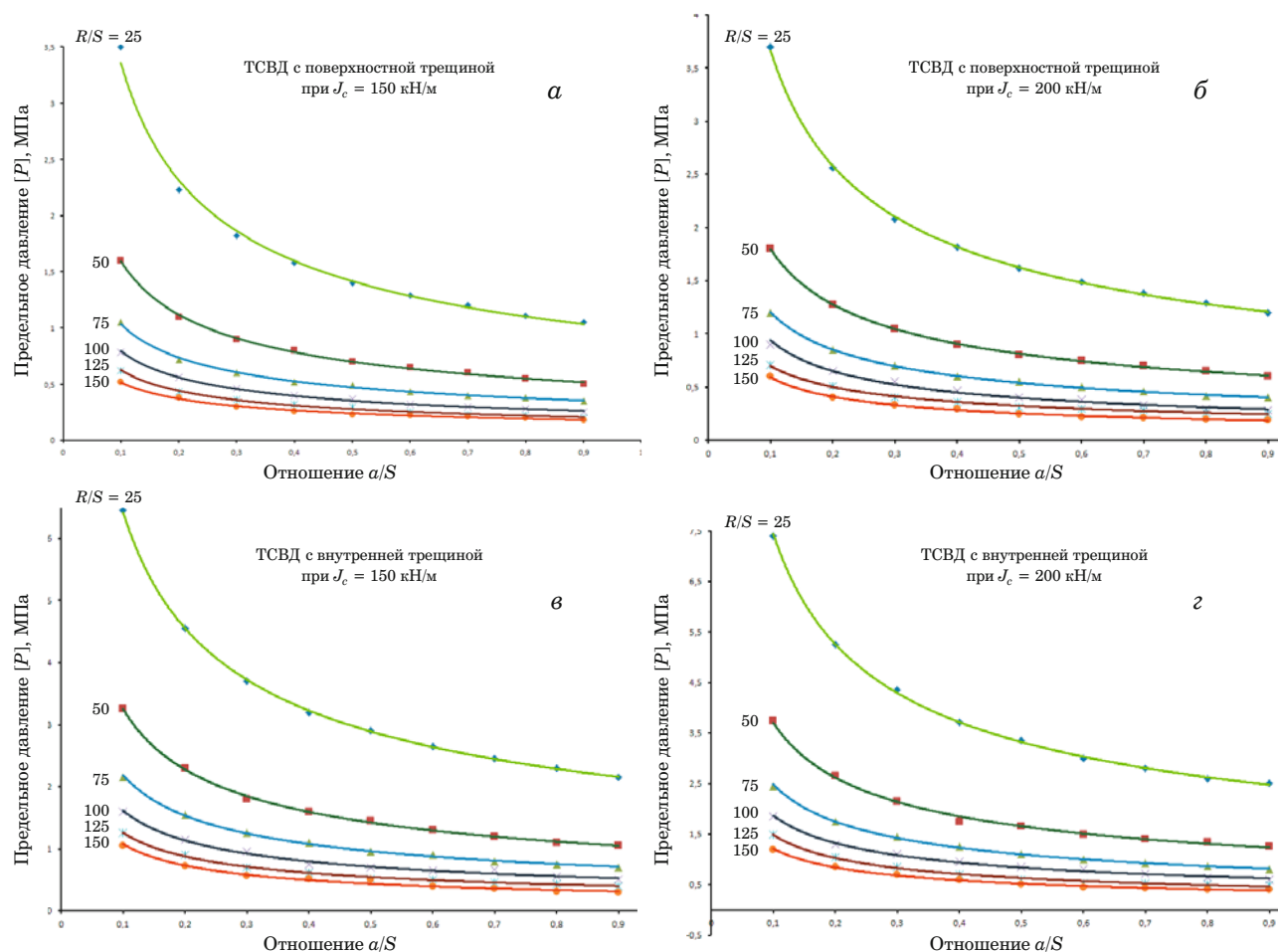


Рис. 8. Диаграммы предельного давления тонкостенного сосуда с трещиной

стенки) в безразмерных величинах. Построены « J -кривые», позволяющие определить критические размеры дефектов (и трещин) или предельные деформации при заданных значениях трещиностойкости материала.

С использованием графиков предельного давления в сосуде проведена оценка опасности поверхностных и внутренних трещиноподобных дефектов (и трещин) в тонкостенных сосудах по критериям трещиностойкости J_c или значениям предельного давления $[P_T]$ в зависимости от параметров геометрии, нагружения и прочностных характеристик материала. Все это позволяет определять параметры безопасной эксплуатации ТСВД с поверхностными и внутренними острыми дефектами и трещинами при проведении технической диагностики и решении задачи остаточной прочности и ресурса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хисматуллин Е. Р., Королев Е. М., Лившиц В. И. и др. Сосуды и трубопроводы высокого давления: Справочник. — М.: Машиностроение, 1990. — 384 с.
2. ASME Professional Development programs. Design, Inspection and Repair of ASME section VIII, Division 1, Pressure Vessels. — Houston, TX. — 1999.
3. Лашинский А. А., Толчинский А. Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. — Л.: Машиностроение, 1970. — 240 с.
4. Никольс Р. Конструирование и технология изготовления сосудов давления. — М.: Машиностроение, 1975. — 461 с.
5. Куркин С. А. Прочность сварных тонкостенных сосудов, работающих под давлением. — М.: Машиностроение, 1976. — 184 с.
6. Шахматов М. В., Ерофеев В. В., Коваленко В. В. Работоспособность и неразрушающий контроль сварных соединений с дефектами. — Челябинск: ЦНТИ, 2000. — 227 с.
7. Анискович Е. В., Лепихин А. М., Москвичев В. В. Оценка предельных состояний тонкостенных сосудов давления с технологической дефектностью / Тр. II Евразийского симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Ч. 1. — Якутск: ЯФ ГУ «Изд. СО РАН», 2004. С. 126 – 143.
8. Анискович Е. В., Лепихин А. М., Москвичев В. В. Оценка влияния трещиноподобных дефектов на прочность тонкостенных сосудов / Тр. науч. конф. «Современные методы математического моделирования природных и антропогенных катастроф. Проблемы защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера». Т. 3. — Красноярск: ИВМ СО РАН, 2003. С. 5 – 10.
9. Карзов Г. П., Леонов В. П., Тимофеев Б. Т. Сварные сосуды высокого давления: Прочность и долговечность. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1982. — 287 с.
10. Карзов Г. П., Тимофеев Б. Т., Леонов В. П. и др. Вопросы нормирования технологических дефектов сварных соединений сосудов высокого давления. — Ленинград: ЛДНТП, 1974. — 36 с.
11. ГОСТ 14249–89. Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 59 с.

12. ПНАЭ Г-7-002–86. Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с.
13. **Chell G. G.** Post-yield fracture mechanics theory and its application to pressure vessels / *Int. J. Pres. Ves. Piping*. N 5. 1977. P. 123 – 147.
14. **Москвичев В. В., Махутов Н. А., Черняев А. П. и др.** Трещиностойкость и механические свойства конструкционных материалов технических систем. — Новосибирск: Наука, 2002. — 334 с.
15. **Махутов Н. А., Бурак М. И., Кайдалов В. Б., Ларионов В. В.** Исследование и анализ разгерметизации сосуда, нагруженного внутренним циклическим давлением жидкости / *Проблемы прочности*. 1990. № 9. С. 17 – 21.
16. **Махутов Н. А., Зайнулин Р. С., Гумеров К. М.** Прочность сосудов давления с трещиноподобными дефектами / Ресурс и прочность оборудования нефтеперерабатывающих заводов: межвуз. научно-темат. сб. — Уфа: УНИ, 1989. С. 40 – 52.
17. **Москвичев В. В.** Основы конструкционной прочности технических систем и инженерных сооружений: в 3-х ч. Ч. 1. — Новосибирск: Наука, 2002. — 106 с.
18. **Махутов Н. А., Москвичев В. В., Козлов А. Г., Сухорук С. В.** Расчет на трещиностойкость плоских элементов конструкций с использованием J -интеграла. Сообщение 1. Обоснование метода. Сообщение 2. Учет концентрации напряжений / *Проблемы прочности*. 1988. № 8. С. 3 – 14.
19. **Морозов Е. М., Никишков Г. П.** Метод конечных элементов в механике разрушения. — М.: Наука, 1980. — 256 с.
20. **Плювинаж Г.** Механика упругопластического разрушения / Пер. с франц. — М.: Мир, 1993. — 450 с.
21. **Rice J. R., Sweldow L.** The surface crack: physical problems and computational solutions. — New York: ASME, 1972. P. 171 – 186.
22. **Rice J. R., Paris P. C., Merkle J. R.** Some further results on J integral analysis and estimates. ASTM STP 536, 1978. — 426 p.
23. **Hill R.** The Mathematical Theory of Plasticity. — Oxford Univ. Press, 1998. — 386 p.
24. **Малинин Н. Н.** Прикладная теория пластичности и ползучести. — М.: Машиностроение, 1968. — 246 с.
25. **Kim Yun-Jae, Kim Jin-Su, Young-Jae Park, Kim Young-Jin.** Elastic-plastic fracture mechanics method for finite internal axial surface cracks in cylinders / *Eng. Fract. Mech.* 2004. P. 44.
- strength of materials and machines for cold climate regions. Part. 1. — Yakutsk: Izd. SO RAN, 2004. P. 126 – 143 [in Russian].
8. **Aniskovich E. V., Lepikhin A. M., Moskvichev V. V.** Evaluation of the effect of crack-like defects on strength of thin-walled vessels / *Proc. Sci. Conf. "Modern methods of mathematical modeling of natural and man-made disasters. Problems of protection of population and territories from emergency situations of natural and technogenic character"*. Vol. 3. — Krasnoyarsk: IVM SO RAN, 2003. P. 5 – 10 [in Russian].
9. **Karzov G. P., Leonov V. P., Timofeev B. T.** Welded pressure vessels. — Leningrad: Mashinostroenie, Leningr. otd., 1982. — 287 p. [in Russian].
10. **Karzov G. P., Timofeev B. T., Leonov V. P., et al.** Standardization of technological defects in welded joints of pressure vessels. — Leningrad: LDNTP, 1974. — 36 p. [in Russian].
11. GOST 14249–89. Vessels and equipment. Norms and methods of strength calculation. — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 59 p. [in Russian].
12. ПНАЭ Г-7-002–86. Нормы для расчета прочности оборудования и трубопроводов ядерной энергетики. — Москва: Энергоатомиздат, 1989. — 525 с. [in Russian].
13. **Chell G. G.** Post-yield fracture mechanics theory and its application to pressure vessels / *Int. J. Pres. Ves. Piping*. N 5. 1977. P. 123 – 147.
14. **Moskvichev V. V., Makhutov N. A., Chernyaev A. P., et al.** Fracture toughness and mechanical properties of structural materials technical systems. — Novosibirsk: Nauka, 2002. — 334 p. [in Russian].
15. **Makhutov N. A., Burak M. I., Kaidalov V. B., Lariонов V. V.** The study and analysis of the depressurization of the pressure vessel is subjected to internal cyclic loading fluid / *Probl. Prochn.* 1990. N 9. P. 17 – 21 [in Russian].
16. **Makhutov N. A., Zainulin R. S., Gumerov K. M.** Strength of pressure vessels with cracked defects / *Resource and strength of equipment of oil refineries: interuniversity scientific-thematic collection*. — Ufa: UNI, 1989. P. 40 – 52 [in Russian].
17. **Moskvichev V. V.** Fundamentals of structural strength of technical systems and engineering structures: in 3 parts. Part. 1. — Novosibirsk: Nauka, 2002. — 106 p. [in Russian].
18. **Makhutov N. A., Moskvichev V. V., Kozlov A. G., Sukhorukov S. V.** Calculation on crack resistance of plane structural elements using the J -integral. Message 1. Justification of the method. Message 2. Account of stress concentration / *Probl. Prochn.* 1988. N 8. P. 3 – 14.
19. **Morozov E. M., Nikishkov G. P.** Finite element method in fracture mechanics. — Moscow: Nauka, 1980. — 256 p. [in Russian].
20. **Pluvinaж G.** Mechanics of elastic-plastic fracture / *Translate from france language*. — Moscow: Mir, 1993. — 450 p. [Russian translation].
21. **Rice J. R., Sweldow L.** The surface crack: physical problems and computational solutions. — New York: ASME, 1972. P. 171 – 186.
22. **Rice J. R., Paris P. C., Merkle J. R.** Some further results on J integral analysis and estimates. ASTM STP 536, 1978. — 426 p.
23. **Hill R.** The Mathematical Theory of Plasticity. — Oxford Univ. Press, 1998. — 386 p.
24. **Malinin N. N.** Engineering theory of plasticity and creep. — Moscow: Mashinostroenie, 1968. — 246 p. [in Russian].
25. **Kim Yun-Jae, Kim Jin-Su, Young-Jae Park, Kim Young-Jin.** Elastic-plastic fracture mechanics method for finite internal axial surface cracks in cylinders / *Eng. Fract. Mech.* 2004. P. 44.

REFERENCES

1. **Khismatullin E. R., Korolev E. M., Livshits V. I., et al.** Pressure vessels and pipeline: Technical reference. — Moscow: Mashinostroenie, 1990. — 384 p. [in Russian].
2. ASME Professional Development programs. Design, Inspection and Repair of ASME section VIII, Division 1, Pressure Vessels. — Houston, TX. — 1999.
3. **Lashchinskii A. A., Tolchinskii A. R.** Fundamentals of design and analysis of chemical. — Leningrad: Mashinostroenie, 1970. — 240 p. [in Russian].
4. **Nichols R. W.** Pressure vessel engineering technology. — Moscow: Mashinostroenie, 1975. — 461 p. [Russian translation].
5. **Kurkin S. A.** Strength of welded thin-walled pressure vessels. — Moscow: Mashinostroenie, 1976. — 184 p. [in Russian].
6. **Shakhmatov M. V., Erofeev V. V., Kovalenko V. V.** Functionality and non-destructive testing of welded joints with defects. — Chelyabinsk: TsNTI, 2000. — 227 p. [in Russian].
7. **Aniskovich E. V., Lepikhin A. M., Moskvichev V. V.** Evaluation of limit States of thin-walled pressure vessels with technological deficiency / *Proc. of the II Eurasian Symp. on the*

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-64-71

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ НАКЛЕПАННОГО СЛОЯ ПРИ ЦЕНТРОБЕЖНОМ ОБКАТЫВАНИИ МАЛОЖЕСТКИХ ВАЛОВ

© Семен Азикович Зайдес, Андрей Владимирович Горбунов

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия; e-mail: zsa@istu.edu

Статья поступила 14 февраля 2017 г.

Рассмотрены вопросы повышения качества мало жестких валов. Исследовано напряженное состояние их поверхностного слоя. Глубина упрочнения, величина и распределение остаточных напряжений в поверхностном слое оказывают непосредственное влияние на геометрическую стабильность валов. Основная задача упрочнения — обеспечение однородности напряженного состояния в объеме тела. Предложена новая конструкция обкатника центробежного типа для эффективного упрочнения мало жестких валов. Введено понятие зоны взаимного влияния. Представлены расчетные зависимости для формирования оптимальной глубины упрочненного слоя мало жестких валов. Изложены результаты экспериментальных исследований по определению глубины упрочнения в зависимости от частоты вращения центробежного обкатника. Результаты исследований показали, что качество обработки не жестких валов центробежным обкатником зависит от свойств и толщины зоны взаимного влияния, которая определяется средним размером зерна микроструктуры. Разработанная конструкция центробежного обкатника обеспечивает неизменность рабочего усилия, стабильность деформации и напряжений по длине упрочняемой заготовки. Теоретически и экспериментально подтверждена рациональная глубина упрочнения поверхностного слоя не жестких валов при отделочно-упрочняющей обработке поверхностным пластическим деформированием (ППД). Она не должна быть больше размера зоны взаимного влияния.

Ключевые слова: мало жесткий вал; центробежный обкатник; зона взаимного влияния; глубина упрочнения; микротвердость; шероховатость.

DETERMINATION OF THE DEPTH OF HARDENED LAYER AFTER CENTRIFUGAL ROLLING OF LOW-RIGID SHAFTS

© Semen A. Zaides, Andrew V. Gorbunov

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia; e-mail: zsa@istu.edu

Submitted February 14, 2017.

The issues regarding improving the quality of low-rigid shafts are considered through studying the stressed state of their surface layer. The depth of hardening, value and distribution of the residual stresses in the surface layer have a direct impact on the geometrical stability of low-rigid shafts. The main goal of hardening consists in providing the uniformity of the stressed state in the bulk. A novel design of a centrifugal roller is proposed to ensure effective hardening of low-rigid shafts. A notion of a mutual impact zone is introduced. Theoretical dependences providing determination of the optimal depth of the hardened layer of low-rigid shafts are presented. The experimental results regarding determination of the hardening depth as a function of the rotational frequency of a centrifugal roller are presented. The experimental data show that the quality of treating low-rigid shafts with a centrifugal roller depends on the characteristics and thickness of the mutual impact zone, which is determined by the average grain size of the microstructure. The developed design of a centrifugal roller provides an unchanged value of the working force, stability of deformation and stresses along the workpiece length. The optimal depth of hardening of the surface layer of low-rigid shafts attained upon finishing-hardening by surface plastic deformation (SPD), which is proved both theoretically and experimentally, should not exceed the size of the mutual impact zone.

Keywords: low-rigid shaft; centrifugal roller; mutual impact zone; depth of hardening; micro-hardness; roughness.

Создание новых конструкционных материалов с повышенной прочностью и стремление к экономии металлических материалов приводят к увеличению номенклатуры класса мало жестких из-

делий. Малая изгибная жесткость стержневых деталей вызывает существенные проблемы при их обработке и сборке, поэтому такие детали обычно являются нетехнологичными.

Для снижения прогибов при механической обработке приходится уменьшать частоту вращения заготовки и глубину резания, что автоматически приводит к снижению производительности труда и повышению длительности технологического процесса обработки.

Среди отделочно-упрочняющих методов обработки деталей машин достаточно широкое распространение на производстве получили процессы поверхностного пластического деформирования (ППД). Если первоначально ППД использовали как отделочную операцию, снижающую шероховатость поверхности, то в настоящее время этот вид обработки применяют для упрочнения поверхностного слоя [1], правки цилиндрических деталей [2], восстановления изношенных поверхностей [3], декоративной отделки деталей [4], повышения изгибной жесткости валов [5] и ряда других технологических задач. Обработка деталей пластическим деформированием поверхностного слоя позволила получить хорошие эксплуатационные показатели: повышены качество поверхности, прочность, износостойкость, герметичность и пр. [6 – 9].

Среди параметров, характеризующих качество поверхностного слоя, важное место занимает глубина упрочненного слоя, которая для различных условий обработки может принимать значение от 0,02 до 0,1 диаметра детали. Практическое определение этой величины связано с необходимостью выполнения большого количества замеров твердости на поперечных и продольных шлифах или на шлифах с косым срезом. Очевидно, что такая методика значительно усложняет выбор оптимальных технологических параметров процесса [10]. Следует также отметить, что усталостная прочность деталей зависит и от способов деформационного упрочнения, которые формируют поверхностные слои разного качества [8, 11].

Кроме определения глубины упрочненного слоя по измерению микротвердости, используют анализ искажений микроструктуры, а также аналитические методы расчета [8, 12 – 14]. К настоящему времени накоплен достаточно большой объем информации по методам определения глубины поверхностного слоя, но при разработке новых процессов поверхностного деформирования имеющихся данных обычно недостаточно для оценки качества упрочненных деталей.

Цель данной работы — определение оптимальной глубины упрочненного слоя при центробежном поверхностном пластическом деформировании маложестких деталей типа валов.

Упрочняющая обработка обкатником центробежного типа. Механическая обработка длинномерных валов для получения качествен-

ных деталей связана с большими технологическими проблемами. Основной причиной низкого качества обработки является кинематика процесса. При вращении длинные и тонкие детали за счет центробежных сил изгибаются даже при отсутствии деформирующих усилий. Изгиб обрабатываемых участков не позволяет получать детали необходимого качества и заданной точности.

Выбор конструкции деформирующего инструмента определялся основными качественными показателями обработки поверхностного слоя. Однородность упрочнения, отсутствие изогнутости, малая величина остаточных напряжений, их уравновешенность и равномерная релаксация во время эксплуатации и другие показатели связаны с величиной усилия прижима инструмента. Инструмент должен обеспечивать постоянство этого усилия при любых изменениях формы детали, наличии пространственной погрешности и колебаний в технологической системе. Чтобы избавиться от ряда проблем, обусловленных динамикой процесса, необходимо исключить вращение детали, вывести ее из непосредственного взаимодействия с патроном, задней бабкой и люнетами. В этом случае для обеспечения обработки ППД всей поверхности нежесткого вала необходимо вращать инструмент. Для исключения деформации изгиба заготовки усилием прижима деформирующего элемента необходим инструмент с полным силовым замыканием.

Для обработки нежестких валов требуется инструмент с высокой стабильностью рабочего усилия при простой конструкции, высокопроизводительный, не требующий значительных затрат времени на настройку величины усилия при значительном изменении диаметра вала. Для этого рабочее усилие должно зависеть от минимального количества факторов. Весьма перспективна идея использования в обкатниках центробежной силы инерции.

Для решения изложенной проблемы предложена функциональная инверсия объектов технологического процесса. Вращательное движение заготовки заменено на линейное перемещение вдоль оси, а поступательное перемещение рабочего инструмента преобразовано во вращательное. Предложенная схема обработки реализована в конструкции центробежного обкатника [15], в которой контролируются только два фактора — радиус вращения и угловая скорость. Наиболее простым решением проблемы увеличения рабочего усилия, генерируемого центробежной силой, является рычаг, на котором закрепляют деформирующий элемент и груз (рис. 1).

Вся система вращается относительно неподвижной оси заготовки, и сила инерции груза создает момент относительно точки закрепления

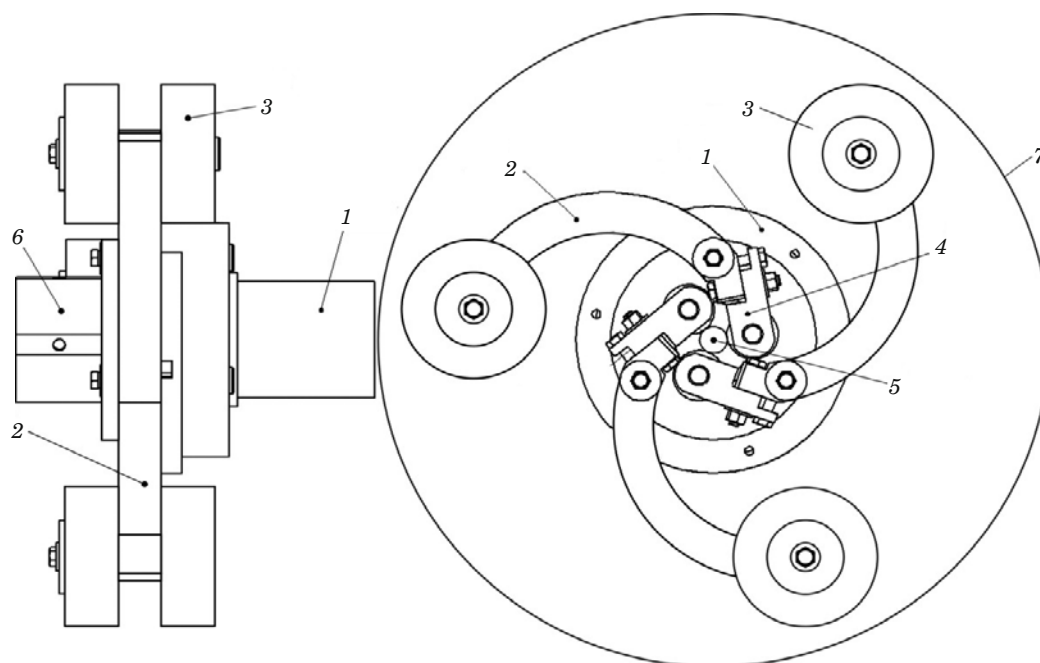


Рис. 1. Конструкция центробежного обкатника: 1 — корпус и лекало; 2 — криволинейный рычаг; 3 — груз; 4 — державка с деформирующим роликом; 5 — обкатываемая деталь; 6 — дополнительная опора; 7 — защитный кожух

рычага, который уравнивается моментом рабочего усилия относительно той же точки. Рабочее усилие регулируется соотношением плеч и величиной груза. При большой величине груза достаточные для обработки ППД усилия возникают при частоте вращения, обеспечиваемой стандартным оборудованием.

Зона свободного влияния. Проблема повышения стабильности геометрических размеров и формы деталей после различных технологических воздействий связана с повышением сопротивления микропластическим деформациям [16 – 18] и уменьшением внутренних остаточных напряжений. Полностью исключить остаточные напряжения невозможно. При неравномерности обработки формирующиеся в процессе изготовления и ППД остаточные напряжения приводят к изменению геометрических размеров и формы маложесткой детали.

При упрочняющей обработке маложестких валов принимают компромиссное решение. При имеющемся уровне остаточных напряжений повышают величину напряжения, при котором в структуре начинаются микропластические деформации, активирующие релаксационные и другие процессы [16].

Влияние свободной поверхности на совместную деформацию затухает на некотором расстоянии, которое пропорционально количеству зерен. Это утверждение многократно проверялось на различных конструкционных материалах (однофазных, многофазных, разной величины прочности) [19 – 21].

При изучении закономерностей деформации нежестких деталей, изготовленных из поликристаллических многофазных материалов, рассматривают особенности взаимодействия зерен и фаз в приповерхностном объеме, отказавшись от весьма упрощенной модели изотропного однородного континуума. Влияние свободной поверхности и зерен друг на друга распространяется на некоторое расстояние, которое можно назвать зоной взаимного влияния. Данная зона — это часть поликристаллического тела, прилегающая к свободной поверхности, в пределах которой на взаимосвязанную деформацию зерен оказывает влияние свободная поверхность. Слой, прилегающий к свободной поверхности тела, толщина которого равна размеру зоны взаимного влияния, называется поверхностным слоем (ПС).

Экспериментальные исследования, проведенные на различных углеродистых сплавах, позволили установить закономерности изменения толщины зоны взаимного влияния [22]. С увеличением размера зерна количество зерен, вовлеченных в совместную деформацию, уменьшается при одновременном увеличении расстояния, на котором оно проявляется. В мелкозернистых материалах ($d_z = 1 - 5$ мкм) размер зоны не превышает 25 – 90 мкм. Экспериментальные данные хорошо описывает кривая [23]

$$n_z = 25,715d_z^{-0,208}, \quad (1)$$

где n_z — число зерен в пределах зоны взаимного влияния; d_z — размер зерна, мкм.

Главная особенность объема, прилегающего к свободной поверхности, — неоднородность напряжения течения по толщине слоя. Многочисленные исследования [24 – 28] показали течение приповерхностного объема различных конструкционных материалов при напряжениях, много меньших предела текучести всего образца.

Следовательно, конструкция обкатника должна исключить возможность возникновения изгибных деформаций или ограничить их такой величиной изгибающего момента, при котором пластическое течение не распространяется за пределы зоны взаимного влияния. Это возможно только при полном силовом замыкании рабочего усилия или уменьшении расстояния между опорами до величины, гарантирующей распространение микропластической деформации не более чем глубина зоны взаимного влияния, и ограничении предельного деформирующего усилия исходя из тех же условий.

Толщина слоя (зоны взаимного влияния) r_f зависит от размера зерна d_3 микроструктуры [20, 21, 24]:

$$r_f = n_3 d_3,$$

где n — число зерен. После подстановки в эту зависимость эмпирического уравнения (1) получим

$$r_f = 25,715 d_3^{0,792}. \quad (2)$$

Обычно размер зерна в валах изменяется от 20 до 200 мкм. Поверхностный слой занимает от 5 до 75 % площади поперечного сечения. Неоднородность механических свойств по поперечному сечению детали имеет место еще до ППД. Чтобы ее уменьшить, необходимо увеличить напряжение в поверхностном слое и уменьшить размер зерна в пределах толщины поверхностного слоя. Сделать это можно различными методами, в том числе ППД. Упрочнение маложестких валов, очевидно, не должно распространяться на глубину, большую, чем толщина поверхностного слоя.

Расчетная глубина упрочненного слоя. Глубина упрочнения при ППД связана с основными параметрами, определяющими качество обработки: степенью деформационного упрочнения, величиной и глубиной залегания остаточных напряжений сжатия, шероховатостью и волнистостью обработанной поверхности [29, 30].

Если в качестве деформирующего тела используют ролик, то пятно контакта представляет собой эллипс. В этом случае пластическое течение начинается на границе пятна контакта большой оси эллипса и развивается как в сторону внеконтактной зоны, так и по периметру к концам малой оси [8]. Рассматривая равновесие гид-

ростатического ядра пластического отпечатка и деформирующего ролика, глубину распространения пластической деформации можно определить по аналитической зависимости, позволяющей рассчитать глубину упрочнения h_t в пределах зоны взаимного влияния:

$$h_t = \frac{1}{k} \left[\sqrt{\frac{(15P_3 + 65)n^2 \cdot 10^{-5}}{\pi \alpha_1 \sigma_n} + \frac{1}{4}(a-b)^2} - \frac{1}{4}(a+b) \right] + t, \quad (3)$$

где P_3 — вес груза; n — частота вращения обкатника; a, b — полуоси эллипса пятна контакта ролика с деталью; t — глубина невозстановленной лунки; σ_n — нормальное напряжение в очаге деформации; k — коэффициент, характеризующий глубину распространения пластической деформации от давления ролика; α_1 — коэффициент, учитывающий изменение площади пятна контакта при вращении инструмента. Значения коэффициентов, входящих в формулы (3), определяют экспериментально. Размеры полуосей a, b контура пятна контакта и глубину лунки t можно рассчитать по методике, изложенной в работе [31].

Принимая за предельную величину глубины упрочнения размер зоны взаимного влияния, можно рассчитать максимальную частоту вращения и интервал, в пределах которого необходимо искать рациональную частоту вращения центробежного обкатника. Для этого в формулу (3) подставим глубину упрочнения, равную размеру зоны взаимного влияния (2). После преобразования получим

$$n = 100 \sqrt{\frac{10\pi k_\sigma \alpha_1 \sigma_{кр}}{15P_3 + 65}} \times \sqrt{kk_d d^{0,792} - t + \frac{a+b}{4} - \frac{(a-b)^2}{4}}, \quad (4)$$

где d_3 — диаметр зерна, мкм; P_3 — вес груза, Н; $\sigma_{кр}$ — критическое напряжение, Н/мм²; $k_d = 0,0257$; $k_\sigma = 2,5 - 2,6$; $k = 1 - 10$; $\alpha_1 = 1,4 - 1,6$; a, b — размеры полуосей эллипса пятна контакта.

Формула (4) позволяет определить необходимую частоту вращения обкатника, которая обеспечит формирование глубины упрочненного слоя в пределах зоны взаимного влияния.

Методика экспериментального определения глубины упрочнения. При поверхностной пластической деформации нежестких валов глубина упрочнения должна быть в пределах величины

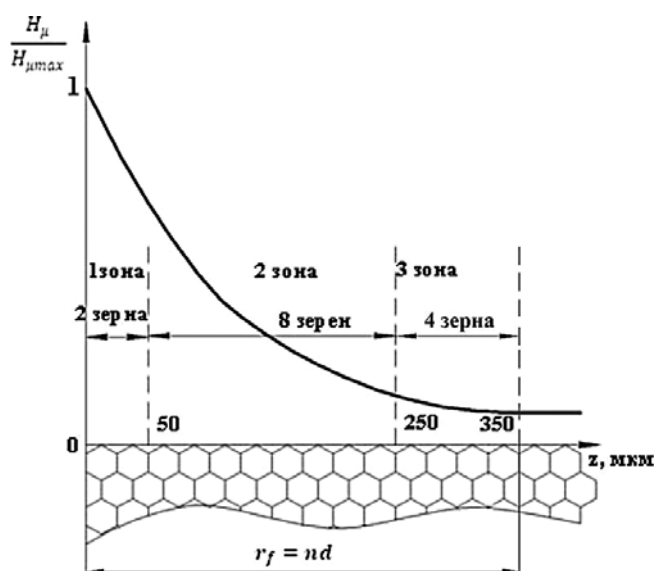


Рис. 2. Распределение относительной твердости по толщине поверхностного слоя

зоны взаимного влияния. При этом важно обеспечить равномерность упрочнения (одинаковость глубины) по периметру в поперечном сечении и вдоль оси вала. Необходимо стремиться к тому, чтобы минимальная величина интенсивности деформаций на цилиндрической поверхности радиуса была равномерной. Это условие должно быть обеспечено с учетом точности замера среднего размера зерна и точности экспериментального метода определения глубины деформационного упрочнения.

Область, подвергающаяся силовому воздействию разного уровня, может быть разделена на три зоны (рис. 2). Первая зона, непосредственно прилегающая к обработанной поверхности и наиболее деформированная, характеризуется повышенной твердостью, наибольшими искажениями кристаллической решетки разного структурного уровня. Эта зона располагается на глубине, составляющей 10 – 15 % от общей глубины наклепа.

Вторая зона отличается меньшими раздроблением зерен и искажениями кристаллической решетки. Глубина второй зоны — 50 – 70 % от общей глубины наклепа. В третьей зоне деформации затухают. Здесь располагаются такие деформированные слои, которые по своей твердости незначительно отличаются от твердости основы.

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение глубины упрочнения при неизменной величине удельного давления приводит к уменьшению интенсивности деформации во второй и особенно в третьей зонах деформационного упрочнения.

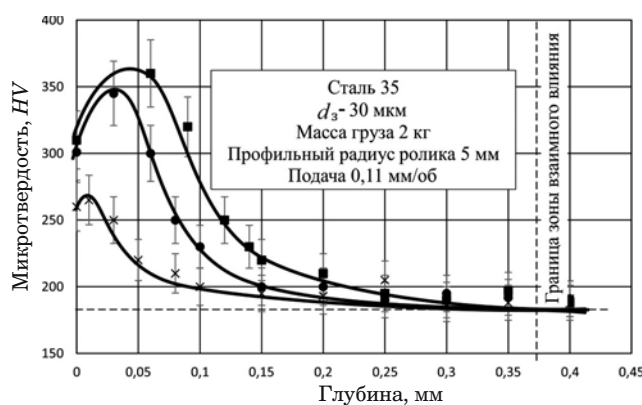


Рис. 3. Зависимость микротвердости от глубины упрочненного слоя; частота вращения обкатника равна 315 (●), 400 (■), 200 об/мин (×)

Для определения глубины упрочнения выбрали электромагнитный способ, фиксирующий начало микропластического течения в поверхностном слое [32]. Полученные данные контролировали широко распространенным способом замера микротвердости. Перед экспериментом определяли размер зерна микроструктуры и рассчитывали по формуле (2) размер зоны взаимного влияния r_f . Поверхности участков одного и того же образца длиной 60 – 70 мм упрочняли центробежным обкатником при различных технологических параметрах (вес груза, скорость вращения обкатника, величина подачи и др.). Обкатанный образец нагружали испытательной машиной Р-50. Напряжение начала течения поверхностного слоя на каждом из участков определяли по методике, изложенной в [22], а после разгрузки — микротвердость твердомером ПМТ-3. Изучение микротвердости по глубине поверхностного слоя показало (рис. 3), что при частоте вращения меньше 200 об/мин максимум твердости лежит на или вблизи свободной поверхности. При дальнейшем увеличении частоты вращения максимум твердости смещается вглубь.

За глубину упрочнения принимали границу, на которой напряжение течения поверхностного слоя и микротвердость отличались от результатов последующих замеров по глубине на величину интервала разброса экспериментальных данных.

Экспериментальное определение рациональной глубины упрочнения. Любые технологические воздействия в целях уменьшения остаточных напряжений должны быть направлены на выравнивание механических свойств в пределах зоны взаимного влияния. Таким образом, предельная физически обоснованная глубина упрочнения ППД нежестких деталей не может существенно превышать размер зоны взаимного влияния.

Эффективность воздействий на приповерхностный объем детали поверхностным пластическим деформированием при минимальной величине остаточных напряжений ограничена условием достижения минимально возможной шероховатости. В то же время минимальная глубина упрочнения не может быть меньше размера зерна, а максимальная — больше размеров зоны взаимного влияния. Чем меньше размер зерна, тем меньше размер зоны взаимного влияния и тем большее количество зерен в пределах этой зоны [20, 21].

Существование критической величины деформации поверхностного слоя и соответствующего ей критического напряжения, после которого поверхностный слой практически не упрочняется или разупрочняется, ограничивает интенсивность деформации. Существенное превышение ее приводит к шелушению поверхности и снижению качественных показателей ППД.

Очевидно, при заданных шероховатости и размере зерна микроструктуры для валов малой жесткости существует минимальная глубина упрочнения в пределах зоны взаимного влияния, обеспечивающая достаточно низкую шероховатость и высокую несущую способность.

Для проверки этой гипотезы были проведены экспериментальные исследования на образцах из стали 35 в нормализованном состоянии, имеющих длину 300 мм, диаметр 16 мм и шероховатость R_a , равную 1,25; 2,5 и 5,0 мкм. Средний размер зерна ферритно-перлитной структуры в поверхностном слое во всех образцах составлял около 30 мкм.

Глубина упрочнения поверхностного слоя при центробежном обкатывании монотонно возрастает с увеличением числа оборотов (рис. 4, кривая 1). В исследованном диапазоне R_a (5,00 – 1,25 мкм) минимальная шероховатость поверхности заготовок из стали 35 с размером зерна 30 мкм наблюдалась при частоте вращения 315 об/мин, которой соответствует глубина упрочнения около 400 мкм. Эта величина близка к толщине ослабленного поверхностного слоя (размеру зоны взаимного влияния).

Размер шероховатости существенно не изменяется по сравнению с минимальной при уменьшении глубины упрочнения почти в два раза (см. рис. 4). Этот экспериментальный факт позволяет утверждать, что рациональные технологические параметры обработки ППД нежестких деталей следует искать вблизи границы зоны взаимного влияния.

При всех исследованных значениях исходной шероховатости рациональная частота вращения оказалась в пределах 280 – 320 об/мин (см. рис. 4), что соответствует величине усилия при-



Рис. 4. Зависимость глубины упрочнения (1) и шероховатости поверхности вала (2, 3, 4) от частоты вращения центробежного обкатника: ■, ▲, ● — исходная шероховатость R_a равна 5,0; 1,25; 2,5 мкм соответственно; × — глубина упрочнения, определенная экспериментально

жима ролика около 380 – 420 Н. Шероховатость поверхности, соответствующая рациональной частоте вращения центробежного обкатника, зависит от исходной шероховатости. Чем выше исходная шероховатость, тем больше шероховатость, соответствующая рациональным параметрам технологического процесса.

Глубина упрочнения поверхностного слоя монотонно возрастает при увеличении числа оборотов. Обнаружена взаимосвязь минимальной шероховатости с величиной зоны взаимного влияния. Для стали 35 при глубине упрочнения, равной 330 – 520 мкм (рис. 4, кривая 1), получаемая после центробежного обкатывания шероховатость уменьшается несколько раз.

Как видно из рис. 3, указанная глубина упрочнения близка к толщине ослабленного поверхностного слоя (размеру зоны взаимного влияния). Дальнейшая деформация шероховатостей с частотой более 320 об/мин приводит к распространению пластической деформации на глубину, большую, чем размер зоны взаимного влияния. При этом приповерхностный слой зерен деформируется до критической деформации, после которой он более не упрочняется.

При частоте вращения обкатника около 460 – 550 об/мин и подаче 0,11 мм/об наблюдали шелушение поверхностного слоя, что свидетельствует о критической деформации поверхностного слоя зерен и перенаклепе объема, залегающего на глубине более, чем размер зоны взаимного влияния.

Размер шероховатости существенно не изменяется по сравнению с минимальной при уменьшении глубины упрочнения почти в два раза (см. рис. 4). Это, как известно, существенно снижает остаточные напряжения, возникающие от ППД. Для стали 35 упрочнение на глубину 200 мкм достаточно для полной проработки неоднородностей пластической деформации и значительно

снизит их влияние на качество обработки маложестких валов центробежным обкатником.

Таким образом, рациональные технологические параметры отделочной обработки нежестких деталей следует искать вблизи границы зоны взаимного влияния, которая находится на глубине определяемой формулой (2). При заданной глубине упрочнения, выбранном весе по формуле (4) может быть рассчитана рациональная частота вращения обкатника. Достоверность результатов, получаемых по формуле (4), проверена экспериментально на образцах из стали 35. Теоретическая кривая 1 на рис. 4 удовлетворительно совпадает с экспериментально определенными глубинами упрочнения при различной частоте вращения обкатника.

Таким образом, установлено, что качество обработки нежестких валов центробежным обкатником зависит от свойств и толщины зоны взаимного влияния, которая определяется средним размером зерна микроструктуры. Разработана новая конструкция центробежного обкатника, обеспечивающая неизменность рабочего усилия, стабильность деформации и напряжений по длине упрочняемой заготовки. Установлена теоретически и экспериментально подтверждена рациональная глубина упрочнения поверхностного слоя нежестких валов при отделочно-упрочняющей обработке ППД. Она не должна быть больше размера зоны взаимного влияния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папшев Д. Д. Отделочно-упрочняющая обработка поверхностным пластическим деформированием. — М.: Машиностроение, 1978. — 152 с.
2. Емельянов В. Н. Правка деталей машин поверхностным пластическим деформированием. — Новгород: НовГУ, 1996. — 127 с.
3. Зайдес С. А., Мураткин Г. В. Упрочнение, восстановление, правка валов. — Иркутск: ИрГТУ, 2005. — 336 с.
4. Шнейдер Ю. Г. Образование регулярных микрорельефов на деталях и их эксплуатационные свойства. — Л.: Машиностроение, 1972. — 240 с.
5. Зайдес С. А., Нгуен Ван Хуан. Влияние остаточных напряжений на изгибную жесткость длинномерных валов / Вестник ИрГТУ. 2015. № 9. С. 45 – 49.
6. Технологические остаточные напряжения / Под ред. А. В. Подзая. — М.: Машиностроение, 1973. — 216 с.
7. Сулима А. М., Шулов В. А., Ягодкин Ю. Д. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин. — М.: Машиностроение, 1988. — 240 с.
8. Смелянский В. М. Механика упрочнения деталей поверхностным пластическим деформированием. — М.: Машиностроение, 2002. — 299 с.
9. Дрозд М. С., Сидякин Ю. И. Метод оптимизации технологических параметров режима упрочняющего обкатывания деталей роликами / Вестник машиностроения. 1984. № 1. С. 26 – 28.
10. Коновалов Е. Г., Сидоренко В. А. Чистовая и упрочняющая ротационная обработка поверхностей. — Минск: Вышэйшая школа, 1968. — 363 с.
11. Коновалов Е. Г., Чистосердов П. С., Флюмблит А. И. Ротационная обработка поверхностей с автоматической подачей. — Минск: Вышэйшая школа, 1976. — 190 с.
12. Дрозд М. С. Определение механических свойств металла без разрушения. — М.: Металлургия, 1985. — 171 с.
13. Дрозд М. С., Сидякин Ю. И., Осипенко А. П., Волынов А. Н. Расчет глубины пластической деформации при упрочнении деталей ППД / Вестник машиностроения. 1979. № 1. С. 19 – 23.
14. Ефремова Е. А., Журавлев А. З. Глубина упрочненного слоя при поверхностной пластической деформации (обзор) / Прогрессивная отделочно-упрочняющая технология. — Ростов-н/Д.: РИСХМ, 1980. С. 48 – 56.
15. Пат. 2124431 Российская Федерация, МКИЗ кл. 6В 24 В 39/4. Станок для отделочно-упрочняющей обработки цилиндрических изделий / Зайдес С. А. — № 97105098/02; заявл. 21.03.97; опубл. 10.01.99. Бюл. № 1.
16. Балтер М. А. Упрочнение деталей машин. — М.: Машиностроение, 1978. — 184 с.
17. Федюкин В. К., Смагоринский М. Е. Термоциклическая обработка металлов и деталей машин. — М.: Машиностроение, 1989. — 255 с.
18. Хенкин М. Л., Локшин И. Х. Размерная стабильность металлов и сплавов в точном машиностроении и приборостроении. — М.: Машиностроение, 1974. — 254 с.
19. Жуков В. А., Виноградова Н. В., Маринец Т. К. Масштабный фактор и структура металлов / Тр. ЛПИ. 1981. С. 57 – 61.
20. Hiroshi F. Effect of boundaries on plastic deformation / J. Mater. Sci. Jap. 1980. Vol. 17. N 5. P. 196 – 205.
21. Miyazaki S., Shibata K., Fujita H. Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain sizes / Acta Metallurgica. 1979. Vol. 27. N 5. P. 855 – 862.
22. Зайдес С. А., Горбунов А. В. Определение механических свойств поверхностного слоя маложестких валов, упрочненных поверхностным пластическим деформированием / Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 3. С. 15 – 19.
23. Зайдес С. А., Горбунов А. В. Повышение качества валов малой жесткости центробежным обкатыванием / Вестник машиностроения. 2015. № 12. С. 72 – 77.
24. Norstrem L. A., Iachasson D. Surface yield strength and flow stress in high-strength martensitic steel / Scfnd. J. Mat. 1983. Vol. 12. N 1. P. 37 – 39.
25. Алехин В. П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. — М.: Наука, 1983. — 280 с.
26. Балохонов Р., Болеста А., Бондарь М. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. — 520 с.
27. Жуков В. А., Виноградова Н. В., Маринец Т. К. Масштабный фактор и структура металлов / Тр. ЛПИ. 1981. С. 57 – 61.
28. Панин В., Гриняев Ю. Физическая мезомеханика — новая парадигма на стыке физики и механики деформируемого твердого тела / Физ. мезомех. 2003. Т. 6. № 4. С. 9 – 36.
29. Пшибыльский В. Технология поверхностной пластической обработки: Пер. с польск. — М.: Металлургия, 1991. — 79 с.
30. Суслов А. Г. Качество поверхностного слоя деталей машин. — М.: Машиностроение, 2000. — 318 с.
31. Дрозд М. С., Матлин М. М., Сидякин Ю. И. Инженерные расчеты упругопластической контактной деформации. — М.: Машиностроение, 1986. — 224 с.
32. Зайдес С. А., Горбунов А. В. Научно-обоснованное определение оптимальных параметров качества поверхностного слоя маложестких валов при центробежном обкатывании / Научомки технологии в машиностроении. 2016. № 6. С. 28 – 34.

REFERENCES

1. Papshev D. D. Finishing-strengthening processing with superficial plastic deformation. — Moscow: Mashinostroyeniye, 1978. — 152 p. [in Russian].

2. **Emel'yanov V. N.** Dressing of machines parts by surface plastic deformation. — Novgorod: NovGU, 1996. — 127 p. [in Russian].
3. **Zaides S. A., Muratkin G. V.** Hardening, restoration, correction of shafts. — Irkutsk: IrGTU, 2005. — 336 p. [in Russian].
4. **Shneider Yu. G.** Formation of regular micro relief on the parts and their exploitation properties. — Leningrad: Mashinostroenie, 1972. — 240 p. [in Russian].
5. **Zaides S. A., Nguen Van Khuan.** Residual stress on long-length shaft bending stiffness / Vestn. IrGTU. 2015. N 9. P 45 – 49 [in Russian].
6. Technological residual stresses / Podzei A. V. (ed.). — Moscow: Mashinostroenie, 1973. — 216 p. [in Russian].
7. **Sulima A. M., Shulov V. A., Yagodkin Yu. D.** Surface layer and exploitation properties of machines parts. — Moscow: Mashinostroenie, 1988. — 240 p. [in Russian].
8. **Smelyanskii V. M.** Mechanics of parts hardening by surface plastic deformation. — Moscow: Mashinostroenie, 2002. — 299 p. [in Russian].
9. **Drozd M. S., Sidiyakin Yu. I.** Optimization method of process parameters of a hardening rolling mode of parts by rollers / Vestn. Mashinost. 1984. N 1. P 26 – 28 [in Russian].
10. **Kononov E. G., Sidorenko V. A.** Pure and hardening rotary surface treatment. — Minsk: Vyshéishaya shkola, 1968. — 363 p. [in Russian].
11. **Kononov E. G., Chistoserdov P. S., Flyumbenblit A. I.** Rotary surface treatment with automatic feed. — Minsk: Vyshéishaya shkola, 1976. — 190 p. [in Russian].
12. **Drozd M. S.** Determination of mechanical properties of a metal without destruction. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 171 p. [in Russian].
13. **Drozd M. S., Sidiyakin Yu. I., Osipenko A. P., Volyanov A. N.** The calculation of plastic deformation depth during parts hardening by SPD / Vestn. Mashinost. 1979. N 1. P 19 – 23 [in Russian].
14. **Efremova E. A., Zhuravlev A. Z.** The depth of a hardening layer after surface plastic deformation (review) / Progressive finishing-strengthening technology. — Rostov-on-Don: RISKHM, 1980. P 48 – 56 [in Russian].
15. RF Pat. 2124431, MKI3 kl. 6V 24 V 39/4. Machine for finishing and hardening of cylindrical products / Zaides S. A. — N 97105098/02; appl. 21.03.97; publ. 10.01.99. Byull. N 1 [in Russian].
16. **Balter M. A.** Hardening of machines parts. — Moscow: Mashinostroenie, 1978. — 184 p. [in Russian].
17. **Fedyukin V. K., Smagorinskii M. E.** Thermocycle treatment of metals and machine parts. — Moscow: Mashinostroenie, 1989. — 255 p. [in Russian].
18. **Khenkin M. L., Lokshin I. Kh.** Dimensional stability of metals and alloys in the precision engineering and instrument. — Moscow: Mashinostroenie, 1974. — 254 p. [in Russian].
19. **Zhukov V. A., Vinogradova N. V., Marinets T. K.** Scale factor and metal structure / Tr. LPI. 1981. P 57 – 61 [in Russian].
20. **Hiroshi F.** Effect of boundaries on plastic deformation / J. Mater. Sci. Jap. 1980. Vol. 17. N 5. P 196 – 205.
21. **Miyazaki S., Shibata K., Fujita H.** Effect of specimen thickness on mechanical properties of polycrystalline aggregates with various grain sizes / Acta Metallurgica. 1979. Vol. 27. N 5. P 855 – 862.
22. **Zaides S. A., Gorbunov A. V.** Determining of the surface layer mechanical properties of the non-rigid shafts hardening by surface plastic deformation / Uprochn. Tekhnol. Pokryt. 2015. N 3. P 15 – 19 [in Russian].
23. **Zaides S. A., Gorbunov A. V.** Increase of quality of low-stiff shafts by centrifugal rolling / Vestn. Mashinost. 2015. N 12. P 72 – 77 [in Russian].
24. **Norstrom L. A., Iachasson D.** Surface yield strength and flow stress in high-strength martensitic steel / Scfnd. J. Mat. 1983. Vol. 12. N 1. P 37 – 39.
25. **Alekhin V. P.** Physics of strength and ductility of surface layer materials. — Moscow: Nauka, 1983. — 280 p. [in Russian].
26. **Balokhonov R., Bolesta A., Bondar' M.** The surface layers and internal interfaces in heterogeneous materials. — Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2006. — 520 p. [in Russian].
27. **Zhukov V. A., Vinogradova N. V., Marinets T. K.** Scale factor and metal structure / Tr. LPI. 1981. P 57 – 61 [in Russian].
28. **Panin V., Grinyaev Yu.** Physical mesomechanics: a new paradigm at the interface of solid state physics and solid mechanic / Fiz. Mezomekh. 2003. Vol. 6. N 4. P 9 – 36 [in Russian].
29. **Pshibyl'skii V.** Technology of surface plastic treatment. — Moscow: Metallurgiya, 1991. — 79 p. [Russian translation].
30. **Suslov A. G.** The quality of machines parts surface layer. — Moscow: Mashinostroenie, 2000. — 318 p. [in Russian].
31. **Drozd M. S., Matlin M. M., Sidiyakin Yu. I.** Engineering calculation of elasto-plastic contact deformation. — Moscow: Mashinostroenie, 1986. — 224 p. [in Russian].
32. **Zaides S. A., Gorbunov A. V.** Science-based determination of optimal quality parameters of non-rigid shafts' surface layer after centrifugal rolling / Naukoem. Tekhnol. Mashinost. 2016. N 6. P 28 – 34 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-72-78

АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННО-СИЛОВЫХ СХЕМ НАГРУЖЕНИЯ ДВУХБАЛОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ

© Владимир Юрьевич Гольцев, Виктор Михайлович Маркочев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия;
e-mail: gvy587@gmail.com, vmmark@yandex.ru*Статья поступила 17 февраля 2017 г.*

Цель работы — исследование возможных схем нагружения двухбалочных (ДКБ) образцов для пополнения арсенала методов их испытания. Приведен математический анализ десяти схем нагружения образцов с различными способами закрепления и нагружения консолей — силовым, деформационным и деформационно-силовым. Для каждой схемы нагружения приведены формулы коэффициентов интенсивности напряжений, а также зависимости угла разворота торцевых сечений консолей-плеч образца от длины трещины. Эти зависимости рассматриваются как основа разработки методов измерения длины трещины, изменяющейся в процессе испытания. Для определения коэффициентов интенсивности напряжений использован энергетический подход. Классическая схема силового нагружения ДКБ образца парой сил дополнена схемой нагружения двумя парами сил, приложенных в разных сечениях. Осуществлена схема модификации ДКБ образца путем жесткого связывания концов его консолей. В этом случае каждое плечо образца представляет собой один раз статически неопределимую балку и ДКБ образец превращается в двухбалочный. Исследуется также возможность перестановки сечений приложения нагрузки и положения жесткой опоры-связи. Деформационное нагружение моделируется установкой клина в одном или двух сечениях. Эффект клина рассматривается в виде задаваемой деформации в одном из сечений и связыванием консолей образца — в другом. Приведены формулы коэффициента интенсивности напряжений неметричного относительно линии распространения трещины ДКБ образца при чисто силовом нагружении силами, приложенными в одном сечении. Представлены ссылки на работы, в которых ряд предлагаемых схем экспериментально опробован.

Ключевые слова: ДКБ образец; коэффициент интенсивности напряжений; угловая деформация; силовое нагружение; деформационное нагружение; деформационно-силовое нагружение.

COMPUTER SIMULATION OF COMBINED SPLITTING FORCE: STRAIN LOADING OF DOUBLE-BEAM SAMPLES

© Vladimir Yu. Goltsev, Viktor M. Markochev

National research nuclear university “МЭФИ”, Moscow, Russia; e-mail: gvy587@gmail.com, vmmark@yandex.ru

Submitted February 17, 2017.

The purpose of this work is to study possible schemes of loading double-cantilever beam (DCB) specimens to replenish the arsenal of the methods used in their testing. Mathematical analysis of ten different modes of specimen loading is carried out for different methods of immobilizing and loading of the cantilever including splitting force, deformational and combined loading. Analytical expressions for the stress intensity factor (SIF), as well as the dependence of the beam spread angle θ (rotation angle of the beam head) on the crack length are derived. Those dependences form a basis for developing the methods for measuring the dynamics of the crack length changes during testing. The energy approach is used in determination of the stress intensity factors. The classical scheme of force loading of the DCB specimen by a pair of forces is supplemented with a loading scheme with two pairs of forces applied to different cross sections. A modification of the DCB specimen by rigid binding of the ends of its consoles when each shoulder of the specimen is considered a singly statically indeterminate beam and DCB specimen becomes a double-beam specimen is also considered. The possibility of rearranging the sections of the load application and position of the rigid support-link is also studied. The deformational loading is simulated by inserting a wedge in one or two sites along the specimen length. The wedge effect is modeled by a preset deformation in one of the sections and binding of the specimen consoles in the other. Formulas of the stress intensity factor for the DCB specimen asymmetric with respect to the crack propagation line upon pure force loading by the forces applied in one section are presented. References to the reports on experimental implementation of a number of proposed and considered load configurations are presented.

Keywords: double cantilever beam specimen; stress intensity factor; angular deformation; splitting force loading; deformational loading; splitting force — deformational loading.

Образец в виде двухконсольной балки — ДКБ образец (рис. 1) широко используют для исследований сопротивления материалов росту трещин. Пионер в этой области — И. В. Обреимов [1], измеривший сопротивление слюды процессу ее расщепления на тонкие пластинки при жестком нагружении. В. Д. Кузнецов [2] с сотрудниками продолжил исследования, используя поверхностную энергию в качестве параметра трещиностойкости. ДКБ образцы современной конструкции [3, 4] применяют для определения влияния среды на сопротивление разрушению [5, 6], для исследований трещиностойкости материалов по старту и остановке трещины [7–9], для изучения трещиностойкости неметаллических материалов и клеевых соединений [10–12]. ДКБ образцы используют для исследований усталостной трещиностойкости, особенно в связи с их возможностью стабилизировать значение размаха коэффициента интенсивности напряжений (КИН) в процессе роста трещины [13–15]. Разработаны нормативные документы [16–18], регламентирующие методики испытаний ДКБ образцов. Сами образцы модернизируют и изучают их возможности [19, 20].

ДКБ образец принципиально отличается от других образцов, применяемых для испытаний материалов на трещиностойкость. В нем можно отчетливо выделить три зоны: *AB* — предназначена для приложения нагрузок; *BC* — зона распространяющегося процесса разрушения; *CD* — практически не нагруженная зона.

Зона *AB*, имеющая достаточную протяженность, позволяет нагружать плечи образца не одной, а двумя силами: одна действует в сечении *A*, другая — в сечении *B*, причем эти нагрузки могут быть как силового, так и деформационного происхождения. Надлежащий подбор этих нагрузок позволяет стабилизировать напряженное состояние — коэффициент интенсивности напряжений (КИН) на фронте распространяющейся трещины (сечение *C*).

Нагрузки действуют не на удалении от сечения разрушения, а практически на линии трещины. Изгибные напряжения направлены вдоль плеч образца, разрушающие напряжения перед фронтом трещины — перпендикулярно его плечам. Поэтому для стабилизации направления роста трещины необходимы боковые надрезы вдоль всего образца.

Существенной особенностью ДКБ образца является то, что угол θ относительного разворота торцевых сечений плеч образца (сечение *A*) однозначно связан с длиной трещины L , которая отсчитывается от сечения *B*. На этой основе могут быть созданы системы непрерывного измерения длины трещины в процессе испытаний. Цель

данной работы — анализ возможных схем нагружения ДКБ (двухбалочных) образцов в целях пополнения арсенала методов их испытания и повышения вероятности выбора надлежащего образца для испытаний материалов на трещиностойкость.

Методика вычислений КИН для двухбалочных образцов

В общем случае коэффициент интенсивности напряжений, контролирующий рост трещины в ДКБ образце, равен

$$K = \sqrt{t_0 \frac{E}{dL} \frac{dU(L)}{dL}}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга; t_0 — толщина образца в месте надреза; U — энергия упругой деформации двух плеч образца;

$$U(L) = \int_0^{a+L} \frac{M_z^2(x)}{EI_z} dx. \quad (2)$$

Здесь $M_z(x)$ — зависимость изгибающего момента от координаты сечения x , которая отсчитывается от сечения *A* к сечению *C*;

$$I_z = bh^3/12 \quad (3)$$

осевой момент инерции поперечного сечения одного плеча образца; b — толщина плеча образца, h — высота плеча образца (см. рис. 1).

Поскольку (2) — определенный интеграл с переменным верхним пределом L , то в соответствии с теоремой Лейбница – Ньютона производная от интеграла по L равна подынтегральной функции при $x = a + L$, т.е.

$$\frac{dU}{dL} = \frac{M_z(a+L)^2}{EI_z}. \quad (4)$$

В результате преобразования формулы (1) для КИН с учетом уравнений (2), (3) и (4) получим

$$K = \frac{M_z(a+L)}{\sqrt{t_0 I_z}} = \frac{M_z(a+L)}{bh} \sqrt{\frac{12b}{t_0 h}}. \quad (5)$$

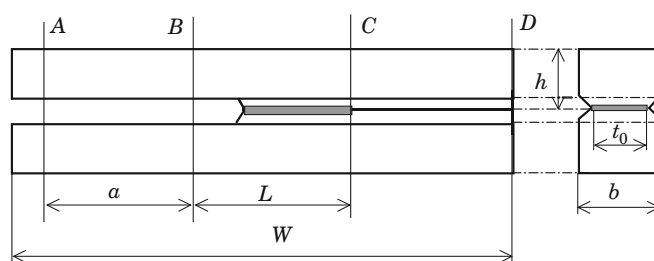


Рис. 1. Схема ДКБ образца

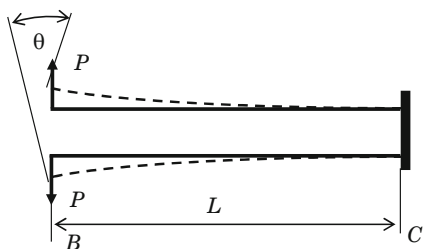


Рис. 2. Схема простого силового нагружения образца

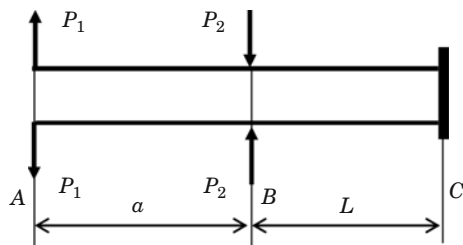


Рис. 3. Схема нагружения образца двумя противоположными силами

Из формулы (5) следует важный вывод — значение КИН для ДКБ образца зависит от геометрии его поперечного сечения и значения изгибающего момента в одном плече на уровне кончика трещины вне зависимости от принятой схемы нагружения — силовой, деформационной или деформационно-силовой. Это существенно упрощает вычисление КИН.

Силовое нагружение образца

На рис. 2 показана схема нагружения ДКБ образца двумя силами P в сечении B . Пунктиром обозначено положение деформированных плеч образца; θ — угол взаимного разворота торцевых сечений консолей.

Для этого случая коэффициент интенсивности напряжений

$$K_1 = \frac{PL}{\sqrt{t_0 I_z}}. \quad (6)$$

Угол разворота торцевых сечений

$$\theta_1 = \frac{PL^2}{EI_z}, \quad (7)$$

где E — модуль Юнга материала образца. Видно, что угол разворота пропорционален квадрату длины трещины.

На рис. 3 показана схема нагружения образца двумя силами в сечениях A и B . Для этого случая нагружения формулы для КИН и угла разворота сечений имеют следующий вид:

$$K_2 = \frac{(P_1 - P_2)L + P_1 a}{\sqrt{t_0 I_z}}, \quad (8)$$

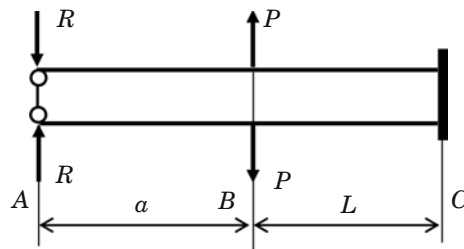


Рис. 4. Схема нагружения образца с жесткой опорой в сечении A

$$\theta_2 = \frac{P_1(a+L)2 - P_2 L^2}{EI_z}. \quad (9)$$

При $P_1 = P_2 = P$ эти формулы можно записать как

$$K_2 = \frac{Pa}{\sqrt{t_0 I_z}} \quad (10)$$

и

$$\theta_2 = \frac{Pa(a+2L)}{EI_z}. \quad (11)$$

В последнем случае нагружения КИН не зависит от длины трещины, а угол разворота сечений θ линейно зависит от L .

На рис. 4 показана схема нагружения двухбалочного образца со связанными концами консолей [14]. В данном случае каждое из плеч образца представляет собой один раз статически неопределимую балку, уже не консольную. Реакция опоры R зависит от нагрузки и составляет

$$R = \frac{PL^2}{2(a+L)^2} \left(3 - \frac{L}{a+L} \right). \quad (12)$$

С учетом (8) и (12) получаем выражение для КИН:

$$K_3 = \frac{Pa}{2\sqrt{t_0 I_z}} \left[1 - \frac{a^2}{(a+L)^2} \right]. \quad (13)$$

Используя формулу (12), а также интеграл Мора, получаем зависимость θ от L :

$$\theta_3 = \frac{PaL^2}{2EI_z(a+L)}. \quad (14)$$

При $L \gg a$ КИН не зависит от длины трещины —

$$K_3 = \frac{Pa}{2\sqrt{t_0 I_z}}, \quad (15)$$

а θ от L линейно зависит —

$$\theta_3 = \frac{PaL}{2EI_z}. \quad (16)$$

Такой вид нагружения ДКБ образца использован в работе [14] для исследования влияния среднего

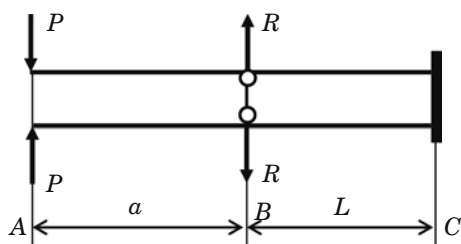


Рис. 5. Схема нагружения образца с жесткой опорой в сечении B

значения цикла нагружения на скорость роста усталостной трещины.

На рис. 5 приведена схема нагружения образца, следующая из схемы на рис. 4 посредством перестановки сечений приложения нагрузки и положения жесткой опоры [21].

В этом случае опорная реакция

$$R = P \left(1 + \frac{3a}{2L} \right), \quad (17)$$

а формулы для КИН и угла разворота сечений имеют следующий вид:

$$K_4 = \frac{Pa}{2\sqrt{t_0} I_z}, \quad (18)$$

$$\theta_4 = \frac{Pa(2a + L)}{2EI_z}. \quad (19)$$

Деформационное нагружение образца

Простейшее деформационное нагружение образца иллюстрирует рис. 6. Отметим, что шарнирный механизм на этом и следующих рисунках не является нагружающим устройством и показан для обозначения деформационного нагружения в выбранном сечении образца.

Эквивалентная прогибу δ сила

$$P_\delta = \frac{3\delta EI_z}{2L^3}. \quad (20)$$

Тогда формулы для КИН и θ будут следующие:

$$K_5 = \frac{3\delta E}{2L^2} \sqrt{\frac{I_z}{t_0}}, \quad (21)$$

$$\theta_5 = \frac{3\delta}{2L}. \quad (22)$$

На рис. 7 показана схема деформационного нагружения образца [22], эквивалентная схеме силового нагружения на рис. 5. Применительно к рис. 8 зависимость силы P_δ от прогиба δ выражается формулой

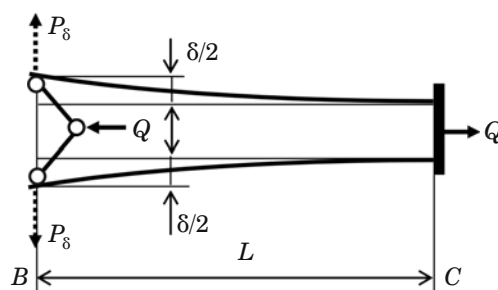


Рис. 6. Схема нагружения ДКБ образца расклинивающими силами

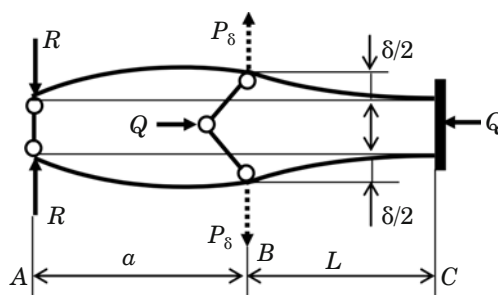


Рис. 7. Схема жесткого нагружения образца в сечении B при наличии жесткой опоры в сечении A

зависимость силы P_δ от прогиба δ выразим формулой

$$P_\delta = 6\delta EI_z \frac{(a + L)^3}{a^2 L^3 (4a + 3L)}. \quad (23)$$

Реакция опоры R на прогиб δ составит

$$R = \frac{P_\delta L^2}{(a + L)^2} \left(3 - \frac{L}{a + L} \right). \quad (24)$$

Формулы для КИН и разворота плеч θ будут иметь вид

$$K_6 = \frac{3\delta E(2a + L)(a + L)}{aL^2(4a + 3L)} \sqrt{\frac{I_z}{t_0}}, \quad (25)$$

$$\theta_6 = \frac{3\delta(a + L)^2}{aL(4a + 3L)}. \quad (26)$$

На рис. 8 показана схема деформационного нагружения образца, которая эквивалентна схеме силового нагружения на рис. 5. Применительно к рис. 8 зависимость силы P_δ от прогиба δ выражается формулой

$$P_\delta = \frac{6\delta EI_z}{a^2(4a + 3L)}, \quad (27)$$

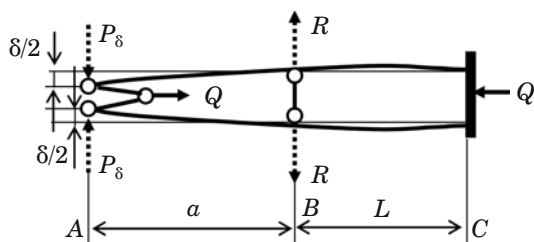


Рис. 8. Схема жесткого нагружения образца в сечении A при наличии жесткой опоры в сечении B

реакция R на прогиб δ —

$$R = P_{\delta} \left(1 + \frac{3a}{2L} \right), \quad (28)$$

коэффициент интенсивности напряжений —

$$K_7 = \frac{3\delta E}{a(4a + 3L)} \sqrt{\frac{I_z}{t_0}}, \quad (29)$$

зависимость угла разворота плеч θ от L —

$$\theta_7 = \frac{3\delta(2a + L)}{a(4a + 3L)}. \quad (30)$$

На рис. 9 приведена схема двойного жесткого нагружения [22], в соответствии с которой сначала образец расклинивается в сечении B на δ , затем жестко стягивается на δ_1 в сечении A.

До первого жесткого расклинивания в сечении B консоль ABC статически определима и расклинивающая сила P_{δ} связана с прогибом δ формулой (20). После этого консоль становится статически неопределимой и сжимающая сила P_1 , обусловленная прогибом δ_1 на конце A, составляет

$$P_1 = \frac{6\delta_1 EI_z}{a^2(4a + 3L)}. \quad (31)$$

Соответственно, реакция

$$R = P_1 \left(1 + \frac{2a}{2L} \right). \quad (32)$$

Формула для КИН примет вид

$$K_8 = \frac{3E}{2a} \left(\frac{2\delta_1}{4a + 3L} + \frac{\delta a}{L^2} \right) \sqrt{\frac{I_z}{t_0}} \quad (33)$$

при зависимости θ от L

$$\theta_8 = \frac{3}{2} \left[\frac{\delta}{L} - \frac{2\delta_1(2a + L)}{a(4a + 3L)} \right]. \quad (34)$$

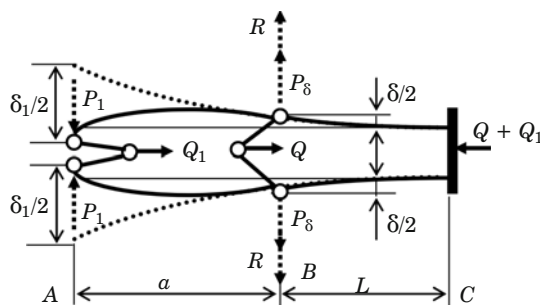


Рис. 9. Схема двойного деформационного нагружения образца

Деформационно-силовое нагружение

Схемы деформационно-силового нагружения [23] показаны на рис. 10 и 11. В отличие от схем на рис. 5 и 6 при деформационно-силовом нагружении расклинивание образца на δ рассматривается как предварительное, начальное, задающее нужный силовой фон. Действующей нагрузкой служит сила P .

Для случая рис. 10 формула для КИН имеет вид

$$K_9 = \frac{Pa}{2\sqrt{t_0 I_z}} + \frac{3\delta E}{2L^2} \sqrt{\frac{I_z}{t_0}}, \quad (35)$$

формула для угла θ —

$$\theta_9 = \frac{Pa(2a + L)}{2EI_z} - \frac{3\delta}{2L}. \quad (36)$$

Полученные формулы математически подтверждают, что схема рис. 10 — это наложение схем рис. 5 и рис. 6.

Для случая рис. 11 формула для КИН принимает вид

$$K_{10} = \frac{3\delta E}{2(a + L)^2} \sqrt{\frac{I_z}{t_0}} - \frac{Pa}{2\sqrt{t_0 I_z}} \left[1 - \frac{a^2}{(a + L)^2} \right], \quad (37)$$

формула для угла θ —

$$\theta_{10} = \frac{PaL^2}{2EI_z(a + L)} + \frac{3\delta}{2(a + L)}. \quad (38)$$

Формулы (37) и (38) могут быть получены суммированием формул для схем на рис. 4 и 6 при замене L на $a + L$.

Несимметричные ДКБ образцы

Образец, показанный на рис. 1, симметричен относительно плоскости разрушения. Если высота h_1 одного плеча образца не равна высоте h_2 другого плеча, то в соответствии с формулой (3) будут различаться и осевые моменты инерции се-

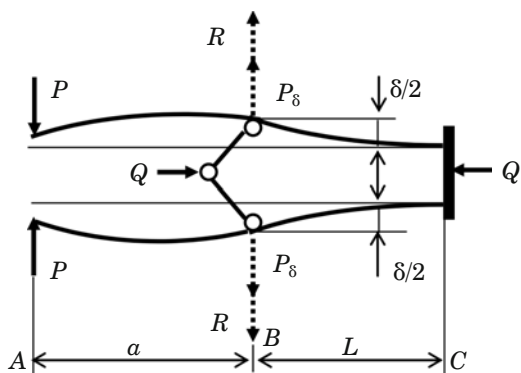


Рис. 10. Схема силового нагружения в сечении А после жесткого прогиба на δ в сечении В

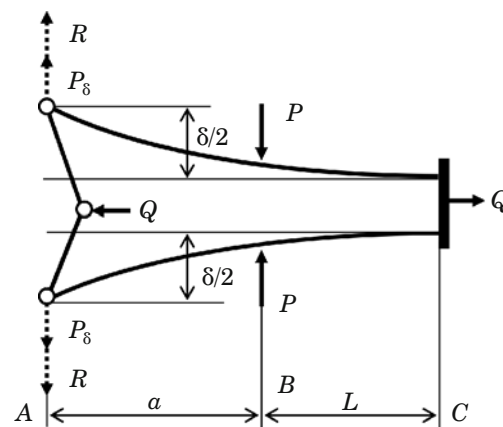


Рис. 11. Схема силового нагружения в сечении В после жесткого прогиба на δ в сечении А

чений I_{z1} и I_{z2} . Могут отличаться и модули упругости материалов плеч — E_1 и E_2 . В этом случае [22] после преобразования формулы (5) получим

$$K = \frac{1}{\sqrt{2t_0}} \sqrt{\frac{M_1(a+L)^2}{I_{z1}} + \frac{M_2(a+L)^2}{I_{z2}}}. \quad (39)$$

При чисто силовом нагружении в соответствии с рис. 2 и 3 изгибающие моменты $M_1(a+L)$ и $M_2(a+L)$ на плечах образца равны. Жесткое нагружение по схеме рис. 6 ($a=0$, $M_1(L) = 3\delta_1 E_1 I_{z1}/L^2$, $M_2(L) = 3\delta_2 E_2 I_{z2}/L^2$) приводит формулу (39) к виду

$$K = \frac{3}{L^2 \sqrt{2t_0}} \sqrt{\delta_1^2 E_1^2 I_{z1} + \delta_2^2 E_2^2 I_{z2}}. \quad (40)$$

Прежде всего отметим, что все десять формул КИН для двухбалочных образцов (ДКБ образцов) и углов разворота торцевых сечений получены в балочном приближении, являются хорошими ориентирами, но, несомненно, в ряде случаев потребуется их уточнение, например, с применением метода конечных элементов. Из десяти рассмотренных случаев нагружения экспериментально опробованы четыре (см. схемы на рис. 2–4 и 6). Представляется весьма перспективной схема нагружения на рис. 5, которая обеспечивает независимость КИН от длины трещины.

Приведенные зависимости угла разворота торцевых сечений от длины трещины свидетельствуют о возможности применения дополнительного метода контроля за длиной трещины (помимо метода разности электрических потенциалов и др.). Пример использования угла разворота сечения для измерения длины трещины приведен в статье [21]. Метод оказался весьма перспективным при проведении испытания образцов в коррозионных средах.

На данный момент времени разработано большое число образцов для испытаний материалов (только в [17] описано 11 образцов для испытаний на циклическую трещиностойкость). Возникает проблема сопоставления и выбора образца на основе некоторых критериев. Сравнительный анализ методов испытаний на усталостную трещиностойкость дан в работах [15, 24]. В работе [25] сделана попытка оценки измерительной способности образцов для испытаний на усталостную трещиностойкость на основе введения понятия абсолютного и относительного диапазона измерений трещины. Представляется, что данная статья будет способствовать появлению работ в направлении классификации, обобщения, оценки и развития методов испытаний материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Obreimoff I. W. The splitting strength of mica // Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A. 1930. Vol. CXXVII. N 804. P. 290 – 297.
2. Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. — М.: ГИТТЛ, 1954. — 220 с.
3. Гилман Дж. Дж. Скол, пластичность и вязкость кристаллов. — В кн.: Атомный механизм разрушения. — М.: ГИТИЛ, 1963. С. 218 – 253.
4. Риплинг Э. Дж. Проблемная дискуссия / Прикладные вопросы вязкости разрушения. — М.: Мир, 1968. С. 530 – 532.
5. Краев А. Г., Марковцев В. М., Яблонский И. С. О влиянии среды на рост усталостной трещины в сплавах В95пчТ2 и Д19пчТ / В сб.: Физика и механика деформации и разрушения. Вып. 5. — М.: Атомиздат, 1978. С. 63 – 67.
6. Roy A. Stress corrosion cracking test using DCB specimens. — Lawrence Livermore National Laboratory, 1996. — 8 p.
7. Kanninen M. F. An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest / Int. J. Fract. 1973. Vol. 9. N 1. P. 83 – 92.
8. Марковцев В. М., Краев А. Г., Бобринский А. П. и др. Исследования вязкости разрушения корпусной стали 12Х2МФА по моменту старта и остановки трещины при неизотермических условиях испытаний / В сб.: Физика и механика деформации и разрушения. Вып. 4. — М.: Атомиздат, 1977. С. 41 – 47.

9. Лышов Л. Л., Маркочев В. М., Барабанов В. Н. Определение трещиностойкости углеродистых материалов по остановке трещины / Заводская лаборатория. 1983. Т. 49. № 4. С. 76 – 80.
10. Franklin V. A., Christopher T. Fracture energy estimation on DCB specimens made of glass/epoxy. An experimental study / Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 2013. Article ID41206. P. 7.
11. Bardis J. D., Kedward K. T. Surface preparation effects on mode I testing of adhesively bonded composite / J. of Composites Technology & Research. 2002. Vol. 24. N 1. P. 30 – 37.
12. Arola D., Rouland J. A., Zhang D. Fracture of bovine dentin / Experimental Mechanics. 2002. Vol. 42. N 4. P. 380 – 388.
13. Маркочев В. М., Краев А. Г. Методика исследований роста усталостных трещин при постоянном значении размаха коэффициента интенсивности напряжений / Заводская лаборатория. 1976. Т. 42. № 4. С. 469 – 473.
14. Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Методика исследования процессов роста усталостных трещин при постоянном размахе коэффициента интенсивности напряжений / Деформация и разрушение материалов. 2012. № 7. С. 43 – 47.
15. Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Методы стабилизации коэффициента интенсивности напряжений при испытании материала на трещиностойкость и их развитие / Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 11 – 12. С. 964 – 970.
16. МР 71–82. Методические рекомендации. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик вязкости разрушения (трещиностойкости) на стадии остановки трещины. — М.: ВНИИМАШ Госстандарта, 1982. — 27 с.
17. РД 50-345–82. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при циклическом нагружении. — М.: Издательство стандартов, 1983. — 96 с.
18. МР 14–01. Определение зависимости трещиностойкости (вязкости разрушения) от скорости распространения трещины / В кн.: Механика катастроф. Определение характеристик трещиностойкости конструкционных материалов. Т. 2. — М.: Ассоциация КОДАС, 2001. С. 143 – 167.
19. Зайнуллин Р. С., Абдуллин Л. Р. Модифицированный ДКБ образец для испытаний на трещиностойкость / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 8. С. 66 – 67.
20. Biel A., Stigh U. An analysis of the evaluation on fracture energy using DCB-specimen / Arch. Mech. 2007. Vol. 42. N 4 – 5. P. 311 – 327.
21. Гольцев В. Ю., Краев А. Г., Маркочев В. М. Исследовательские возможности применения образцов типа двухконсольной балки / Деформация и разрушение материалов. 2014. № 7. С. 34 – 43.
22. Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Коэффициент интенсивности напряжений двухбалочного образца при различных схемах жесткого нагружения / Деформация и разрушение материалов. 2014. № 8. С. 40 – 46.
23. Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Коэффициенты интенсивности напряжений в ДКБ образце при деформационно-силовом нагружении его консолей / Атомная энергия. 2014. Т. 117. № 9. С. 137 – 142.
24. Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Сравнительный анализ методов испытания материалов на усталостную трещиностойкость / Атомная энергия. 2015. Т. 118. № 1. С. 14 – 18.
25. Гольцев В. Ю., Маркочев В. М. Измерительная способность образцов для испытаний на усталостную трещиностойкость / Атомная энергия. 2015. Т. 118. № 2. С. 85 – 90.
5. Kraev A. G., Markochev V. M., Yablonskii I. S. About the influence of environment on the growth of fatigue cracks in alloys V95pchT2 and D19pchT / In coll.: Physics and mechanics of deformation and fracture. Issue 5. — Moscow: Atomizdat, 1978. P. 63 – 67 [in Russian].
6. Roy A. Stress corrosion cracking test using DCB specimens. — Lawrence Livermore National Laboratory, 1996. — 8 p.
7. Kanninen M. F. An augmented double cantilever beam model for studying crack propagation and arrest / Int. J. Fract. 1973. Vol. 9. N 1. P. 83 – 92.
8. Markochev V. M., Kraev A. G., Bobrinskii A. P., et al. Study of fracture toughness of the vessel steel 12Kh2MFA at the time of the start and stop of a crack with non-isothermal test conditions / In coll.: Physics and mechanics of deformation and fracture. Issue 4. — Moscow: Atomizdat, 1977. P. 41 – 47 [in Russian].
9. Lyshov L. L., Markochev V. M., Barabanov V. N. Determination of fracture toughness of carbon-graphite materials to stop the cracks / Zavod. Lab. 1983. Vol. 49. N 4. P. 76 – 80 [in Russian].
10. Franklin V. A., Christopher T. Fracture energy estimation on DCB specimens made of glass/epoxy. An experimental study / Adv. Mater. Sci. Eng. 2013. Vol. 2013. Article ID41206. P. 7.
11. Bardis J. D., Kedward K. T. Surface preparation effects on mode I testing of adhesively bonded composite / J. of Composites Technology & Research. 2002. Vol. 24. N 1. P. 30 – 37.
12. Arola D., Rouland J. A., Zhang D. Fracture of bovine dentin / Experimental Mechanics. 2002. Vol. 42. N 4. P. 380 – 388.
13. Markochev V. M., Kraev A. G. The technique of researches of fatigue-crack growth at a constant value of the amplitude of the stress intensity factor / Zavod. Lab. 1976. Vol. 42. N 4. P. 469 – 473 [in Russian].
14. Gol'tsev V. Yu., Markochev V. M. Methods of research of processes of growth of fatigue cracks under constant amplitude of stress intensity factor / Deform. Razrush. Mater. 2012. N 7. P. 43 – 47 [in Russian].
15. Gol'tsev V. Yu., Markochev V. M. Methods of stabilization of the stress intensity factor in the test material to the fracture toughness and their development / Yadern. Fiz. Inzh. 2013. Vol. 4. N 11 – 12. P. 964 – 970 [in Russian].
16. MR 71–82. Methodical recommendation. Calculations and strength tests. Methods of mechanical testing of metals. Characterization of fracture toughness (crack resistance) at the stage stop cracks. — Moscow: VNIINMASH Gosstandarta, 1982. — 27 p. [in Russian].
17. RD 50-345–82. Determination of crack resistance (fracture toughness) characteristics under cyclic loading. — Moscow: Izd. standartov, 1983. — 96 p. [in Russian].
18. MR 14–01. Determination of the dependence of crack resistance (fracture toughness) on the velocity of crack propagation / In book: The mechanics of disasters. Determination of characteristics of crack resistance of structural materials. Vol. 2. — Moscow: Assotsiatsiya KODAS, 2001. P. 143 – 167 [in Russian].
19. Zainullin R. S., Abdullin L. R. The modified DKB test specimen for fracture toughness / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 8. P. 66 – 67 [in Russian].
20. Biel A., Stigh U. An analysis of the evaluation on fracture energy using DCB-specimen / Arch. Mech. 2007. Vol. 42. N 4 – 5. P. 311 – 327.
21. Gol'tsev V. Yu., Kraev A. G., Markochev V. M. Research of possibility of application of the samples the type of double-cantilever beams / Deform. Razrush. Mater. 2014. N 7. P. 34 – 43 [in Russian].
22. Gol'tsev V. Yu., Markochev V. M. The stress intensity factor double beam sample under different loading hard / Deform. Razrush. Mater. 2014. N 8. P. 40 – 46 [in Russian].
23. Gol'tsev V. Yu., Markochev V. M. The stress intensity factors in the DCB sample during deformation-force loading its consoles / Atom. Énerg. 2014. Vol. 117. N 9. P. 137 – 142 [in Russian].
24. Gol'tsev V. Yu., Markochev V. M. Comparative analysis of methods for testing materials in fatigue crack growth resistance / Atom. Énerg. 2015. Vol. 118. N 1. P. 14 – 18 [in Russian].
25. Gol'tsev V. Yu., Markochev V. M. Measuring the ability of test specimen on fatigue crack growth resistance / Atom. Énerg. 2015. Vol. 118. N 2. P. 85 – 90.

REFERENCES