

№ 8

2020

Том 86

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

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 «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» включен
в список изданий, рекомендованных
ВАК при защите кандидатских
и докторских диссертаций.

Учредитель

© ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2020

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

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 20.08.2020
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Логотип «Заводская лаборатория. Диагностика материалов®» является зарегистрированной торговой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все права охраняются законом.

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Оберенко А. В., Качин С. В., Сагалаков С. А.** Сравнительное исследование пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды, методом газовой хроматографии 5
- Волков В. А., Воронков М. В., Мисин В. М., Федорова Е. С., Родин И. А., Ставрианиди А. Н.** Химический состав, антиоксидантная активность, стандартизация и кинетика получения водно-пропиленгликолевых экстрактов лекарственных растений 12
- Амелин В. Г., Большаков Д. С.** Определение четвертичных аммониевых соединений в пищевых продуктах методом ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

- ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ**
- Ларионов В. В., Сюй Шупэн, Кудияров В. Н.** Контроль поглощения водорода никелевыми пленками, полученными при вакуумно-магнетронном напылении циркониевого сплава, методом термоЭДС 32
- Сметанина К. Е., Андреев П. В., Ланцев Е. А., Востоков М. М., Малехонова Н. В.** Исследование твердых сплавов на основе карбида вольфрама методом послонного рентгеновского фазового анализа 38
- Семенов В. В.** Компьютерное моделирование процессов рассеяния оптического излучения аэрозольными средами 43

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Ефимов А. Г.** Электромагнитные и магнитные методы неразрушающего контроля для контроля накопления поврежденности в конструкционных сталях и сплавах (обзор) 49
- Панков А. В., Токарь В. Л., Петронюк Ю. С., Левин В. М., Морозов Е. С., Рыжова Т. Б., Гулевский И. В.** Определение характеристик трещиностойкости слоистых углепластиков на образцах без инициатора трещины с применением метода акустической микроскопии 58
- Редькин В. Е., Ткаченко Ю. С., Суходаев П. О., Лямкин А. И.** Устройство для испытаний материалов на трение и износ. 66

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П., Сергеева А. С., Барановская В. Б.** Валидация методик химического анализа: практический пример 72

ИНФОРМАЦИЯ

- 90-летие МЭИ. 80

Редакционная коллегия:

Главный редактор

КАРПОВ Юрий Александрович,
академик РАН, ИОНХ РАН
им. Н. С. Курнакова, Москва

АЛЫМОВ Михаил Иванович,
чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

БАРИНОВ Сергей Миронович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университета науки и
технологии, Норвегия, Тронхейм

БУБЛИК Владимир Тимофеевич,
профессор докт. физ.-мат. наук, МИСиС,
Москва

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,
акад. РАН, РГУНиГ им. И. М. Губкина, Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,
профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,
профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,
академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,
профессор Университета имени Йосипа Юрая
Штресмайера, Хорватия, Осиек

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаида,
Австралия, Аделаида

КУСЕЛЬМАН Илья,
докт. техн. наук, Израиль, Модии

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич,
профессор докт. техн. наук,
Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

МАТЮНИН Вячеслав Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Национальный исследовательский
университет «МЭИ», Москва

МАХУТОВ Николай Андреевич,
чл.-корр. РАН, Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

МОРОЗОВ Евгений Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Московский инженерно-физический
институт (МИФИ), Москва

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселоны, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
чл.-корр. РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович,
профессор докт. техн. наук, докт. экон. наук,
МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва

ШПИГУН Олег Алексеевич,
чл.-корр. РАН,
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

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, акад. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАН-
ДАШЕВ, 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), чл.-корр. РАН
М. И. АЛЫМОВ, 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, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬША-
КОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КА-
ЗАНЦЕВ, 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. ПЕРМЯ-
КОВ, 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

№8

2020
VOL. 86

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

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"

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

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.

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2020

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

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 20.08.2020
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.

Offset printing.

Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Comparative study of plastic smoking mixtures containing synthetic cannabinoids using gas chromatography. 5
- Volkov V. A., Voronkov M. V., Misin V. M., Fedorova E. S., Rodin I. A., Stavraniadi A. N.** Chemical composition, antioxidant activity, standardization and kinetics of production of water-propylene glycol extracts of medicinal plants 12
- Amelin V. G., Bolshakov D. S.** Determination of quaternary ammonium compounds in food products by the method of ultra-performance liquid chromatography/high resolution mass-spectrometry 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Larionov V. V., Xu Shupeng, Kudiayarov V. N.** Control of hydrogen absorption by nickel films obtained upon magnetic spraying of zirconium alloy using the thermoEMF method 32
- Smetanina K. E., Andreev P. V., Lantsev E. A., Vostokov M. M., Malekhonova N. V.** X-ray diffraction layer-by-layer analysis of tungsten carbide-based hard alloys 38
- Semenov V. V.** Computer simulation of optical radiation scattering by aerosol media. 43

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Efimov A. G.** Electromagnetic and magnetic methods of non-destructive testing for control of damage accumulation in structural steels and alloys (review). . . . 49
- Pankov A. V., Tokar V. L., Petronyuk Yu. S., Levin V. M., Morokov E. S., Ryzhova T. B., Gulevsky I. V.** Determination of fracture toughness for carbon fiber reinforced plastics free of the crack initiator using the acoustic microscopy . . 58
- Red'kin V. E., Tkachenko Yu. S., Sukhodaev P. O., Lyamkin A. I.** Friction and wear tester 66

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Baranovskaya V. B.** Validation of analytical methods: case study. 72

INFORMATION

- The 90th anniversary of Moscow Power Engineering Institute 80

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yuri A.,

Academician of RAS, Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru

ALYMOV Mikhail I.,

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

BARINOV Sergey M.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V.,

Academician of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

DEDOV Alexey G.,

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A.,

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yuri A.,

Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.ru

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

KUSELMAN Ilya,

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

MATVIENKO Yuri G.,

Prof., Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MAKHUTOV Nikolay A.,

Corresponding member of RAS, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences Russian Federation, Moscow, Russia; e-mail: imash-ru@mail.ru

MOROZOV Evgeny M.,

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

Corresponding member of RAS, V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Moscow, Russia; e-mail: novikov@ipu.ru

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

SHPIGUN Oleg A.,

corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@igic.ras.ru

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**; Academician 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); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; 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**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; 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: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-5-11>**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧНЫХ КУРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАННАБИНОИДЫ, МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**© **Андрей Витальевич Оберенко^{1*}, Сергей Васильевич Качин², Сергей Андреевич Сагалаков²**¹ Экспертно-криминалистический центр Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу (г. Красноярск), Россия, 660058, г. Красноярск, ул. Ломоносова, 50; *e-mail: krasandrew@mail.ru² ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79.

*Статья поступила 26 апреля 2020 г. Поступила после доработки 2 июня 2020 г.
Принята к публикации 24 июня 2020 г.*

Для сравнительного исследования пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды, методом газовой хроматографии провели профильный анализ 40 экспертных образцов смесей, изъятых из незаконного оборота сотрудниками Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу. Установлено, что профили летучих полярных компонентов наполнителей пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды, хорошо проявляются и воспроизводятся, что наделяет их высокой идентификационной значимостью. Для сравнения профилей примесей выбрали 44 целевых соединения, которые обеспечивали наилучшую воспроизводимость площадей хроматографических пиков при повторных измерениях. После нормализации площадей хроматографических пиков целевых соединений рассчитали коэффициенты корреляции Пирсона и евклидовы расстояния, затем провели иерархическую кластеризацию полученных данных с построением дендрограмм, демонстрирующих уровни сходства образцов из различных партий. Установлено, что образцы могут быть отнесены к одной партии (рецептуре), если «связанные расстояния» между ними, рассчитанные на основе евклидовых расстояний, не превышают 0,14 отн. ед., а на основе коэффициентов корреляции Пирсона — 0,12 отн. ед. Предложенную газохроматографическую методику, которая включает профилирование примесей, выбор целевых соединений, нормализацию площадей их хроматографических пиков и последующую математическую обработку с применением кластерного анализа и расчетов коэффициентов корреляции Пирсона и евклидовых расстояний, можно рекомендовать для применения в экспертных исследованиях курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды.

Ключевые слова: газовая хроматография; курительные смеси; профилирование примесей; кластерный анализ.

COMPARATIVE STUDY OF PLASTIC SMOKING MIXTURES CONTAINING SYNTHETIC CANNABINOIDS USING GAS CHROMATOGRAPHY© **Andrey V. Oberenko^{1*}, Sergey V. Kachin², Sergey A. Sagalakov²**¹ Criminal Expertise Centre of the Transport Administration of the Ministry of Internal Affairs of Russia in the Siberian Federal District, 50 Lomonosova ul., Krasnoyarsk, 660058, Russia; *e-mail: krasandrew@mail.ru² Siberian Federal University, 79 Svobodnyi prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia.

Received April 26, 2020. Revised June 2, 2020. Accepted June 24, 2020.

We propose an algorithm for comparative study of plastic smoking mixtures containing synthetic cannabinoids using gas chromatography in the following configuration: a Crystal 5000.2 chromatograph (Russia) with a quartz capillary column ($L = 50$ m, $\varnothing = 0.32$ mm) with a grafted phase based on polyethylene glycol modified with nitroterephthalic acid and a flame ionization detector. Plastic smoking mixtures (40 samples) seized from illegal circulation by officers of the Transport Department of the Ministry of Internal Affairs of Russia in the Siberian Federal District were used as test samples. Mathematical processing of chromatograms was performed using Chromatek Analytic 2.5 and Unscrambler 11.0 programs. It is shown that profiles of the volatile polar components of the fillers of plastic smoking mixtures containing

synthetic cannabinoids are quite well manifested and reproduced, which gives them a very high identification value. To compare the profiles of impurities, 44 target compounds were selected, which provided the best reproducibility of the areas of chromatographic peaks during repeated measurements. The chromatographic peak areas of the target compounds were normalized, and the Pearson correlation coefficients and the Euclidean distances were calculated. A hierarchical clustering of the obtained data was carried out with construction of the dendrograms demonstrating the levels of the similarity of samples from different lots. It is shown that samples could be assigned to a single batch (recipe) if the Euclidean distances between the corresponding profiles do not exceed 0.14, and the Pearson distances — 0.12 rel.u. An algorithm procedure for the comparative study of plastic smoking mixtures containing synthetic cannabinoids using gas chromatography has been developed. This procedure includes profiling of the impurities, selection of the target compounds, normalization of the areas of their chromatographic peaks and subsequent mathematical processing using cluster analysis and calculation of Pearson correlation coefficients and Euclidean distances. The obtained results allow us to recommend the developed procedure for use in expert studies of smoking mixtures containing synthetic cannabinoids.

Keywords: gas chromatography; smoking mixtures; impurity profiling; cluster analysis.

Введение

Появление и последующее распространение новых психоактивных веществ на нелегальном рынке наркотиков является глобальной проблемой [1], причем значительная часть этих веществ приходится на синтетические каннабиноиды (СК) [2, 3]. Данные соединения часто используют для приготовления курительных смесей, которые особенно популярны среди молодежи благодаря их доступности, низкой стоимости и ожидаемой безопасности по сравнению с классическими наркотиками [4, 5]. Вместе с тем компоненты СК-содержащих курительных смесей в организме человека могут вызывать ряд тяжелых психических и соматических нарушений [6, 7]. В последние годы в различных регионах России в незаконном обороте стали доминировать СК-содержащие пластичные курительные смеси с рядом наполнителей [8]. Наряду с изучением их компонентного состава весьма важным для правоохранительных органов являются исследования по профилированию примесей, которые могут помочь эксперту ответить на ряд вопросов: источник наркотиков, способы производства, используемые прекурсоры, распространение сети и маршруты незаконного оборота, отношения дилер-пользователь [9, 10]. В СК-содержащих пластичных курительных смесях в качестве профильных примесей с идентификационной значимостью можно рассматривать летучие полярные компоненты (глицерин, органические кислоты и др.) [11].

В экспертной практике для исследования подобных образцов в основном используют методы хроматографии и ИК-спектроскопии [12, 13]. Мы использовали для этой цели метод газовой хроматографии (ГХ) с типичной для экспертных лабораторий комплектацией: хроматограф «Кристалл 5000.2» (Россия), капиллярные колонки с полярной привитой фазой (типа HP-FFAP), пламенно-ионизационный детектор (ПИД), что

позволяет эффективно разделить и идентифицировать полярные летучие компоненты курительных смесей, содержащих наиболее распространенные СК. Параметры ГХ-исследований подбирали в целях минимизации видоизменения компонентов образцов в процессе анализа с учетом рекомендаций, изложенных в работах [14 – 16].

Цель работы состояла в разработке методики сравнительного исследования СК-содержащих пластичных курительных смесей методом газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

Использовали хроматограф «Кристалл 5000.2» (Россия) с кварцевой капиллярной колонкой ($L = 50$ м, $\varnothing = 0,32$ мм) с привитой фазой на основе модифицированного нитротерефталевой кислотой полиэтиленгликоля (HP-FFAP) и ПИД, а также термостат ЕВ-18 (Jouan, Франция) и ультразвуковую ванну JP-008 (Skymen, Китай).

Условия измерений: температура инжектора — 190°C , детектора — 220°C ; программирование температуры термостата колонки от 60°C (начальная) до 200°C (конечная); скорость подъема температуры — $13^\circ\text{C}/\text{мин}$; время выдержки при начальной температуре — 2 мин, при конечной — 25 мин; скорость потока газа-носителя (гелия) — 1,0 мл/мин (гелий марки «А» производства ОАО «Газпром»); режим ввода пробы — с делением потока (Split 40:1); объем вводимой пробы — 1 мкл; состав газовой смеси для ПИД: водород (30 мл/мин), воздух (300 мл/мин), гелий (15 мл/мин).

Пробоподготовка. В качестве исследуемых образцов использовали СК-содержащие пластичные курительные смеси, изъятые из незаконного оборота сотрудниками Управления на транспорте МВД России по Сибирскому федеральному округу в 2018 г. Экспертные образцы готовили к анализу в соответствии с рекомендациями [15];

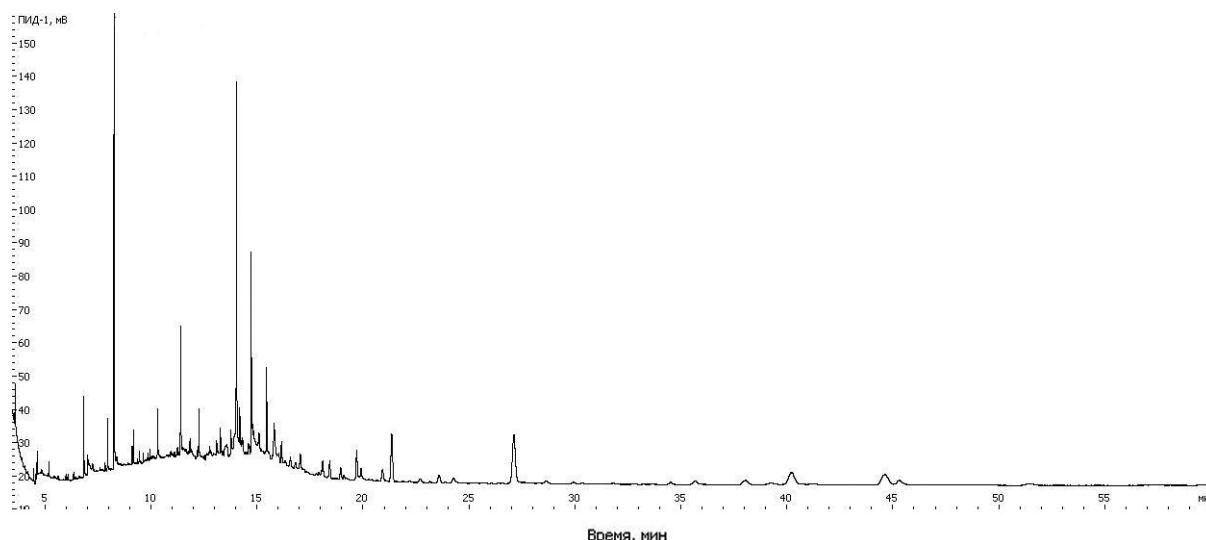


Рис. 1. Фрагмент типичной хроматограммы водно-метанольного экстракта экспертного образца пластичной курительной смеси

Fig. 1. Fragment of the typical chromatogram of the water-methanol extract of an expert sample of a plastic smoking mixture

навески массой 10 мг помещали в вials, добавляли по 1 мл метанола (хч, Merck) и 100 мкл дистиллированной воды; полученные смеси выдерживали 30 мин, подвергали ультразвуковой обработке в ванне в течение 3 мин и центрифугировали. Водно-метанольные экстракты далее исследовали методом ГХ.

Обработка хроматограмм. Для определения площадей хроматографических пиков компонентов использовали программу «Хроматэк Аналитик 2.5». Расчетные параметры для нормализации площадей хроматографических пиков, коэффициентов корреляции Пирсона, евклидовых расстояний, кластеризации и графиков получены с использованием программы Unscrambler 11.0.

Обсуждение результатов

При экспертных исследованиях синтетических наркотических средств и психотропных веществ методом ГХ результат считается информативным при наличии на хроматограмме как минимум пяти хроматографических пиков [12]. На рис. 1 приведен фрагмент типичной хроматограммы водно-метанольного экстракта экспертного образца: на ней достаточно четко проявляется свыше 20 пиков летучих компонентов, что свидетельствует о ее хорошей репрезентативности.

На рис. 2 приведены фрагменты хроматограмм водно-метанольных экстрактов трех экспертных образцов пластичных курительных смесей, предположительно полученных по разным рецептурам. Как видно из рис. 2, положение и интенсивность хроматографических пиков замет-

но различаются, что является весьма веским аргументом для эксперта.

На рис. 3 приведены фрагменты хроматограмм водно-метанольных экстрактов трех изъятых в разных местах экспертных образцов пластичных курительных смесей, предположительно относящихся к одной партии. В данном случае наблюдается хорошая сходимость в положении пиков, однако их интенсивности несколько разнятся.

Для сравнительного исследования схожести хроматограмм в экспертной практике используют различные методы: одним из них является метод «отпечатков пальцев», который предполагает практическое совпадение таких параметров, как число, время выхода, а также соотношение площадей хроматографических пиков [12, 13].

При значительном количестве образцов визуальное сравнение хроматограмм или профилей компонентов может быть достаточно сложным. В этом случае весьма эффективно применение численных методов обработки хроматограмм. Так, в работах [17, 18] были испытаны семь численных методов расстояния и подобия для оценки «связанных расстояний» между образцами из одной и той же партии и «несвязанных расстояний» между образцами из разных партий. Результаты показали, что для установления наличия или отсутствия связи между образцами лучше применять расчеты коэффициентов корреляции Пирсона и евклидовых расстояний.

В рамках настоящего исследования было протестировано в общей сложности около 40 образцов СК-содержащих пластичных курительных смесей, предположительно полученных по раз-

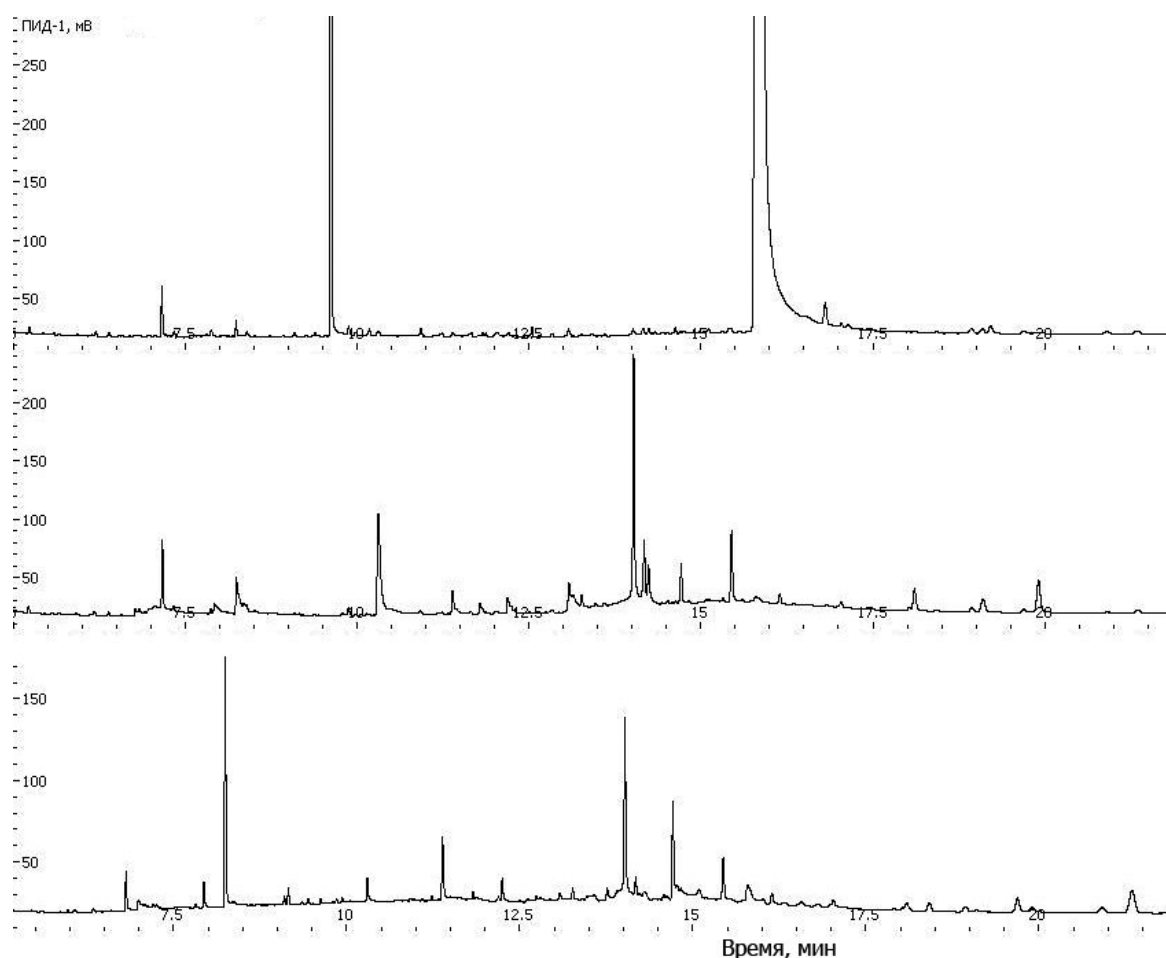


Рис. 2. Фрагменты хроматограмм водно-метанольных экстрактов экспертных образцов, предположительно полученных по разным рецептурам

Fig. 2. Fragments of the chromatograms of water-methanol extracts of expert samples, presumably made according to different formulations

ным или схожим рецептурам. В первую очередь проводили профильный ГХ-анализ образцов. Для сравнения профилей примесей были выбраны 44 идентифицированных ранее целевых соединения, которые обеспечивали наилучшую воспроизводимость площадей пиков при повторных хроматографических измерениях [8].

На втором этапе проводили нормализацию путем деления площади пика каждого целевого соединения на сумму площадей пиков всех целевых соединений на одной и той же хроматограмме. Нормализованную площадь хроматографического пика i -го компонента (x_i) рассчитывали по уравнению:

$$x_i = S_i / \sum_{i=1}^n S_i,$$

где S_i — площадь i -го пика; $\sum_{i=1}^n S_i$ — сумма площадей всех пиков на хроматограмме; n — количество пиков.

Далее рассчитывали евклидовы расстояния (ed_{kl}) и коэффициенты корреляции Пирсона (r_{kl}) по уравнениям:

$$ed_{kl} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_{il})^2},$$

$$r_{kl} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)(x_{il} - \bar{x}_l)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2 \sum_{i=1}^n (x_{il} - \bar{x}_l)^2}},$$

где x_{ik} и x_{il} — отклики (нормализованные площади) примеси i в образцах k и l ; $\bar{x}_k$, $\bar{x}_l$ — средние площади пиков в образцах k и l ; n — количество площадей пиков целевых соединений, используемых в расчетах расстояний.

Так как коэффициент корреляции Пирсона может меняться от -1 до 1 , использовали относительные расстояния $rd_{kl} = 1 - r_{kl}$, которые могут принимать значения от 0 до 2 .

На следующем этапе проводили иерархическую кластеризацию полученных данных методом одиночной связи с построением дендро-

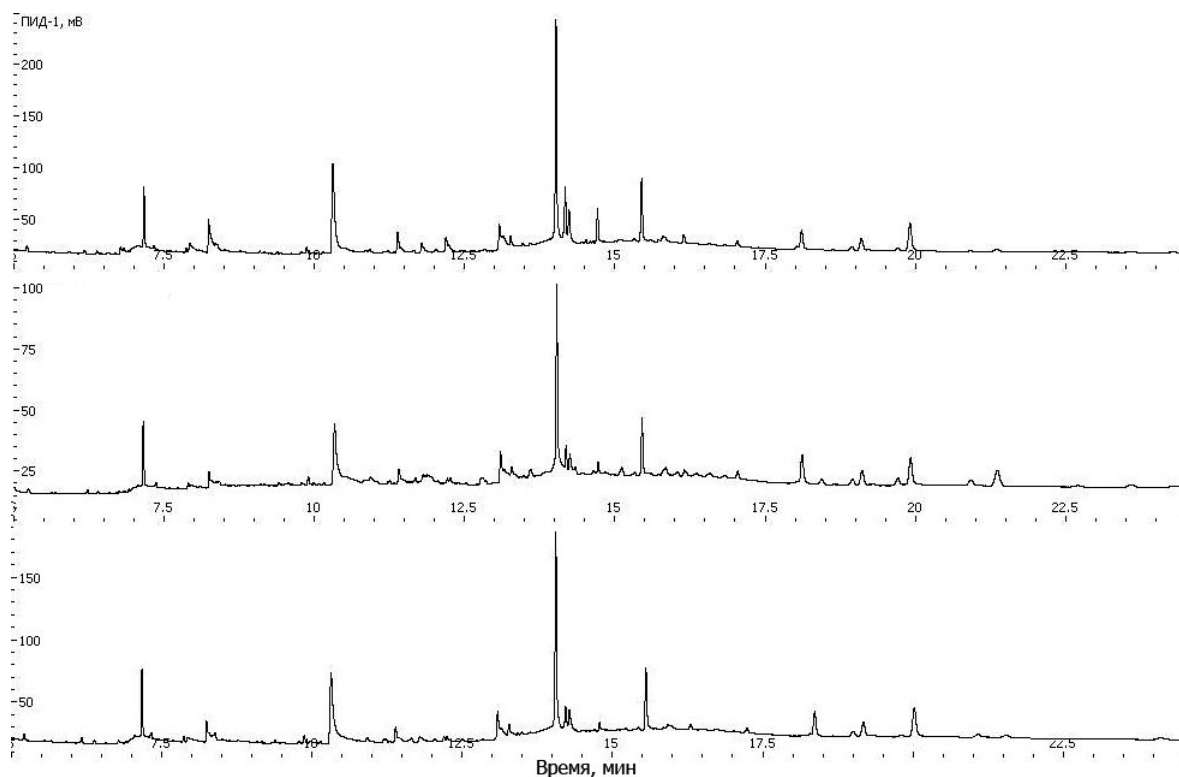


Рис. 3. Фрагменты хроматограмм водно-метанольных экстрактов экспертных образцов пластичных курительных смесей, предположительно относящихся к одной партии и изъятых в разных местах

Fig. 3. Fragments of chromatograms of water-methanol extracts expert samples of plastic smoking mixtures, presumably related to the same batch but seized in different places

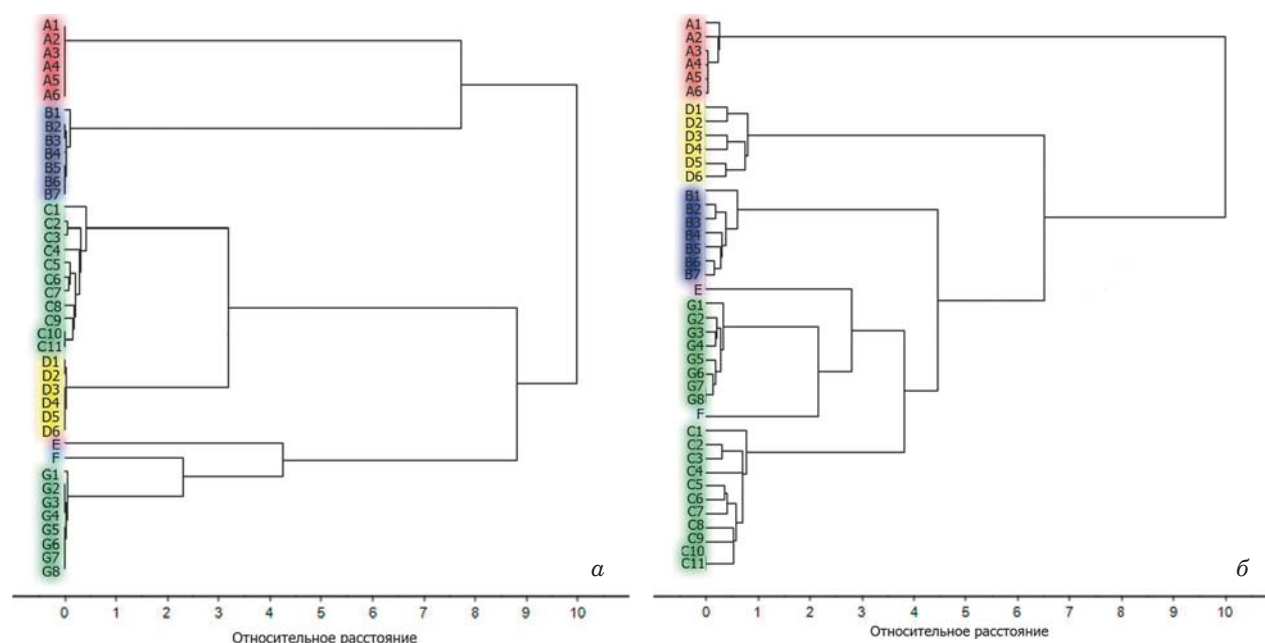


Рис. 4. Дендрограммы уровней сходства экспертных образцов на основе расчета коэффициентов корреляции Пирсона (а) и евклидовых расстояний (б)

Fig. 4. Dendrogram of the similarity levels of expert samples based on calculations of Pearson's correlation coefficients (а) and Euclidean distances (б)

грамм, демонстрирующих уровни сходства объектов различных групп образцов. Для облегчения

восприятия относительные расстояния масштабировали по шкале 0 – 10. В настоящей работе

«связанное расстояние» было определено как расстояние, рассчитанное для образцов из одной и той же или из различных партий, изготовленных с высокой степенью воспроизводимости по схожей рецептуре. Соответственно, «несвязанное расстояние» было определено как расстояние, рассчитанное при сравнении образцов с разными рецептурами, условиями изготовления или маршрутами доставки.

На рис. 4 приведены дендрограммы уровней сходства экспертных образцов на основе расчета коэффициентов корреляции Пирсона и евклидовых расстояний. Видно, что наблюдается отчетливое различие относительных расстояний между образцами из разных партий — 7 групп для 40 образцов. Так, «связанные расстояния» для образцов, предположительно изготовленных по схожим рецептурам ($A_1 - A_6$, $B_1 - B_7$, $C_1 - C_{11}$, $D_1 - D_6$, $G_1 - G_8$, E, F), рассчитанные на основе коэффициентов корреляции Пирсона, не превышают 0,12, а на основе евклидовых расстояний — 0,14 отн. ед. Напротив, «несвязанные расстояния» для образцов, предположительно полученных по разным рецептурам, находятся в интервалах 0,43 – 1,12 (расчеты на основе коэффициентов корреляции Пирсона) и 0,25 — 1,19 отн. ед. (расчеты евклидовых расстояний).

Таким образом, использованный в данной работе метод профилирования примесей с последующей математической обработкой хроматографических данных может быть дополнительным инструментом в установлении меры сходства между образцами СК-содержащих пластичных курительных смесей. Эти расчеты могут храниться в базе данных и при необходимости использоваться для подтверждения результатов визуального сравнения профилей.

Заключение

Разработан алгоритм сравнительного исследования СК-содержащих пластичных курительных смесей методом ГХ, включающий профилирование примесей, выбор целевых соединений, нормализацию площадей их хроматографических пиков, расчет коэффициентов корреляции Пирсона или евклидовых расстояний, иерархическую кластеризацию данных по методу одиночной связи и построение соответствующих дендрограмм.

Разработанная ГХ-методика позволяет весьма эффективно дифференцировать значительные массивы экспертных образцов и может быть рекомендована для применения в экспертно-криминалистических подразделениях для сравнительного анализа СК-содержащих пластичных курительных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. The challenge of new psychoactive substances. — NY: United Nations Office on Drugs and Crime, 2013. — 114 p.
2. **Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Types of synthetic cannabinoids seized from illicit trafficking in the territory of the Siberian Federal District (Russia) between 2009 – 2018 / *Forensic Sci. Int.* 2019. Vol. 302. Article 109902. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.109902.
3. **Анцыборов А. В., Мрыхин В. В.** Синтетические каннабиноиды: распространенность, механизмы формирования зависимости, психические нарушения, связанные с употреблением. Современное состояние проблемы / *Интерактивная наука*. 2017. Т. 14. № 4. С. 39 – 51. DOI: 10.21661/r-117272.
4. **Софронов Г. А., Головкин А. И., Баринков В. А. и др.** Синтетические каннабиноиды. Состояние проблемы / *Наркология*. 2012. Т. 11. № 10. С. 97 – 110.
5. **Макиев К. Т., Гладырев В. В., Любецкий Г. В. и др.** Современные угрозы национальной безопасности России (курительные смеси, содержащие аналоги каннабиноидов) и пути их преодоления / *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 2. С. 667.
6. **Шахова С. М., Винникова М. А.** Синтетические каннабиноиды («спайсы»): состояние проблемы / *Вопросы наркологии*. 2016. № 1. С. 35 – 75.
7. **Порядин Г. В., Шарпань Ю. В.** Патологические и клинические аспекты наркомании синтетическими каннабиноидами, входящими в состав курительных смесей «спайс» / *Лечебное дело*. 2015. № 3. С. 9 – 16.
8. **Оберенко А. В., Качин С. В., Сагалаков С. А.** Хромато-масс-спектрометрическое определение нелетучих компонентов наполнителей пластичных курительных смесей, содержащих синтетические каннабиноиды / *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*. 2019. Т. 22. № 4. С. 24 – 28. DOI: 10.29296/25877313-2019-04-04.
9. Drug characterization/impurity profiling background and concepts. Manual for use by national law enforcement authorities and drug testing laboratories. United Nations Office on Drugs and Crime. — NY: United Nations, 2001. — 14 p. <https://www.unodc.org/pdf/publications/st-nar-32-rev1.pdf>.
10. **Иванова Е. В., Журавлева О. С.** О методическом обеспечении экспертных исследований новых психоактивных соединений / *Вопросы экспертной практики*. 2017. № S1. С. 125 – 130.
11. **Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Profiling of impurities in samples of synthetic cannabinoids seized from illegal circulation in the siberian region of the Russian Federation / *J. Siberian Fed. Univ. Chem.* 2018. Vol. 11. N 3. P. 310 – 322. DOI: 10.17516/1998-2836-0077.
12. **Завьялова А. А., Завьялов В. В., Гладырев В. В. и др.** Методические основы установления общего источника происхождения синтетических наркотических средств и психотропных веществ: методические рекомендации. — М.: ЭКЦ МВД России, 2013. — 75 с.
13. **Сорокин В. И., Орлова О. С., Любецкий Г. В. и др.** Установление общности источника происхождения героина: методические рекомендации. — М.: ЭКЦ МВД России, 2002. — 80 с.
14. **Савчук С. А., Колесов Г. М., Нужный В. П.** Исследование химического состава и потенциальной токсичности спиртов и спиртных напитков хроматографическими методами / *Журн. аналит. химии*. 2007. Т. 62. № 6. С. 641 – 649. DOI: 10.1134/S1061934807060147.
15. **Ya L. I. U., Zhang Y., Maochang L. I.** Comparison between fragrant of shredded tobacco by HP-5MS and HP-FFAP / *Yunnan Chemical Technology*. 2006. Vol. 33. N 6. P. 44 – 48. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00256-5.
16. **Pitipong W., Sittiwat L.** Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce / *Food Chem.* 2003. Vol. 83. N 4. P. 619 – 629. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00256-5.
17. **Inoue H., Kanamori T., Ivata Y. T., et al.** Methamphetamine impurity profiling using a 0.32 mm i.d. nonpolar capillary

column / Forensic Sci. Int. 2003. Vol. 135. N 1. P. 42 – 47. DOI: 10.1016/S0379-0738(03)00176-2.

18. **Andersson K., Lock E., Jalava K., et al.** Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. VI. Evaluation of methods for comparison of amphetamine / Forensic Sci. Int. 2007. Vol. 169. N 1. P. 86 – 99. DOI: 10.1016/j.forsciint.2006.10.020.

REFERENCES

1. The challenge of new psychoactive substances. — NY: United Nations Office on Drugs and Crime, 2013. — 114 p.
2. **Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Types of synthetic cannabinoids seized from illicit trafficking in the territory of the Siberian Federal District (Russia) between 2009 – 2018 / Forensic Sci. Int. 2019. Vol. 302. Article 109902. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.109902.
3. **Antsyborov A. V., Mrykhin V. V.** Synthetic cannabinoids: prevalence, mechanisms of addiction, mental disorders associated with use. The current state of the problem / Interakt. Nauka. 2017. Vol. 4. N. 14. P. 39 – 51. DOI: 10.21661/r-117272 [in Russian].
4. **Sofronov G. A., Golovko A. I., Barinov V. A., et al.** Synthetic cannabinoids. State of the problem / Narkologiya. 2012. Vol. 11. N 10. P. 97 – 110 [in Russian].
5. **Makiev K. T., Gladyshev V. V., Lyubetskii G. V., et al.** Modern threats to the national security of Russia (smoking mixtures containing cannabinoid analogues) and ways to overcome them / Sovr. Probl. Nauki i Obrazov. 2015. N 2. P. 667 [in Russian].
6. **Shakhova S. M., Vinnikova M. A.** Synthetic cannabinoids (“spice”): state of the problem / Vopr. Narkol. 2016. N 1. P. 35 – 75 [in Russian].
7. **Poryadin G. V., Sharpan’ Yu. V.** Pathophysiological and clinical aspects of drug addiction with synthetic cannabinoids that are part of the Spice smoking blends / Lech. Delo. 2015. N 3. P. 9 – 16 [in Russian].
8. **Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** GC-MS determination of non-volatile components of diluents in plastic smoking blends containing synthetic cannabinoids / Vopr. Biol. Med. Farm. Khimii. 2019. Vol. 22. N 4. P. 24 – 28 [in Russian]. DOI: 10.29296/25877313-2019-04-04.
9. Drug characterization/impurity profiling background and concepts. Manual for use by national law enforcement authorities and drug testing laboratories. United Nations Office on Drugs and Crime. — NY: United Nations, 2001. — 14 p. <https://www.unodc.org/pdf/publications/st-nar-32-rev1.pdf>.
10. **Ivanova E. V., Zhuravleva O. S.** On methodic provision for expert research of new psychoactive compounds / Vopr. Ékspert. Prakt. 2017. N S1. P. 125 – 130 [in Russian].
11. **Oberenko A. V., Kachin S. V., Sagalakov S. A.** Profiling of impurities in samples of synthetic cannabinoids seized from illegal circulation in the siberian region of the Russian Federation / J. Siberian Fed. Univ. Chem. 2018. Vol. 11. N 3. P. 310 – 322. DOI: 10.17516/1998-2836-0077.
12. **Zavyalova A. A., Zavyalov V. V., Gladyshev V. V., et al.** Methodological bases for establishing the common source of origin of synthetic narcotic drugs and psychotropic substances: Methodological recommendations. — Moscow: ÉKTs MVD Rossii, 2013. — 75 p. [in Russian].
13. **Sorokin V. I., Orlova O. S., Lyubetskii G. V., et al.** Establishment a common source of heroin origin: Methodological recommendations. — Moscow: ÉKTs MVD Rossii, 2002. — 80 p. [in Russian].
14. **Savchuk S. A., Kolesov G. M., Nuzhnyi V. P.** Chromatographic study of the chemical composition and potential toxicity of spirits and alcoholic beverages / J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62. N 6. P. 575 – 582. DOI: 10.1134/S1061934807060147.
15. **Ya L. I. U., Zhang Y., Maochang L. I.** Comparison between fragrant of shredded tobacco by HP-5MS and HP-FFAP / Yunnan Chemical Technology. 2006. Vol. 33. N 6. P. 44 – 48. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00256-5.
16. **Pitipong W., Sittiwat L.** Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce / Food Chem. 2003. Vol. 83. N 4. P. 619 – 629. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00256-5.
17. **Inoue H., Kanamori T., Ivata Y. T., et al.** Methamphetamine impurity profiling using a 0.32 mm i.d. nonpolar capillary column / Forensic Sci. Int. 2003. Vol. 135. N 1. P. 42 – 47. DOI: 10.1016/S0379-0738(03)00176-2.
18. **Andersson K., Lock E., Jalava K., et al.** Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. VI. Evaluation of methods for comparison of amphetamine / Forensic Sci. Int. 2007. Vol. 169. N 1. P. 86 – 99. DOI: 10.1016/j.forsciint.2006.10.020.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-12-22>

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И КИНЕТИКА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДНО-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭКСТРАКТОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

© Владимир Анатольевич Волков^{1*}, Михаил Викторович Воронков¹, Вячеслав Михайлович Мисин¹, Елизавета Сергеевна Федорова^{2,3}, Игорь Александрович Родин², Андрей Николаевич Ставрианиди^{2,3}

¹ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, 4; *e-mail: vl.volkov@mail.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3.

³ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

*Статья поступила 13 мая 2020 г. Поступила после доработки 13 мая 2020 г.
Принята к публикации 24 июня 2020 г.*

В производстве лечебных и косметических средств для наружного применения в качестве одного из действующих компонентов широко используют водно-пропиленгликолевые экстракты лекарственных растений. Однако в научной литературе практически отсутствуют данные об экстрагирующей эффективности водно-пропиленгликолевых смесей и химическом составе водно-пропиленгликолевых экстрактов растительного сырья, а в документации производителя указаны исключительно характеристики продукта, не связанные с его биологической активностью. В исследовании методом ВЭЖХ/МС/МС на примере цветков ромашки аптечной установлено, что водно-пропиленгликолевые и водно-этанольные извлечения близки по составу фенольных соединений. Доминирующими соединениями водно-пропиленгликолевого экстракта цветков ромашки являются апигенин и его гликозиды (апигенин-7-глюкозид, апигенин-7-О-6-О-малонил-D-глюкозид, апигенин-7-ацетил-глюкозид, ацетил-малонил-апигенин-7-О-глюкозид). Обнаружены 5,4'-диокси-3,6,7,3'-тетраметоксифлавоны, *цис*- и *транс*-формы 2-О-глюкопиранозида 2-гидрокси-4-метокси-коричной кислоты, 7-метоксикумарин. Спектрально-аналитические характеристики водно-пропиленгликолевых экстрактов ряда лекарственных растений, наиболее востребованных в косметической промышленности, исследованы в УФ-видимом диапазоне, выявлены экстракты с наилучшими защитными свойствами в отношении УФ-излучения А и В диапазонов (листья шалфея лекарственного, цветков ромашки аптечной, травы тысячелистника обыкновенного) и свободных радикалов (экстракты листьев зеленого чая, травы зверобоя продырявленного), а также экстракты с наиболее высоким содержанием флавоноидов (травы зверобоя продырявленного, листья шалфея лекарственного). При экстрагировании сырья одной и той же партии оптическая плотность на длине волны 270 нм связана с параметрами извлечения флавоноидов, антиоксидантов и сухого вещества функциональной зависимостью, что очень удобно для экспресс-контроля производственных процессов в целях получения продукта с воспроизводимыми характеристиками. Выведены формулы для расчета содержания антиоксидантов в экстрактах по ДФПГ-методу в сравнении со стандартными образцами рутина и галловой кислоты, проведена интерпретация получаемых для экстрактов различного вида сырья данных в сравнении с показателями иных методов анализа. Продемонстрирована высокая повторяемость формы спектральных кривых экстракта цветков ромашки вне зависимости от источника сырья, что в сочетании с индивидуальностью формы кривых для экстрактов сырья различных видов может быть использовано в качестве одного из критериев подлинности. Предложенным УФ-спектрометрическим методом исследована динамика экстракции цветков ромашки при различных параметрах процесса (температура, соотношение пропиленгликоля и воды в экстрагенте). Установлено, что оптимальной является экстракция сырья 50 %-ным водным пропиленгликолем при температуре 50 °С в течение 4 ч.

Ключевые слова: антиоксиданты; флавоноиды; экстракты растений; ДФПГ; стандартизация; пропиленгликоль; ромашка.

CHEMICAL COMPOSITION, ANTIOXIDANT ACTIVITY, STANDARDIZATION AND KINETICS OF PRODUCTION OF WATER-PROPYLENE GLYCOL EXTRACTS OF MEDICINAL PLANTS

© Vladimir A. Volkov^{1*}, Mikhail V. Voronkov¹, Vyacheslav M. Misin¹, Elizaveta S. Fedorova^{2,3}, Igor A. Rodin², Andrey N. Stavrianidi^{2,3}

¹ Emanuel Institute of biochemical physics RAS, 4 Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: vl.volkov@mail.ru

² Lomonosov Moscow state University, GSP-1, 1/3 Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia.

³ Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, 31 bld. 4, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia.

Received May 13, 2020. Revised May 13, 2020. Accepted June 24, 2020.

Water-propylene glycol extracts of medicinal plants are widely used as active components in therapeutic and cosmetic products for external use. However, sparse data on the extracting efficiency of water-propylene glycol mixtures and chemical composition of water-propylene glycol extracts of plant raw materials are available in the scientific literature. Usually the manufacturer documentation also provides information about characteristics of the products that are not related to their biological activity. The results of HPLC/MS/MS study of *Matricaria chamomilla* L. flowers have shown that water-propylene glycol and water-ethanol extracts are similar in the composition of phenolic compounds: the dominant compounds of water-propylene glycol extract of *Matricaria chamomilla* L. flowers are apigenin and its glycosides (apigenin-7-glucoside, apigenin-7-O-6-O-malonyl-D-glycoside, apigenin-7-acetylglucoside, acetyl-malonyl-apigenin-7-O-glycoside), as well as 5,4'-dioxy-3,6,7,3'-tetramethoxyflavone, *cis*- and *trans*-forms of 2-O-glucopyranoside 2-hydroxy-4-methoxycoric acid, 7-methoxycumarin. Spectral and analytical characteristics in the UV-visible range of the spectra of water-propylene glycol extracts of a number of medicinal plants most often used in the cosmetic industry were studied to reveal extracts with the highest protective properties against UV radiation in A and B areas (extracts of *Salvia officinalis* L. leaves, *Matricaria chamomilla* L. flowers, *Achillea millefolium* L. grass), free radicals (extracts of *Camellia sinensis* L. leaves, *Hypericum perforatum* L. herb), and the highest content of flavonoids (extracts of *Hypericum perforatum* L. herb, leaves of *Salvia officinalis* L.) were revealed. When extracting raw materials from the same batch, the optical density at a wavelength of 270 nm is associated with the content of flavonoids, antioxidants and dry matter by a functional relationship, which is very convenient for rapid control of extraction processes in order to obtain a product with reproducible characteristics. Formulas for calculating the content of antioxidants in extracts using the DPPH method in comparison with standard samples of rutin and gallic acid are derived. Interpretation of data on the antioxidant content in different extracts in comparison with other analytical parameters are also presented. Demonstrated high repeatability of the shape of the spectral curves of *Matricaria chamomilla* L. flowers extract, observed regardless of the source of raw materials can be used in combination with the individuality of the curve shape of the extracts of raw materials of different types as one of the authenticity criteria. The proposed UV-spectrometric method was used to study the dynamics of *Matricaria chamomilla* L. flower extraction under different process parameters (temperature, propylene glycol/water ratio in the extractant). It is shown that extraction of raw materials with 50% water-propylene glycol for 4 h at a temperature of 50°C is optimal.

Keywords: antioxidants; flavonoids; plant extracts; DPPH; standardization; propylene glycol; chamomile; *Matricaria chamomilla* L.

Введение

Вторичный метаболизм растений является основной химической стратегией адаптации представителей этого царства живого мира к окружающей среде. По сути растительный мир является природной лабораторией синтеза исключительно разнообразных по своей структуре низкомолекулярных биологически активных соединений. Вследствие длительного сосуществования биологических видов большинство этих соединений (за исключением группы алкалоидов) обладает более низкой токсичностью по сравнению с продуктами искусственного синтеза. Поэтому несмотря на развитие технологий молекулярного дизайна синтетических лекарственных средств, интерес к средствам растительного происхождения растет. Так, по данным Национальной медицинской библиотеки США (<http://ncbi.nlm.nih.gov>) ежегодное число научных публикаций по флавоноидам в мире с 1989 по 2018 г. возросло почти в 20 раз. Экстракты лекарственных растений входят в состав большинства средств по уходу за кожей и полостью рта. В связи с наличием у этанола раздражающего действия при наружном применении, а также способности расслаивать жировые эмульсионные основы этих средств, в качестве экстрагента для извлечения БАВ из растительного сырья применяют в основном 1,2-пропиленгликоль и его смеси с водой. Пропиленгликоль улучшает проникновение компонентов растительных экстрактов в слои кожного покрова [1]. Технология CO₂-экстракции имеет высокую себестоимость и позволяет извлекать лишь гидрофобные соединения; при этом не извлекаются гликозиды и часть

//ncbi.nlm.nih.gov) ежегодное число научных публикаций по флавоноидам в мире с 1989 по 2018 г. возросло почти в 20 раз. Экстракты лекарственных растений входят в состав большинства средств по уходу за кожей и полостью рта. В связи с наличием у этанола раздражающего действия при наружном применении, а также способности расслаивать жировые эмульсионные основы этих средств, в качестве экстрагента для извлечения БАВ из растительного сырья применяют в основном 1,2-пропиленгликоль и его смеси с водой. Пропиленгликоль улучшает проникновение компонентов растительных экстрактов в слои кожного покрова [1]. Технология CO₂-экстракции имеет высокую себестоимость и позволяет извлекать лишь гидрофобные соединения; при этом не извлекаются гликозиды и часть

агликонов таких важных растительных БАВ, как флавоноиды, и другие фенольные соединения.

Несмотря на широкое применение водно-пропиленгликолевых (ВПГ) и пропиленгликолевых (ПГ) экстрактов в косметической промышленности, в научной литературе практически отсутствуют данные об исследованиях их состава и свойств, а также о разработке методов их стандартизации. В связи с этим в спецификациях на экстракты производители, в том числе европейские, как правило, указывают лишь сведения, требуемые действующими регламентирующими актами, но не связанные с биологической активностью экстрактов (плотность, показатель преломления, массовая доля нелетучих веществ). Поэтому разработка методик стандартизации и установления показателей качества водно-пропиленгликолевых экстрактов является актуальной.

Свободные радикалы и окислительный стресс являются одними из основных факторов, лежащих в основе физико-химических механизмов повреждения биомакромолекул, клеток, тканей и органов, в том числе фотоповреждения и старения кожи, злокачественного перерождения ее клеток и других заболеваний. Кожа как орган, непосредственно контактирующий с внешней средой, помимо воздействия эндогенных факторов, инициирующих свободнорадикальное окисление, подвергается наибольшему воздействию факторов внешней среды, таких как УФ-радиация, фотосенсибилизаторы, другие токсичные вещества, участвующие в реакциях с образованием свободных радикалов. В связи с этим антиоксиданты (АО) являются одними из важнейших действующих веществ в профилактических средствах для наружного применения.

Растительные фенолы, помимо ингибирования свободных радикалов, при нанесении на кожу оказывают защитное действие и благодаря наличию широких интенсивных полос поглощения в УФ-области электромагнитного спектра. Известно, что солнечное излучение с длинами волн 320 – 400 нм (А-диапазон) способно проникать в кожные покровы на глубину до 1 мм [2], т.е. на половину и более толщины дермы, при этом обладая способностью повреждать ДНК, вызывать рак и снижение иммунитета. Поскольку прооксидантное действие УФ-излучения реализуется не только через фотодеструкцию молекул, но и через активацию по различным механизмам экспрессии оксидаз, в частности, циклооксигеназы-2 [3], способность многих флавоноидов снижать активность этого фермента является важным фактором защитного действия экстрактов растений на кожу. Подавление активности циклооксигеназы снижает и активность металлопро-

теаз, что предотвращает разрушение фибрилл коллагена в межклеточном матриксе.

Многие растительные фенолы путем непосредственного взаимодействия с гидрофобными участками коллагена стабилизируют его фибриллы и способствуют их более быстрой сборке из отдельных молекул [4, 5].

В исследованиях выявлены и другие механизмы защитного действия растительных фенолов на кожу: активация ферментов эндогенной антиоксидантной защиты [6], индукция меланогенеза меланоцитами путем активации экспрессии соответствующих генов [7], повышение экспрессии аквапорина 3 (способствует нормализации нарушенного в результате УФ-облучения солевого и осмотического баланса клетки) [8], активация белка — супрессора опухолей p53 [9].

Корреляции химического строения и активности в большинстве случаев не установлены. Разнообразие механизмов защитного действия и молекулярных мишеней растительных фенолов свидетельствует о том, что действует либо комплекс соединений, взаимно усиливающих эффекты друг друга, либо компонент, количественно значительно преобладающий над всеми остальными. Поэтому стандартизацию и определение параметров качества экстрактов можно проводить на основе интегральных параметров.

Объекты и методы исследования

При выборе видов лекарственных растений для приготовления экстрактов и последующих исследований предпочтение было отдано наиболее востребованным крупными отечественными производителями косметической продукции.

Высушенное растительное сырье приобретали у специализированных поставщиков: трава зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.), листья шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), цветки календулы лекарственной (*Calendula officinalis* L.), цветки ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), трава сабельника болотного (*Comarum palustre* L.), листья крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.), листья зеленого чая (*Camellia sinensis* L.), трава череды трехраздельной (*Bidens tripartita* L.), плоды облепихи крушиновидной (*Hippophae rhamnoides* L.), трава тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium* L.).

Экстракцию сухого лекарственного растительного сырья 50 %-ным водным 1,2-пропиленгликолем осуществляли при массовом соотношении сырья и экстрагента 1:19 при температуре 50 °С в течение 4 ч в условиях постоянного перемешивания. Экстракты фильтровали через трехслойный фильтр из марли и очищали центрифугированием при 5000 мин⁻¹ в течение 20 мин.

Динамику изменения аналитических характеристик экстрактов в процессе извлечения веществ из растительного сырья изучали на примере ромашки аптечной (регион произрастания — Белоруссия, размер частиц — 1–5 мм) при различных режимах (температура, соотношение воды и пропиленгликоля) и периодическом перемешивании с отбором проб по 10 мл в различные моменты времени в течение периода экстракции. Массовое отношение сырья и экстрагента (гидромуль) — 1:19 (50 г сырья на 950 г растворителя).

Спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометра «СФ-2000» (Россия).

Антирадикальные АО определяли, основываясь на спектрометрическом наблюдении за их взаимодействием со стабильным хромоген-радикалом — 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [10, 11]. К исследуемому образцу добавляли 2,7 мл $8,1 \cdot 10^{-5}$ М раствора ДФПГ в этаноле, после чего объем реакционной системы довели этанолом до 3,6 мл и помещали в термостат при $T = 293$ К на 30 мин. Точно по окончании этого интервала времени измеряли оптическую плотность раствора на длине волны 517 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. При этом изменением объема образца добивались того, чтобы глубина превращения радикала ДФПГ по окончании эксперимента, измеряемая по его оптическому поглощению, составляла от 15 до 70 %. Глубину превращения ДФПГ рассчитывали по формуле:

$$\zeta = 1 - D_{\text{эксп}}/D_{\text{контр}}, \quad (1)$$

где $D_{\text{эксп}}$ — оптическая плотность реакционной системы через 30 мин после начала реакции; $D_{\text{контр}}$ — оптическая плотность контрольного раствора; ζ — глубина превращения ДФПГ через 30 мин после смешивания реагентов.

В контрольном опыте вместо раствора экстракта в реакционную систему вводили 96 %-ный этанол.

Формула для расчета концентрации АО в экстракте (мг/л) в сравнении с раствором стандартного образца (СО) галловой кислоты имеет следующий вид:

$$[\text{АО}]_{\text{экстр}} = 1,7 \cdot 10^5 \cdot [\text{ДФПГ}]_0 V_{\text{сист}} \zeta / (4,7 V_{\text{ал}}), \quad (2)$$

где $[\text{ДФПГ}]_0$ — начальная концентрация ДФПГ в реакционной системе, моль/л; $V_{\text{сист}}$ — объем реакционной системы, мл; $V_{\text{ал}}$ — объем экстракта, введенный в реакционную систему, мл; 4,7 — стехиометрический коэффициент ингибирования ДФПГ галловой кислотой в выбранных условиях эксперимента. При переходе к концентрациям

АО в сравнении со стандартным раствором рутин данные умножали на коэффициент 2,04 (учитывает соотношение стехиометрических коэффициентов ингибирования рутина и галловой кислоты и соотношение их молярных масс).

Флавоноиды определяли по модифицированной методике Государственной фармакопеи XIII издания, основанной на комплексообразовании некоторых групп флавоноидов с катионом Al^{3+} (в качестве реакционной среды служила смесь воды и пропиленгликоля в объемном соотношении 1:1). 1 мл анализируемого экстракта смешивали с 1 мл 2 %-ного раствора AlCl_3 в 50 %-ном водном пропиленгликоле, добавляли 10 мл 50 %-ного водного пропиленгликоля и через 20 мин определяли оптическую плотность на длине волны 414 нм, при необходимости проводя дополнительное разбавление. Для приготовления фонового раствора 1 мл того же экстракта смешивали с 11 мл 50 %-ного водного пропиленгликоля и добавляли несколько капель уксусной кислоты. Содержание флавоноидов в образце рассчитывали по градуировочному графику, построенному с использованием СО рутина.

Содержание сухого остатка также определяли по модифицированной методике Государственной фармакопеи XIII издания. Бюкс сушили в сушильном шкафу при температуре 184–189 °С в течение 15–20 мин, охлаждали (50 ± 2) мин в эксикаторе над хлоридом кальция и взвешивали с погрешностью взвешивания не более 0,2 мг. Сушку бюкса проводили до тех пор, пока расхождение между последовательными взвешиваниями не станет менее 0,0002 г.

В бюкс вносили около 1 г экстракта, взвешивали и сушили в сушильном шкафу при температуре 184–189 °С в течение 4 ч. По окончании высушивания бюкс с продуктом выдерживали в эксикаторе над хлоридом кальция в течение (50 ± 2) мин и снова взвешивали. Высушивание продолжали до тех пор, пока разница между двумя последующими взвешиваниями не станет менее 0,0001 г.

Компонентный анализ экстрактов ромашки аптечной проводили методом ВЭЖХ-МС/МС. Образцы экстрактов разбавляли в 10 раз подвижной фазой перед проведением анализа. Использовали гибридный (ионная ловушка, времяпролетный масс-анализатор) масс-спектрометр LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония), снабженный источником электрораспылительной ионизации при атмосферном давлении. Хроматографическая система LC-20 (Shimadzu, Япония) состояла из насосного модуля LC-20AD, системы автоматического ввода пробы SIL-20AC, термостата колонок CTO-20AC, диодно-матричного детектора SPD-M20A и блока управления CBM-20AC. Раз-

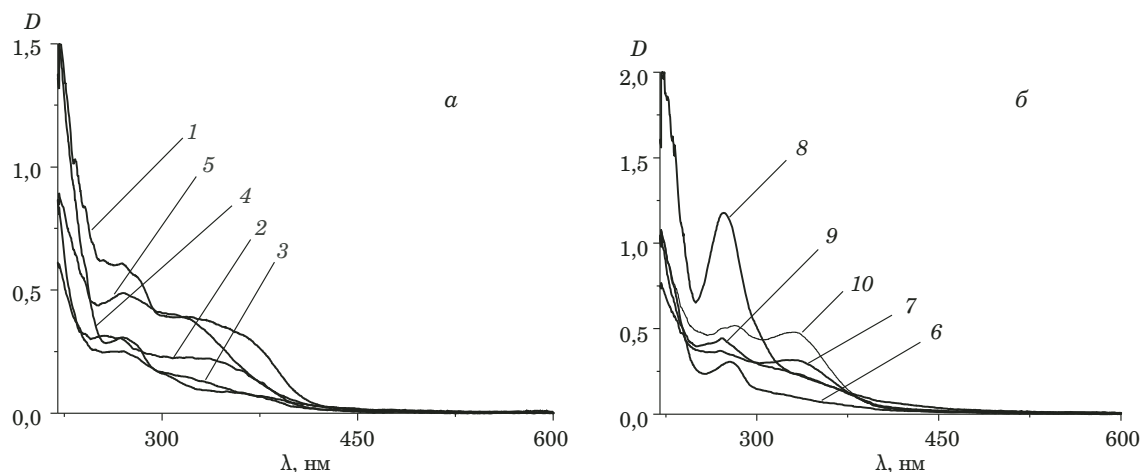


Рис. 1. УФ-спектры 50 %-ных водно-пропиленгликолевых экстрактов лекарственных растений при 100-кратном разбавлении: 1 — зверобоя продырявленного; 2 — календулы лекарственной; 3 — крапивы двудомной; 4 — облепихи крушиновидной; 5 — ромашки аптечной (а); 6 — сабельника болотного; 7 — тысячелистника обыкновенного; 8 — зеленого чая; 9 — череды трехраздельной; 10 — шалфея лекарственного (б)

Fig. 1. UV spectra of 100-fold diluted 50% water-propylene glycol extracts of medicinal plants: 1 — *Hypericum perforatum* L.; 2 — *Calendula officinalis* L.; 3 — *Urtica dioica* L.; 4 — *Hippophae rhamnoides* L.; 5 — *Matricaria chamomilla* L. (a); on the right 6 — *Comarum palustre* L.; 7 — *Achillea millefolium* L.; 8 — *Camellia sinensis* L.; 9 — *Bidens tripartita* L.; 10 — *Salvia officinalis* L. (b)

деление проводили на колонке с привитыми C_{18} -группами Zorbax C_{18} ($4,6 \times 250$ мм, диаметр частиц — 5 мкм) производства Agilent (США) с использованием бинарной системы растворителей — деионизованная вода с добавкой 0,05 % муравьиной кислоты и ацетонитрил. В течение анализа концентрация ацетонитрила линейно увеличивалась от 5 до 95 % за 40 мин, далее ее поддерживали постоянной в течение 5 мин, затем система уравнивалась на начальных условиях (5 % ацетонитрила) в течение 5 мин. Скорость потока составляла 0,5 мл/мин, температура колонки — 25 °С, объем вводимой пробы — 10 мкл. Спектры поглощения регистрировали в диапазоне длин волн от 190 до 750 нм с частотой 3,125 Гц. Температура ячейки — 40 °С. Масс-спектрометр был настроен таким образом, чтобы каждое полное МС-сканирование (m/z 100 – 1200) в режиме профилирования регистрировалось во времяпролетном анализаторе с разрешением 15 000 при m/z 200. Спектры регистрировали попеременно в режиме положительных и отрицательных ионов с периодом 0,8 с. Время накопления ионов составляло 10 мс, напряжение на капилляре в источнике ионизации устанавливали равным +4,5 и –3,5 кВ для детектирования положительных и отрицательных ионов соответственно. Поток газа-распылителя — 1,5 л/мин, температура нагревательного блока и температура линии десольватации — 200 °С. Обработку данных проводили в программе GCMS Solution (Shimadzu, Япония).

Математическую обработку данных в настоящем исследовании проводили с помощью ПО

Microcal Origin Pro 8.5. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 проводили от 2 до 4 параллельных определений.

Обсуждение результатов

Прямая фотометрия и возможности ее использования в определении качества сырья и мониторинге динамики экстракции на примере ромашки аптечной. УФ-спектроскопические характеристики всех исследованных экстрактов в диапазоне длин волн свыше 250 нм определяются наличием фенольных соединений [12] (рис. 1), которые дают характерный пик около 270 нм, в спектрах некоторых экстрактов несколько смещенный в длинноволновую (шалфей, сабельник) или коротковолновую область (календула). В области 310 – 370 нм большинство экстрактов также имеют пик или плечо; таким образом, чем интенсивнее и сильнее смещен в длинноволновую область этот пик, тем эффективнее может работать добавка этого экстракта в средство для наружного применения в качестве защитного светофильтра. Сантиметровый слой разбавленного в 100 раз образца в кювете соответствует по поглощающей способности пленке неразбавленного экстракта толщиной 100 мкм. Такая пленка экстракта шалфея (см. рис. 1, кривая 5) обеспечит почти равномерное трехкратное ослабление света во всем потенциально опасном диапазоне длин волн. Однако при использовании экстрактов для приготовления наружных средств необходимо учитывать, что, например, гиперин, являющийся одним из основных полифено-

лов зверобоя, оказывает фотосенсибилизирующее действие [13].

Несмотря на общие черты, формы спектров достаточно индивидуальны и могут быть использованы в качестве одного из критериев подлинности экстракта и сырья [14].

Применение метода прямой фотометрии в целях контроля процесса экстракции очень удобно, поскольку почти не требует пробоподготовки. Рассмотрим это на примере получения 50 %-ного водно-пропиленгликолевого экстракта ромашки аптечной.

По данным проведенного исследования методом ВЭЖХ/УФ/МС при водно-пропиленгликолевой экстракции использованных нами образцов сырья ромашки аптечной из группы флавоноидов были идентифицированы апигенин и его производные (апигенин-7-О-глюкопиранозид (космосин); ацетил-апигенин-7-О-глюкопиранозид, малонил-7-О-глюкопиранозид, ацетил-малонил-апигенин-7-О-глюкопиранозид в различных изомерных формах по месту присоединения ацилирующей группы), а также 5,4'-диокси-3,6,7,3'-тетраметоксифлавоны. Соединения с временами удерживания 14,33 и 16,36 мин имеют брутто-формулу $C_{16}H_{20}O_9$ ($[M-H]^-$ 355,1016, $\Delta = -5,3$ м.д.), что в совокупности с данными о массе молекулярного иона $[M+Na]^+$ 379,1003 и массах продуктов фрагментации 177,0542 и 195,0649 свидетельствует о том, что эти соединения являются моноглюкозидами феруловой кислоты или ее изомеров [15]. Методом ВЭЖХ-ЯМР в работе [16] было доказано, что в водно-этанольных экстрактах ромашки содержатся изомерные *цис*- и *транс*-формы 2-О-глюкопиранозиды 2-гидрокси-4-метоксикоричной кислоты, которая изомерна феруловой и является предшественником 7-метоксикумарина. На основании сопоставления представленных в работе [16] данных с полученными из УФ и МС спектров пиков 2, 3 и 9 (рис. 2) можно сделать вывод о присутствии данных соединений в водно-пропиленгликолевом экстракте. Пик 1 со временем удерживания 7,2 мин предварительно идентифицирован как принадлежащий дигликозиду моноядерного фенольного соединения на основании установленной брутто-формулы $C_{22}H_{30}O_{12}$ ($[M+H]^+$ 487,1791, $\Delta = -3,9$ м.д.) и УФ-спектра с максимумом поглощения при 280 нм. Из литературы [17] известно, что в водно-этанольных экстрактах апигенин и его производные являются доминирующими соединениями, как и в рассматриваемых здесь водно-пропиленгликолевых экстрактах ромашки. Таким образом, водно-пропиленгликолевый и водно-этанольный экстракты имеют существенное сходство по составу основных извлекаемых соединений.

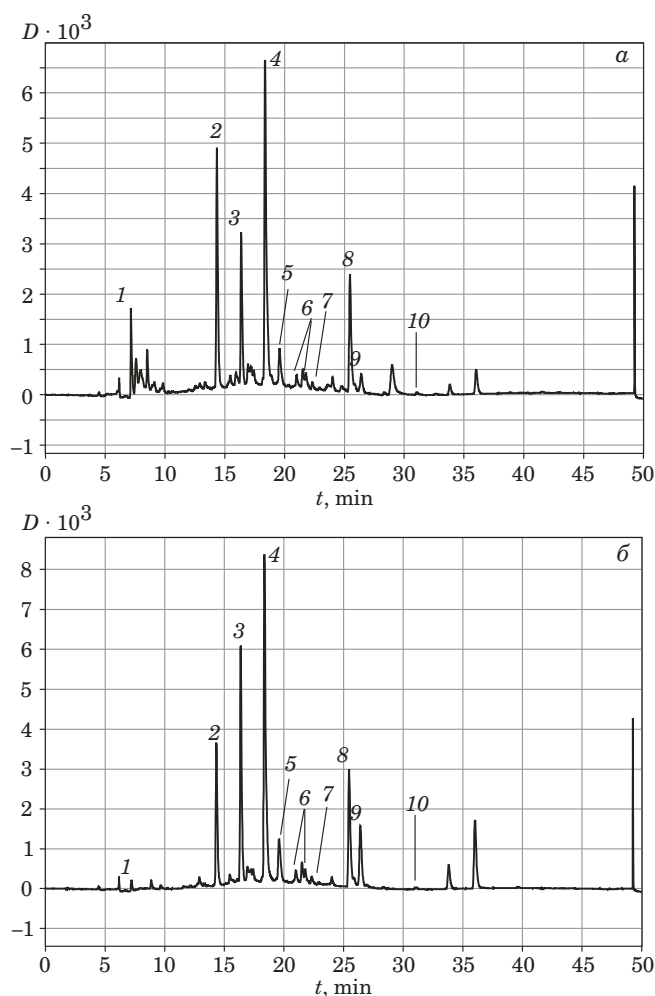


Рис. 2. Хроматографические профили 50 %-ного водно-пропиленгликолевого экстракта ромашки аптечной на длине волны 254 нм (а) и 330 нм (б): 1 — моноядерный фенольный дигликозид (предварительный состав $C_{22}H_{30}O_{12}$); 2 — *цис*-2-гидрокси-4-метоксикоричной кислоты 2-О-глюкопиранозид; 3 — *транс*-2-гидрокси-4-метоксикоричной кислоты 2-О-глюкопиранозид; 4 — апигенин-7-О-глюкозид; 5 — апигенин-7-О-6-О-малонил-D-глюкозид; 6 — апигенин-7-ацетилглюкозид; 7 — ацетил-малонил-апигенин-7-О-глюкозид; 8 — апигенин; 9 — 7-метоксикумарин; 10 — 5,4'-диокси-3,6,7,3'-тетраметоксифлавоны

Fig. 2. Chromatographic profiles of a 50% water-propylene glycol extract of *Matricaria chamomilla* L. at a wavelength of 254 nm (top) and 330 nm (bottom): 1 — monophenolic diglycoside (tentative composition $C_{22}H_{30}O_{12}$); 2 — *cis*-2-glucopyranosyloxy-4-methoxycinnamic acid; 3 — *trans*-2-glucopyranosyloxy-4-methoxycinnamic acid; 4 — apigenin-7-glucoside; 5 — apigenin-7-O-6-O-malonyl-D-glucoside; 6 — apigenin-7-acetylglucoside; 7 — acetyl-malonyl-apigenin-7-O-glucoside; 8 — apigenin; 9 — 7-methoxycoumarin; 10 — 5,4'-dioxi-3,6,7,3'-tetramethoxyflavone

При экстрагировании сырья одной и той же партии оптическая плотность на длине волны 270 нм связана с параметрами извлечения флавоноидов, антиоксидантов и сухого вещества функциональной зависимостью, что подтверждается корреляционным анализом ($n = 9$) на примере ромашки аптечной (табл. 1).

Наличие этих функциональных зависимостей очень удобно для контроля производственных процессов в целях получения продукта, имеющего воспроизводимые характеристики (рис. 3).

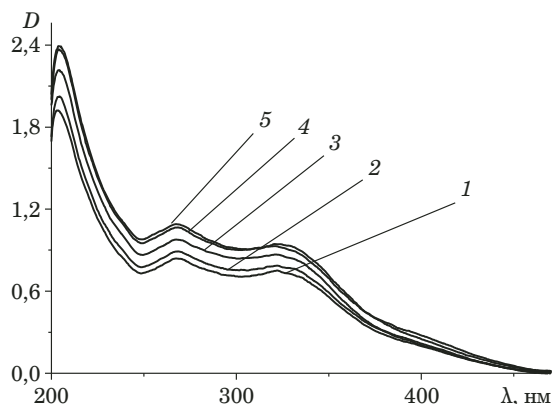


Рис. 3. Спектры поглощения экстракта ромашки аптечной, зарегистрированные в ходе экстракции 50 %-ным водным пропиленгликолем при температуре 50 °С в течение 1 ч (1), 2 ч (2), 3 ч (3), 4 ч (4), 24 ч (5)

Fig. 3. The absorption spectra of *Matricaria chamomilla* L. extract upon extraction with 50% water-propylene glycol at a temperature of 50 °C for 1 h (1), 2 h (2), 3 h (3), 4 h (4), 24 h (5)

Очевидно, что при выбранных условиях и температуре 50 °С процесс экстракции через 4 ч после начала можно считать практически завершённым; повышение температуры экстракции не сопровождается повышением ее эффективности (рис. 4).

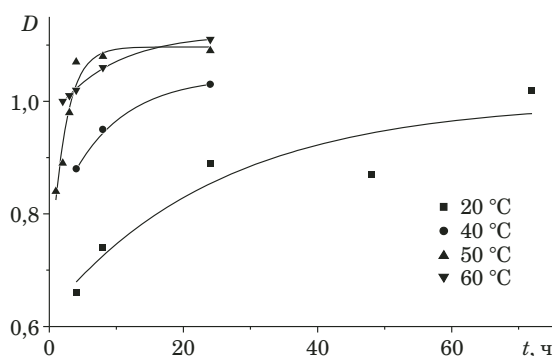


Рис. 4. Временная зависимость оптической плотности экстракта ромашки в кювете толщиной 1 см при 100-кратном разведении на длине волны 270 нм в ходе экстракции при различных температурах (гидро модуль 1:19)

Fig. 4. The time dependence of the optical density of chamomile extract in 1 cm cuvette (100-fold dilution) at 270 nm during extraction at different temperature conditions (hydro module 1:19)

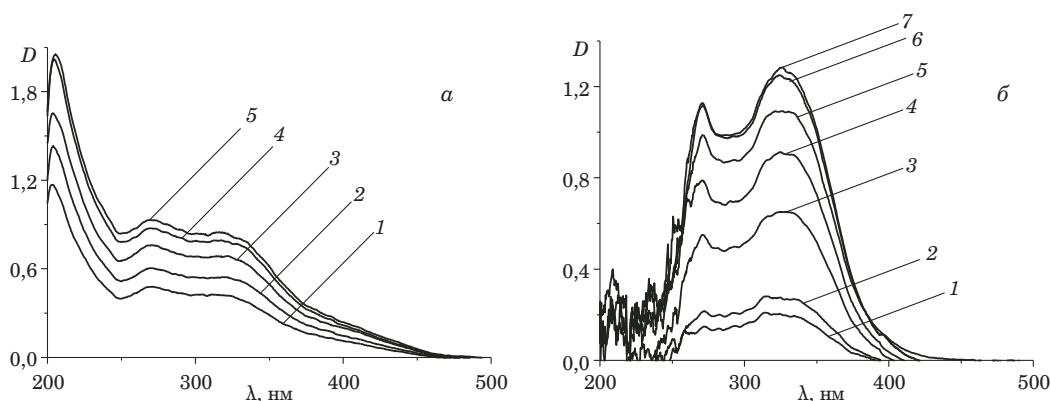


Рис. 5. Спектры поглощения экстрактов ромашки аптечной в ходе экстракции 75 %-ным водным пропиленгликолем (а, разбавление в 100 раз) и 100 %-ным пропиленгликолем (б, разбавление в 10 раз) в течение 4 ч (1); 8 ч (2), 24 ч (3), 48 ч (4), 72 ч (5), 96 ч (6), 120 ч (7) при температуре 20 °С (гидро модуль 1:19)

Fig. 5. The absorption spectra of chamomile extracts upon extraction with 75% propylene glycol (left, 100-fold dilution), and 100% propylene glycol (right, 10-fold dilution) for 4 h (1), 8 h (2), 24 h (3), 48 h (4), 72 h (5), 96 h (6), 120 (7) at 20 °C (Hydro module 1:19)

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции (Пирсона) между параметрами водно-пропиленгликолевых экстрактов ромашки аптечной, полученных из одной партии сырья при различных условиях экстракционного процесса (время, температура, соотношение воды и пропиленгликоля)

Table 1. Pearson's correlation coefficients between the parameters of water-propylene glycol extracts of *Matricaria chamomilla* L. obtained from the same batch of raw materials under different conditions of the extraction process (time, temperature, and water/ propylene glycol ratio)

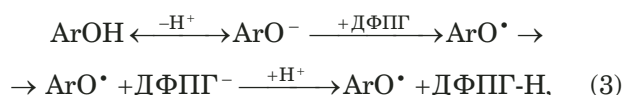
Параметр	% сухого вещества	Концентрация флавоноидов	D при 270 нм
Содержание антиоксидантов	0,90	0,89	0,91
D при 270 нм	0,99	0,94	—
Концентрация флавоноидов	0,98	—	—

75 %-ный водный пропиленгликоль имеет экстрагирующую способность, аналогичную 50 %-ному (рис. 5, а). Динамика изменения УФ-спектра проб при экстракции 100 %-ным 1,2-пропиленгликолем (рис. 5, б) демонстрирует, что не содержащий воду экстрагент почти на порядок уступает по эффективности в отношении вторичных метаболитов фенольного типа: при времени экстракции 72 ч и температуре 20 °С для регистрации аналогичных значений оптической плотности требуется в 10 раз меньшее разбавление; форма спектра и, следовательно, соотношение компонентов в экстракте при этом заметно меняются.

Рисунок 6 иллюстрирует высокую повторяемость спектральных кривых вне зависимости от источника сырья. При этом более высокая интенсивность поглощения, особенно в области длинноволнового пика, соответствует более высокому качеству сырья (табл. 2).

Содержание антиоксидантов и флавоноидов. Соотношения между аналитическими характеристиками экстрактов разных видов сырья. На рис. 7 в виде корреляционных диаграмм представлены взаимосвязи величин оптической плотности водно-пропиленгликолевых экстрактов различных видов лекарственного растительного сырья и содержания биологически активных соединений.

Аналитический сигнал в методе, основанном на применении радикала ДФПГ, в использованном варианте реакционной среды отражает ход реакции:



в которой активность проявляют соединения, легко отдающие атом водорода. Такие соединения в подавляющем большинстве являются и эффективными ингибиторами кислородцентрированных радикалов — ключевого звена механизмов развития окислительного стресса.

Тангенс угла наклона линии регрессии на рис. 7, б, проведенной даже без учета точек 4, 6 и

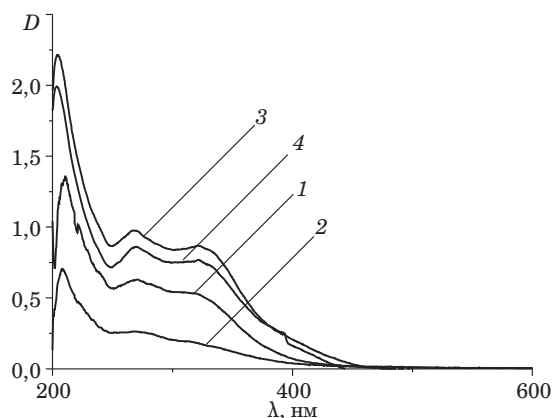


Рис. 6. Спектры поглощения 50 %-ных водно-пропиленгликолевых экстрактов ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), полученных из сырья разных производителей: 1 — поставщик 1; 2 — поставщик 2; 3 — поставщик 3, партия 1; 4 — поставщик 3, партия 2

Fig. 6. The absorption spectra of 50% water-propylene glycol extracts of *Matricaria chamomilla* L. obtained from raw materials of different manufacturers: 1 — supplier 1; 2 — supplier 2; 3 — supplier 3, lot 1; 4 — supplier 3, lot 2

8, равный 3,2, т.е. существенно больший единицы, говорит о том, что значительная часть АО, определяемых методом ДФПГ, не образует комплексов с Al^{3+} , поглощающих на аналитической длине волны.

Очень высоким содержанием антиоксидантов обладает ВПГ экстракт зеленого чая. Согласно литературным данным [18] фенольные антиоксиданты чая представлены в основном катехинами и их производными (до 30 % сухой массы листа), в том числе, эпигаллокатехингаллатом, для которого установлена способность стабилизировать фибриллы коллагена, поддерживающего упругие свойства кожи, и защищать коллаген от гидролиза коллагеназами [19].

Хорошее сочетание высокого содержания АО, определяемых с помощью Al^{3+} флавоноидов и поглощения УФ-излучения во всем А- и В-диапазоне наблюдается у ВПГ экстракта листьев шалфея лекарственного. Основными флавоноидами шалфея являются лютеолин и его гликозидная форма лютеолин 7-О-глюкозид [20]. Большое ко-

Таблица 2. Физико-химические показатели водно-пропиленгликолевых экстрактов ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.), полученных из сырья разных производителей

Table 2. Physicochemical characteristics of water-propylene glycol extracts of *Matricaria chamomilla* L. obtained from raw materials of different manufacturers

Производитель сырья	Время экстракции, ч	D_{max1}^*	$D_{321 \text{ nm}}^*$	Масса сухого остатка, %	Содержание флавоноидов, мг/л (по рутину)
Поставщик 1	4	0,63 (271 нм)	0,53 (плечо)	0,79	0,23
Поставщик 2	4	0,26 (266 нм)	0,18 (плечо)	0,40	0,08
Поставщик 3 партия 1	3	0,98 (267 нм)	0,87	1,33	0,82

* Значения оптических плотностей измерены при 100-кратном разбавлении исходного экстракта.

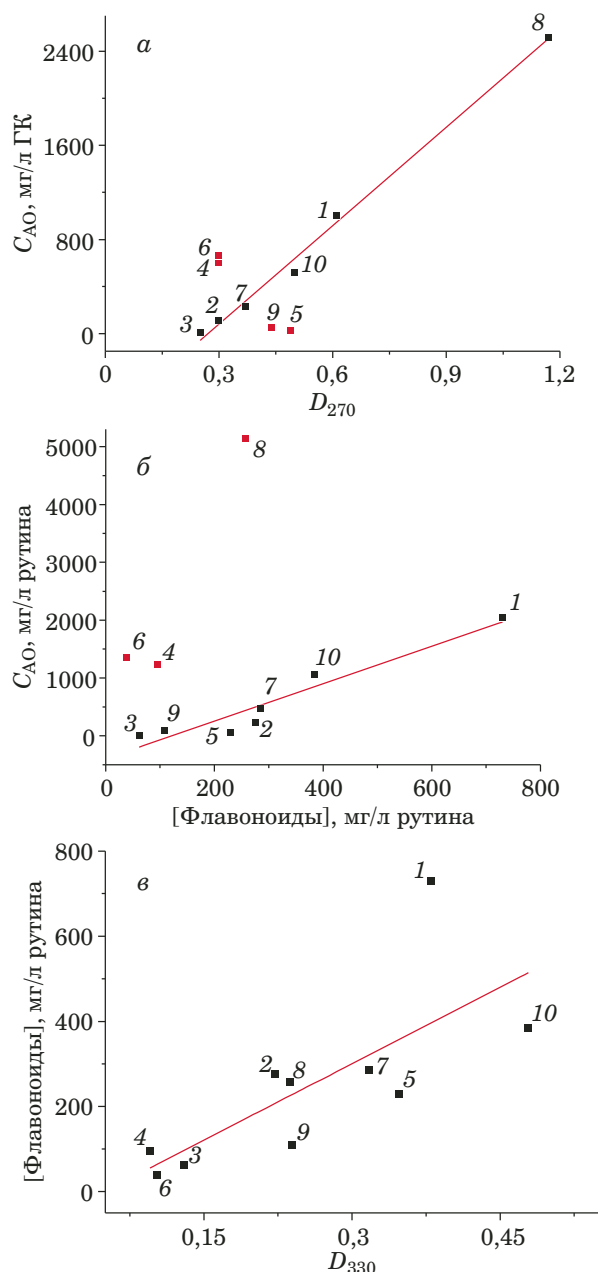


Рис. 7. Диаграммы корреляций содержания флавоноидов, суммарного количества антиоксидантов (метод ДФПГ) и оптической плотности исследуемых экстрактов лекарственных растений: 1 — зверобой продырявленный (трава); 2 — календула лекарственная (цветки); 3 — крапива двудомная (листья); 4 — облепиха крушиновидная (плоды); 5 — ромашка аптечная (цветки); 6 — сабельник болотный (трава); 7 — тысячелистник обыкновенный (трава); 8 — чай зеленый (листья); 9 — череда трехраздельная (трава); 10 — шалфей лекарственный (листья) (содержание АО в объектах представлено в сравнении со стандартным образцом галловой кислоты (ГК) и рутина)

Fig. 7. Correlation diagrams of the flavonoid content, total amount of antioxidants (DPPH method) and the optical density of the studied extracts of medicinal plants: 1 — *Hypericum perforatum* L. (grass); 2 — *Calendula officinalis* L. (flowers); 3 — *Urtica dioica* L. (leaves); 4 — *Hippophae rhamnoides* L. (fruits); 5 — *Matricaria chamomilla* L. (flowers); 6 — *Comarum palustre* L. (grass); 7 — *Achillea millefolium* L. (grass); 8 — *Camellia sinensis* L. (leaves); 9 — *Bidens tripartita* L. (grass); 10 — *Salvia officinalis* L. (leaves) (the AO content in the objects is presented in comparison with a standard sample of gallic acid (GA) and rutin)

личество данных указывает на полезные свойства данного флавоноида: так, лютеолин снижал уровень УФ-А-индуцированного окислительного стресса в фибробластах кожи человека. Снижая содержание активных форм кислорода, лютеолин тем самым замедляет активацию фактора NF- κ B, активность которого связана с усилением аутофагии в условиях окислительного стресса [21]. Была продемонстрирована возможность использования лютеолина в кожной пластической хирургии для снижения ишемических реперфузионных повреждений кожи, которое связано с повышением уровня активных форм кислорода [22].

Основным флавоноидом ромашки является апигенин (в виде агликона и гликозидов), который способен благодаря индуцированию входа кальция в цитоплазму клеток снижать экспрессию металлопротеиназ [23, 24], гидролизующих структурные белки межклеточного матрикса кожи. Преобладание апигенина среди флавоноидов цветков ромашки объясняет и низкие значения показателя активности этого экстракта в отношении свободного радикала ДФПГ (в 18 раз ниже, чем у экстракта шалфея при всего в 1,7 раза более низкой определяемой концентрации флавоноидов), поскольку апигенин не содержит двух ОН-групп в *орто*-положении, повышающих на 2–3 порядка величины константу скорости взаимодействия АО с радикалами в гомогенных средах вследствие повышения прочности внутримолекулярной водородной связи при окислении исходного вещества до семихинонного радикала [25]. Тем не менее данные работы [26] свидетельствуют о том, что в гетерогенных системах разница между величинами активности соединений, имеющих и не имеющих *орто*-диоксигруппу, менее существенна.

Следует отметить, что многие виды лекарственных растений обладают значительной генетической вариабельностью химического состава, однако рассмотрение этого вопроса не является целью настоящего исследования.

Заключение

Для большей части видов экстрактов взаимосвязь между оптической плотностью на длине волны 270 нм и содержанием антирадикальных АО имеет детерминированный характер. Из линии регрессии выпал экстракт ромашки по упомянутой выше причине преобладания АО без *орто*-диоксигруппировки, экстракт травы череды, а также сабельника и облепихи. Точки двух последних экстрактов находятся существенно выше линии регрессии, т.е. значительная часть антирадикальной активности этих экстрактов обусловлена веществами нефенольной природы.

Таблица 3. Коэффициенты парной корреляции (Пирсона) между измеренными параметрами 50 %-ных водно-пропиленгликолевых экстрактов разных растений**Table 3.** Pearson's correlation coefficients between the measured parameters of 50% water-propylene glycol extracts of different plants

Параметр	Концентрация флавоноидов	D при 270 нм	D при 330 нм
Содержание антиоксидантов по ДФПГ	0,26	0,89	0,01
D при 330 нм	0,74	0,31	—
D при 270 нм	0,35	—	—

Данные о коэффициентах корреляции аналитических данных по экстрактам приведены в табл. 3.

Содержание флавоноидов, способных образовывать комплексы с Al^{3+} , поглощающих около 414 нм, коррелирует с поглощением экстрактов на длине волны 330 нм, где избирательно поглощают флавоноиды и оксикоричные кислоты, имеющие сопряженную с ароматическим кольцом непредельную связь, и очень слабо коррелирует с поглощением на длине волны 270 нм.

Представленные в работе результаты и закономерности могут быть использованы на производстве для контроля процесса экстракции и стандартизации продукта.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Q., Li P., Roberts M. S. Maximum transepidermal flux for similar size phenolic compounds is enhanced by solvent uptake into the skin / J. Controlled Release. 2011. Vol. 154. N 1. P. 50 – 57. DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.04.018.
2. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдралилов Б. С., Муфазаров Е. Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. — Пущино: Synchronbook, 2013. — 310 с.
3. Beak S. M., Lee Y. S., Kim J. A. NADPH oxidase and cyclooxygenase mediate the ultraviolet B-induced generation of reactive oxygen species and activation of nuclear factor-kappa-B in HaCaT human keratinocytes / Biochimie. 2004. Vol. 86. N 7. P. 425 – 429. DOI: 10.1016/j.biochi.2004.06.010.
4. Tang H. R., Covington A. D., Hancock R. A. Structure-activity relationships in the hydrophobic interactions of polyphenols with cellulose and collagen / Biopolymers. 2003. Vol. 70. P. 403 – 413. DOI: 10.1002/bip.10499.
5. Тараховский Ю. С., Селезнева И. И., Васильева Н. А. и др. Ускорение фибриллообразования и температурная стабилизация фибрилл коллагена в присутствии таксифолина (дигидрокверцетина) / Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2007. Т. 144. № 12. С. 640 – 643.
6. Murapa P., Dai J., Chung M., et al. Anthocyanin-rich fractions of blackberry extracts reduce UV-induced free radicals and oxidative damage in keratinocytes / Phytother. Res. 2012. Vol. 26(1). P. 106 – 112. DOI: 10.1002/ptr.3510.
7. Kang Y. G., Choi E. J., Choi Y., Hwang J. K. 5,7-dimethoxyflavone induces melanogenesis in B16F10 melanoma cells through cAMP-dependent signaling / Exp. Dermatol. 2011. Vol. 20. N 5. P. 445 – 447. DOI: 10.1111/j.1600-0625.2010.01236.x.
8. Nan-Lin Wu, Jia-You Fang, Marcelo Chen, et al. Chrysin protects epidermal keratinocytes from UVA- and UVB-induced damage / J. Agric. Food Chem. 2011. Vol. 59. N 15. P. 8391 – 8400. DOI: 10.1021/jf200931t.
9. Roy S., Deep G., Agarwal C., Agarwal R. Silibinin prevents ultraviolet B radiation-induced epidermal damages in JB6 cells and mouse skin in a p53-GADD45alpha-dependent manner / Carcinogenesis. 2012. Vol. 33. N 3. P. 629 – 636. DOI: 10.1093/carcin/bgr299.
10. Bondet W., Brand-Williams W., Berset C. Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method / Lebensm.-Wiss u. -Technol. 1997. Vol. 30. N 6. P. 609 – 615.
11. Волков В. А., Сажина Н. Н., Пахомов П. М., Мисин В. М. Содержание и активность низкомолекулярных антиоксидантов в пищевых и лекарственных растениях / Химическая физика. 2010. Т. 29. № 8. С. 73 – 77.
12. Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. — М.: Мир, 1977. — 239 с.
13. de Andrade G. P., Manieri T. M., Nunes E. A., et al. Comparative in vitro study of photodynamic activity of hypericin and hypericinates in MCF-7 cells / J. Photochem. Photobiol. B. 2017. Vol. 175. P. 89 – 98. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.08.025.
14. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Т. 3. ФС.2.5.0037.15.
15. Markus Ganzera, Manuela Guggenberger, Hermann Stuppner, Christian Zidorn. Altitudinal variation of secondary metabolite profiles in flowering heads of *Matricaria chamomilla* cv. BONA / Planta Medica. 2008. Vol. 74. N 4. P. 453 – 457. DOI: 10.1055/s-2008-1034326.
16. Berthold Weber, Martina Herrmann, Beate Hartmann, et al. HPLC/MS and HPLC/NMR as hyphenated techniques for accelerated characterization of the main constituents in Chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) / Eur. Food Res. Technol. 2008. Vol. 226. P. 755 – 760. DOI: 10.1007/s00217-007-0587-y.
17. Кащенко Н. И., Оленников Д. Н. Количественный анализ флавоноидов в цветках ромашки аптечной (*Matricaria chamomilla* L.) методом микроколоночной ВЭЖХ-УФ / Химия растительного сырья. 2016. № 4. С. 107 – 115. DOI: 10.14258/jepm.2016041339.
18. Карцова Л. А., Деев В. А., Бессонова Е. А. и др. Определение полифенольных антиоксидантов в образцах зеленого чая. Характеристические хроматографические профили / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 3. С. 377 – 385. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.010.
19. John K. Jackson, Jinying Zhao, Wesley Wong, Helen M. Burt. The inhibition of collagenase induced degradation of collagen by the galloyl-containing polyphenols tannic acid, epigallocatechin gallate and epicatechin gallate / J. Mater. Sci. Mater. Med. 2010. Vol. 21. P. 1435 – 1443. DOI: 10.1007/s10856-010-4019-3.
20. Попов И. В., Чумакова В. В., Попова О. И., Чумаков В. Ф. Биологически активные вещества, проявляющие антиоксидантную активность, некоторых представителей семейства Lamiaceae, культивируемых в Ставропольском крае / Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 163 – 172. DOI: 10.14258/jepm.2019045200.
21. Miaomiao Yan, Zhongrong Liu, Huilan Yang, et al. Luteolin decrease the UVA-induced autophagy of human skin fibro-

- lasts by scavenging ROS / Mol. Med. Rep. 2016. Vol. 14. N 3. P. 1986 – 1992. DOI: 10.3892/mmr.2016.5517.
22. **Gang Chen, Hugang Shen, Linlin Zang, et al.** Protective effect of luteolin on skin ischemia-reperfusion injury through an AKT-dependent mechanism / Int. J. Mol. Med. 2018. Vol. 42. N 6. P. 3073 – 3082. DOI: 10.3892/ijmm.2018.3915.
 23. **Yong Pil Hwang, Kyo Nyeo Oh, Hye Jeong Yun, Hye Gwang Jeong.** The flavonoids apigenin and luteolin suppress ultraviolet A-induced matrix metalloproteinase-1 expression via MAPKs and AP-1-dependent signaling in HaCaT cells / J. Dermatol. Sci. 2011. Vol. 61. N 1. P. 23 – 31. DOI: 10.1016/j.jdermsci.2010.10.016.
 24. **Lee C. W., Na Y., Park N., et al.** Amentoflavone inhibits UVB-induced matrix metalloproteinase-1 expression through the modulation of AP-1 components in normal human fibroblasts / Appl. Biochem. Biotechnol. 2012. Vol. 166. N 5. P. 1137 – 1147. DOI: 10.1007/s12010-011-9500-z.
 25. **Волков В. А., Волков А. Н., Мисин В. М.** Кинетические характеристики взаимодействия 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила с некоторыми природными фенольными антиоксидантами в среде этанола / Изв. РАН. Серия химическая. 2014. № 9. С. 2013 – 2019. DOI: 10.1007/s11172-014-0693-5.
 26. **Тихонов И. В., Бородин Л. И., Осипов Е. М., Рябкова В. А.** Антиоксидантная активность полифенолов при окислении метиллинолеата в мицеллах / Сб. трудов X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». 2018. Т. 1. С. 165 – 169.
- ## REFERENCES
1. **Zhang Q., Li P., Roberts M. S.** Maximum transepidermal flux for similar size phenolic compounds is enhanced by solvent uptake into the skin / J. Controlled Release. 2011. Vol. 154. N 1. P. 50 – 57. DOI: 10.1016/j.jconrel.2011.04.018.
 2. **Tarakhovsky Yu. S., Kim Yu. A., Abdrasilov B. S., Mufazarov E. N.** Flavonoids: biochemistry, biophysics, medicine. — Pushhino: Synchronbook, 2013. — 310 p. [in Russian].
 3. **Beak S. M., Lee Y. S., Kim J. A.** NADPH oxidase and cyclooxygenase mediate the ultraviolet B-induced generation of reactive oxygen species and activation of nuclear factor-kappa-B in HaCaT human keratinocytes / Biochimie. 2004. Vol. 86. N 7. P. 425 – 429. DOI: 10.1016/j.biochi.2004.06.010.
 4. **Tang H. R., Covington A. D., Hancock R. A.** Structure-activity relationships in the hydrophobic interactions of polyphenols with cellulose and collagen / Biopolymers. 2003. Vol. 70. P. 403 – 413. DOI: 10.1002/bip.10499.
 5. **Tarakhovsky Yu. S., Selezneva I. I., Vasilieva N. A., et al.** Acceleration of fibril formation and thermal stabilization of collagen fibrils in the presence of taxifolin (Dihydroquercetin) / Bull. Exp. Biol. Med. 2007. Vol. 144. N 6. P. 640 – 643. DOI: 10.1007/s10517-007-0433-z.
 6. **Murapa P., Dai J., Chung M., et al.** Anthocyanin-rich fractions of blackberry extracts reduce UV-induced free radicals and oxidative damage in keratinocytes / Phytother. Res. 2012. Vol. 26(1). P. 106 – 112. DOI: 10.1002/ptr.3510.
 7. **Kang Y. G., Choi E. J., Choi Y., Hwang J. K.** 5,7-dimethoxyflavone induces melanogenesis in B16F10 melanoma cells through cAMP-dependent signaling / Exp. Dermatol. 2011. Vol. 20. N 5. P. 445 – 447. DOI: 10.1111/j.1600-0625.2010.01236.x.
 8. **Nan-Lin Wu, Jia-You Fang, Marcelo Chen, et al.** Chrysin protects epidermal keratinocytes from UVA- and UVB-induced damage / J. Agric. Food Chem. 2011. Vol. 59. N 15. P. 8391 – 8400. DOI: 10.1021/jf200931t.
 9. **Roy S., Deep G., Agarwal C., Agarwal R.** Silibinin prevents ultraviolet B radiation-induced epidermal damages in JB6 cells and mouse skin in a p53-GADD45alpha-dependent manner / Carcinogenesis. 2012. Vol. 33. N 3. P. 629 – 636. DOI: 10.1093/carcin/bgr299.
 10. **Bondet W., Brand-Williams W., Berset C.** Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method / Lebensm.-Wiss u. -Technol. 1997. Vol. 30. N 6. P. 609 – 615.
 11. **Volkov V. A., Sazhina N. N., Pakhomov P. M., Misin V. M.** Content and activity of low-molecular antioxidants in food and medicinal plants / Russ. J. Phys. Chem. B. 2010. Vol. 4. N 4. P. 676 – 679. DOI: 10.1134/S1990793110040214.
 12. **Blazhei A., Shutyi L.** Phenolic compounds of plant origin. — Moscow: Mir, 1977. — 239 p. [in Russian].
 13. **de Andrade G. P., Manieri T. M., Nunes E. A., et al.** Comparative in vitro study of photodynamic activity of hypericin and hypericinates in MCF-7 cells / J. Photochem. Photobiol. B. 2017. Vol. 175. P. 89 – 98. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2017.08.025.
 14. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIII edition. Vol. 3. FS.2.5.0037.15 [in Russian].
 15. **Markus Ganzera, Manuela Guggenberger, Hermann Stuppner, Christian Zidorn.** Altitudinal variation of secondary metabolite profiles in flowering heads of *Matricaria chamomilla* cv. BONA / Planta Medica. 2008. Vol. 74. N 4. P. 453 – 457. DOI: 10.1055/s-2008-1034326.
 16. **Berthold Weber, Martina Herrmann, Beate Hartmann, et al.** HPLC/MS and HPLC/NMR as hyphenated techniques for accelerated characterization of the main constituents in Chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert) / Eur. Food Res. Technol. 2008. Vol. 226. P. 755 – 760. DOI: 10.1007/s00217-007-0587-y.
 17. **Kashchenko N. I., Olennikov D. N.** Quantitative analysis of flavonoids in chamomile flowers (*Matricaria chamomilla* L.) by microcolumn HPLC-UV / Russ. J. Bioorg. Chem. 2017. Vol. 43. N 7. P. 783 – 789. DOI: 10.1134/S106816201707007X.
 18. **Kartsova L. A., Deev V. A., Bessonova E. A., et al.** Determination of polyphenol antioxidants in the samples of green tea. The characteristic chromatographic profiles / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 3. P. 377 – 385. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.3.010 [in Russian].
 19. **John K. Jackson, Jinying Zhao, Wesley Wong, Helen M. Burt.** The inhibition of collagenase induced degradation of collagen by the galloyl-containing polyphenols tannic acid, epigallocatechin gallate and epicatechin gallate / J. Mater. Sci. Mater. Med. 2010. Vol. 21. P. 1435 – 1443. DOI: 10.1007/s10856-010-4019-3.
 20. **Popov I. V., Chumakova V. V., Popova O. I., Chumakov V. F.** Biologically active substances exhibiting antioxidant activity, some representatives of the Lamiaceae family cultivated in the Stavropol region / Khim. Rastit. Syr'ya. 2019. N 4. P. 163 – 172. DOI: 10.14258/jcprm.2019045200 [in Russian].
 21. **Miaomiao Yan, Zhongrong Liu, Huilan Yang, et al.** Luteolin decrease the UVA-induced autophagy of human skin fibroblasts by scavenging ROS / Mol. Med. Rep. 2016. Vol. 14. N 3. P. 1986 – 1992. DOI: 10.3892/mmr.2016.5517.
 22. **Gang Chen, Hugang Shen, Linlin Zang, et al.** Protective effect of luteolin on skin ischemia-reperfusion injury through an AKT-dependent mechanism / Int. J. Mol. Med. 2018. Vol. 42. N 6. P. 3073 – 3082. DOI: 10.3892/ijmm.2018.3915.
 23. **Yong Pil Hwang, Kyo Nyeo Oh, Hye Jeong Yun, Hye Gwang Jeong.** The flavonoids apigenin and luteolin suppress ultraviolet A-induced matrix metalloproteinase-1 expression via MAPKs and AP-1-dependent signaling in HaCaT cells / J. Dermatol. Sci. 2011. Vol. 61. N 1. P. 23 – 31. DOI: 10.1016/j.jdermsci.2010.10.016.
 24. **Lee C. W., Na Y., Park N., et al.** Amentoflavone inhibits UVB-induced matrix metalloproteinase-1 expression through the modulation of AP-1 components in normal human fibroblasts / Appl. Biochem. Biotechnol. 2012. Vol. 166. N 5. P. 1137 – 1147. DOI: 10.1007/s12010-011-9500-z.
 25. **Volkov V. A., Volkov A. N., Misin V. M.** Kinetic characteristics for reactions of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl with some natural phenolic antioxidants in ethanol / Russ. Chem. Bull. 2014. Vol. 63. N 9. P. 2013 – 2019. DOI: 10.1007/s11172-014-0693-5.
 26. **Tikhonov I. V., Borodin L. I., Osipov E. M., Ryabkova V. A.** Antioxidant activity of polyphenols during the oxidation of methyl linoleate in micelles / Proc. of X international Symposium “Phenolic compounds: fundamental and applied aspects”. 2018. Vol. 1. P. 165 – 169 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-23-31>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ УЛЬТРАВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© Василий Григорьевич Амелин^{1,2*}, Дмитрий Сергеевич Большаков²¹ Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000, г. Владимир, ул. Горького, 87; *e-mail: amelinv@mail.ru² Федеральный центр охраны здоровья животных, Россия, 600901, г. Владимир, мкр. Юрьевец.

*Статья поступила 29 декабря 2019 г. Поступила после доработки 29 апреля 2020 г.
Принята к публикации 27 мая 2020 г.*

Разработана методика определения остаточных количеств четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) в пищевых продуктах методом УВЭЖХ/масс-спектрометрии высокого разрешения после водно-ацетонитрильной экстракции определяемых компонентов. Анализировали образцы молока, сыра (верхний корковый слой),пельменей, свинины, кожи курицы и говяжьего фарша. Выбраны условия хроматографического разделения смеси пяти ЧАС, две из которых представляют собой смесь гомологов линейного строения. Идентификацию ЧАС проводили по временам удерживания, точным массам ионов и совпадению изотопного распределения *mSigma*. Пределы обнаружения ЧАС составили 0,1 – 0,5 нг/мл, пределы определения — 1 нг/мл для водных стандартных растворов. Диапазон определяемых содержаний ЧАС в пищевых продуктах — 1 – 100 нг/г. Во всех исследованных образцах обнаружены остаточные количества ЧАС, что свидетельствует об активном использовании дезинфицирующих средств на их основе в мясной и молочной промышленности. Правильность методики проверена введением в пищевые продукты добавки на уровне 10 нг/г для каждого ЧАС. Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,18, продолжительность анализа составила 30 – 40 мин.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соединения; пищевые продукты; ультра-высокоэффективная жидкостная хроматография/квадруполь времяпролетная масс-спектрометрия высокого разрешения.

DETERMINATION OF QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS IN FOOD PRODUCTS BY THE METHOD OF ULTRA-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY/HIGH RESOLUTION MASS-SPECTROMETRY

© Vasily G. Amelin^{1,2*}, Dmitry S. Bolshakov²¹ A. G. and N. G. Stoletovy Vladimir State University, Gor'kogo ul. 87, Vladimir, 600000, Russia; *e-mail: amelinv@mail.ru² Federal Centre for Animals Health (ARRIAH), Yur'evets, Vladimir, 600901, Russia.

Received December 29, 2019. Revised April 29, 2020. Accepted May 27, 2020.

The goal of the study is developing a methodology for determination of the residual amounts of quaternary ammonium compounds (QAC) in food products by UHPLC/high-resolution mass spectrometry after water-acetonitrile extraction of the determined components from the analyzed samples. The identification and determination of QAC was carried out on an "UltiMate 3000" ultra-high-performance liquid chromatograph (Thermo Scientific, USA) equipped with a "maXis 4G" high-resolution quadrupole-time-of-flight mass spectrometric detector and an ion spray "ionBooster" source (Bruker Daltonics, Germany). Samples of milk, cheese (upper cortical layer), dumplings, pork, chicken skin and ground beef were used as working samples. Optimal conditions are specified for chromatographic separation of the mixture of five QAC, two of them being a mixture of homologues with a linear structure (including isomeric forms). The identification of QAC is carried out by the retention time, exact mass of the ions, and coincidence of the *mSigma* isotopic distribution. The limits for QAC detection are 0.1 – 0.5 ng/ml, the determination limits are 1 ng/ml for aqueous standard solutions. The determinable content of QAC in food products ranges within 1 – 100 ng/g. The results of analysis revealed the residual amount of QAC present in all samples, which confirms data of numerous sources of information about active use of QAC-based disinfectants in the meat and dairy industry. The correctness of the obtained results is verified by introduction of the additives in

food products at a level of 10 ng/g for each QAC. The relative standard deviation of the analysis results does not exceed 0.18. The duration of the analysis is 30 – 40 min.

Keywords: quaternary ammonium compounds; food products; ultra-performance liquid chromatography/high resolution quadrupole time-of-flight mass-spectrometry.

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) — антисептики, оказывающие противомикробное, противогрибковое и вирулицидное действие, которые используют для дезинфекции при кишечных и капельных инфекциях бактериальной этиологии. Их применяют для обеззараживания оборудования и посуды на молочных, консервных и пивоваренных заводах, на предприятиях мясо- и рыбоперерабатывающей отрасли, на хлебопекарном, кондитерском и масло-жировом производстве и предприятиях общественного питания [1]. Так, например, для дезинфекции оборудования в молочной промышленности используют хлорид алкилдиметилбензиламмония (бензалкония хлорид, АДМБА, БАК), хлорид алкилдиметил(этилбензил)аммония (АДМЭБА), хлорид дидецилдиметиламмония (ДДДМА) в препаратах «Дезэфект», «Химитек Универсал-Дез» [2]. В целях увеличения биологической стойкости пива и напитков на предприятиях проводят мойку и дезинфекцию оборудования, коммуникаций и помещений с использованием детергентов на основе ЧАС (БАК и АДМЭБА в соотношении 1:1) [3]. Препараты «Секур», «Секурол», содержащие хлорид цетилпиридиния (ЦП), используют для обработки тушек кур перед их замораживанием [4], а также для обработки овощей и фруктов [5].

Остаточные количества ЧАС в пищевых продуктах и объектах окружающей среды в настоящее время определяют методом хромато-масс-спектрометрии [6 – 15]. Так, предложены методики определения ЧАС (БАК, додецилтриметиламмония, ДДДМА, бензэтония) в продуктах питания с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием [6 – 10]. Данный метод анализа не требует глубокой очистки экстрактов из овощей, фруктов и молочной продукции, поэтому легко совместим с таким экспрессным способом пробоподготовки, как QuEChERS [6, 8 – 10]. Однако для уменьшения влияния сопутствующих компонентов пробы на процесс электрораспылительной ионизации аналитов при пробоподготовке экстрактов сложных матриц (свинина, говяжья печень, яблоко, шпинат, рис и белый сахар) используют метод твердофазной экстракции (ТФЭ) [7]. В представленных работах рассмотрен довольно узкий диапазон идентифицируемых и определяемых ЧАС. Значительное место по числу определений занимает БАК (C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18}), что обусловлено

его широким распространением в различных областях промышленности. В силу многообразия синтезированных на сегодняшний день ЧАС (и препаратов на их основе) предложенные методики не позволяют идентифицировать весь спектр потенциально опасных контаминантов антибактериального действия. В частности, они неприменимы для определения ЦП, который в настоящее время активно используют в пищевой промышленности. Для этой цели обычно используют метод ВЭЖХ с УФ-детектированием [4, 5, 16]. Методика определения остаточных количеств ЦП в тушках кур после их обработки [4] включает извлечение аналита раствором этилового спирта (95 % об.), разделение на модифицированной циано-группами колонке (Alltima суано, $250 \times 4,0$ мм, 5 мкм) с использованием в качестве подвижной фазы смеси метанол — 0,008 М раствор пентагидрата гидроксида тетраметиламмония в 0,14 М уксусной кислоте (37:63, pH = 3,6) и детектирование на длине волны 260 нм. В качестве внутреннего стандарта применяли хлорид додецилпиридиния. Диапазон определяемых содержаний составил 3 – 200 мкг/мл (в этанольном экстракте).

Для определения ЦП в предварительно обработанных им яблоках [5] аналит экстрагировали раствором этилового спирта (95 % об.), очистку экстракта и концентрирование пробы осуществляли методом ТФЭ на ионообменном сорбенте Bond Elut при использовании в качестве внутреннего стандарта хлорида стеарилпиридиния. Разделение и детектирование проводили аналогично описанному выше (объемное соотношение буферный раствор:метанол составляло 29:71). Предел определения составил 0,5 мкг/мл (в этанольном экстракте).

На подобном принципе основана методика определения ЦП в мясе кур и продуктах его переработки [16]. Для извлечения аналита использовали раствор этилового спирта (95 % об.), затем экстракт упаривали, а сухой остаток растворяли в ацетонитриле. Для обезжиривания экстракта использовали жидкостно-жидкостную экстракцию гексаном. Разделение проводили на колонке, заполненной полистирол-дивинилбензольным сорбентом (PLRP-S, $250 \times 4,0$ мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил — 0,1 %-ный раствор трифторуксусной кислоты (80:20). Диапазон определяемых со-

держаний — 0,08 – 5 мг/кг при массе навески пробы 10 г.

Недостатком подобных методик являются использование специализированных колонок при определенном составе подвижной фазы, многостадийность этапа подготовки пробы (или использование большого количества растворителей). Кроме того, в указанных работах не оценили влияние компонентов матрицы на результаты анализа.

Подобных недостатков можно избежать при использовании метода ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. В этом случае параметрами идентификации аналита являются время удерживания, точная моноизотопная масса иона (m/z) и совпадение изотопного распределения $mSigma$, что значительно увеличивает достоверность результатов.

Цель данной работы состояла в разработке методики определения остаточных количеств ЧАС в пищевых продуктах методом УВЭЖХ/масс-спектрометрии высокого разрешения.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали ультравысокоэффективный жидкостной хроматограф UltiMate 3000 (Thermo Scientific, США), оснащенный квадруполь-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения maXis 4G. В качестве источника электро-распылительной ионизации применяли устройство ionBooster (Bruker Daltonics, Германия). Для хроматографического разделения использовали УВЭЖХ-колодку ACQUITY UPLC® BEH C18 (30 × 2,1 мм, 1,7 мкм) (Waters, США) и градиентный режим элюирования.

В работе применяли аналитические весы Pioneer PA 214C специального класса точности с пределом взвешивания 0,1 мг (Ohaus Corporation, USA), лабораторную настольную центрифугу MPW-260R (MPW Med. Instruments, Польша), дозаторы Proline Biohit одноканальные механические переменного объема 10 – 100 мкл, 100 – 1000 мкл, 1000 – 5000 мкл (Biohit, Финляндия), политетрафторэтиленовые мембранные фильтры 25 мм с диаметром пор 0,20 мкм (Corning Incorporated, Германия).

Реактивы. Использовали стандартные образцы хлорида и бромида цетилтриметиламмония (ЦТА), хлорида алкилдиметилбензиламмония (бензалкония), хлорида алкилдиметил(этилбензил)аммония, хлорида дидецилдиметиламмония (99 – 100 %, Sigma-Aldrich, США). Исходные стандартные растворы с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески препарата в метаноле. Рабочие растворы готовили раз-

бавлением исходных деионизированной водой (не менее 18 МОм · см, ОСТ 11 029.003–80). Применяли метанол (Fisher Scientific UK, Великобритания), ацетонитрил, изопропиловый спирт (Scharlab, S. L., Испания), муравьиную кислоту и формиат натрия (Sigma-Aldrich, США).

Идентификация и определение четвертичных аммониевых соединений. По полученным хроматограммам проводили идентификацию ЧАС с использованием программного пакета TargetAnalysis-1.3 (Bruker Daltonics, Германия). Обработку хроматограмм по общему ионному току и хроматограмм извлеченных масс ионов осуществляли с использованием программного продукта DataAnalysis-4.1 (Bruker Daltonics, Германия). Картины изотопного распределения определяемых компонентов составляли с использованием программного пакета IsotopePattern (Bruker Daltonics, Германия). Неизвестную концентрацию аналита в пробе (c_x) рассчитывали методом стандартной добавки по следующей формуле:

$$c_x = \frac{c_{\text{доб}}}{S_{x+\text{доб}}/S_x - 1},$$

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

Условия хроматографического разделения и детектирования. Используемая подвижная фаза состояла из 0,1 %-ного раствора муравьиной кислоты в деионизированной воде (А) и 0,1 %-ного раствора муравьиной кислоты в ацетонитриле (Б). Осуществляли градиентное элюирование по следующей схеме: 0 мин — 5 % Б; 0,5 мин — 5 % Б; 2 мин — 50 % Б; 5 мин — 100 % Б; 6 мин — 5 % Б; 8 мин — 5 % Б. Скорость потока подвижной фазы составляла 0,4 мл/мин, оптимальная температура хроматографической колонки — 50 °С, объем вводимой пробы — 50 мкл, температура термостата автосэмплера — 10 °С.

Электрораспылительную ионизацию осуществляли в устройстве ionBooster (Bruker Daltonics, Германия) при следующих выбранных условиях: давление газа-распылителя (азота) — 4,76 атм, поток газа-осушителя (азота) — 6 л/мин, поток газа-испарителя (азота) — 250 л/ч, температура газа-осушителя — 200 °С, температура газа-испарителя — 250 °С, напряжение на щите капилляра — 400 В, напряжение на капилляре — 1000 В.

Проводили регистрацию ионов в диапазоне значений m/z от 100 до 500. Для калибровки использовали 10 мМ раствор формиата натрия в смеси вода:изопропиловый спирт (1:1). Масс-

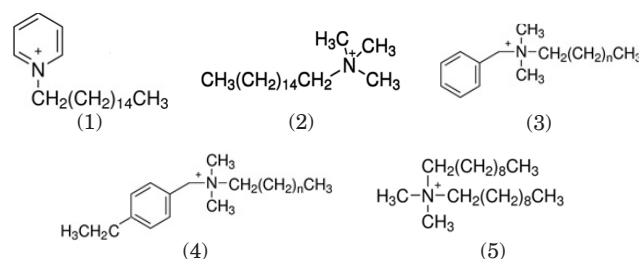


Рис. 1. Структурные формулы цетилпиридиния (1), цетилтриметиламмония (2), алкилдиметилбензиламмония (3), алкилдиметил(этилбензил)аммония (4), дидецилдиметиламмония (5)

Fig. 1. Structural formulae of cetylpyridinium (1), cetyltrimethylammonium (2), alkyl dimethylbenzylammonium (3), alkyl dimethyl(ethylbenzyl)ammonium (4), didecyl dimethylammonium (5)

спектр калибранта регистрировали в интервале времен хроматографирования от 9,5 до 10 мин.

Пробоподготовка. В центрифужную пробирку объемом 15 мл вносили 1,00 г тщательно измельченного (перемешанного) продукта, добавляли 1,0 мл деионизированной воды и 4,0 мл ацетонитрила (5,0 мл ацетонитрила для молока и молочных продуктов), встряхивали в течение 5 мин и центрифугировали при 2700 мин^{-1} в течение 5 мин. Отбирали 1,0 мл экстракта, добавляли 1,0 мл деионизированной воды, перемешивали и фильтровали в микрофлакон через мембранный фильтр 0,20 мкм. Полученный раствор хроматографировали.

Обсуждение результатов

Особенности определения ЧАС методом УВЭЖХ/МС обусловлены их химической природой (рис. 1) и особенностями получения. Используемые в промышленности антисептические препараты, как правило, содержат либо комбинацию нескольких активных компонентов в различном соотношении, либо гомологи, либо действующее вещество в сочетании с побочными продуктами синтеза или деструкции (обычно в пределах гомологического ряда). Поэтому определение ЧАС зачастую сводится не к поиску конкретного аналита среди ряда потенциальных контаминантов, а к идентификации и оценке содержания нескольких (часто родственных) соединений.

Данная особенность обуславливает выбор параметров хроматографической системы: условия должны быть приемлемы для идентификации и определения ЧАС разных гомологических рядов, присутствие которых в пищевой продукции потенциально возможно. Проведение градиентного элюирования в соответствии с программой, описанной в «Экспериментальной части», позволило полностью разделить гомологи указанных групп ЧАС: цетилпиридиния, цетилтриметиламмония, алкилдиметилбензиламмония, алкилдиметил(этилбензил)аммония и дидецилдиметиламмония.

На рис. 2, 3 представлены масс-хроматограммы АДМБА и АДМЭБА. Как следует из рисунков, данные препараты представляют собой

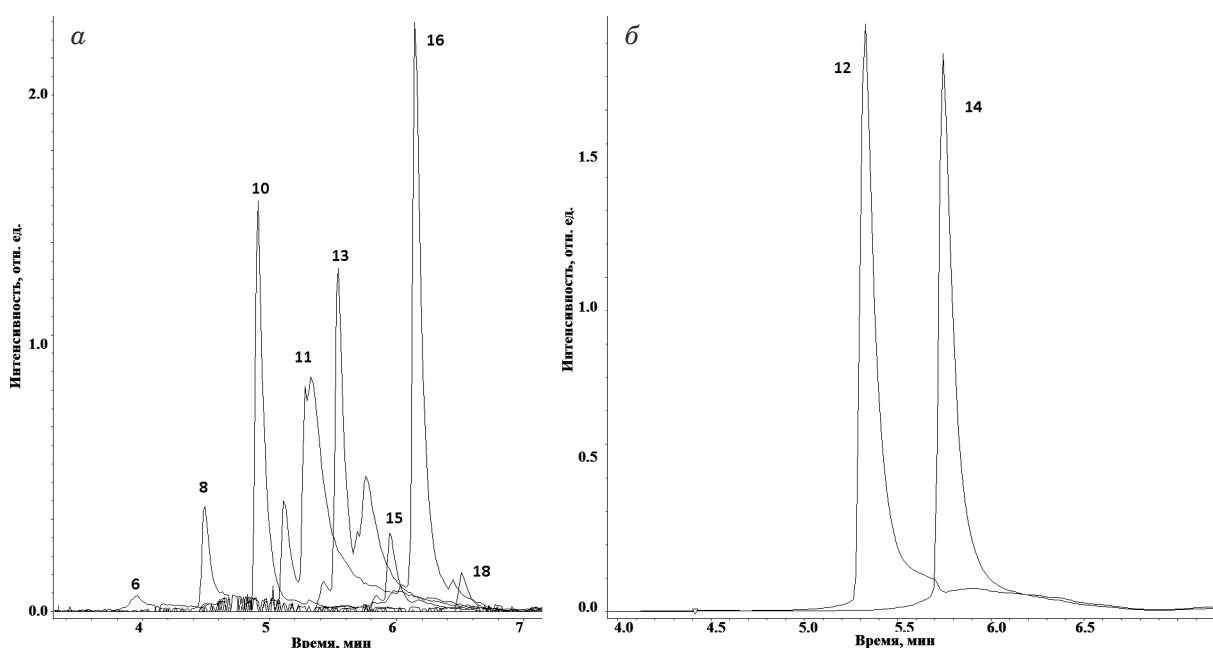


Рис. 2. Масс-хроматограммы алкилдиметилбензиламмония $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$, $n = 6, 8, 10, 11, 13, 15, 16, 18$ (a); $n = 12, 14$ (b)

Fig. 2. Mass chromatograms of alkyl dimethylbenzylammonium $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$, $n = 6, 8, 10, 11, 13, 15, 16, 18$ (a); $n = 12, 14$ (b)

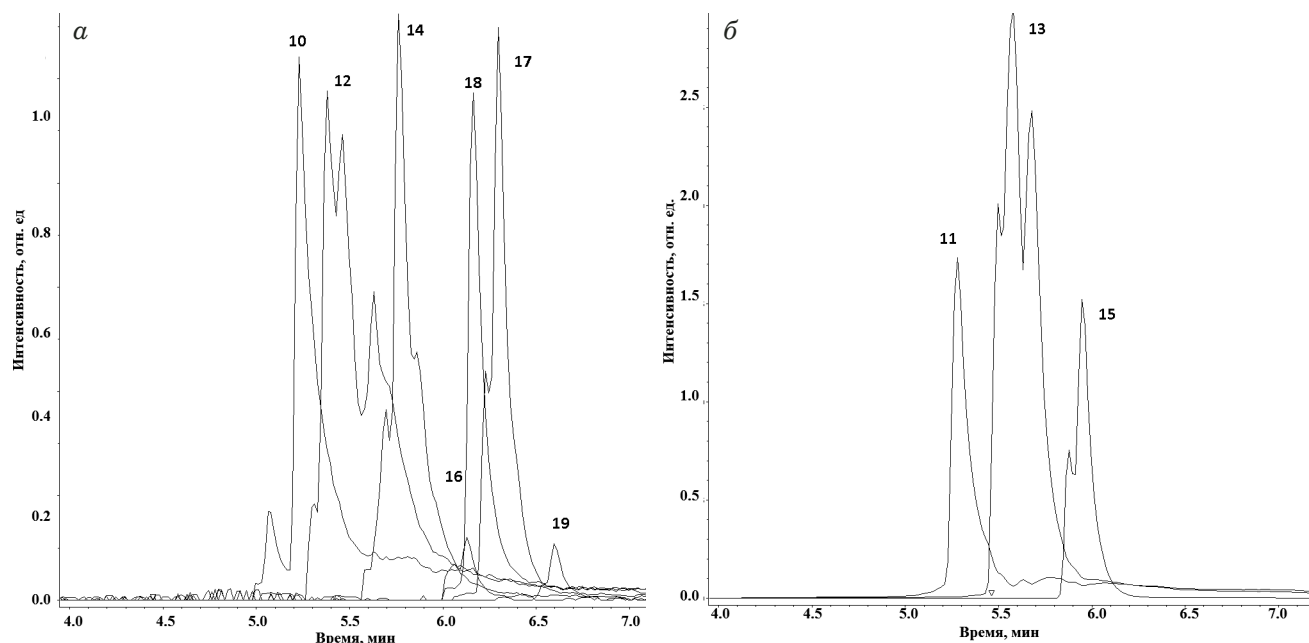


Рис. 3. Масс-хроматограммы алкилдиметил(этилбензил)аммония $[(C_2H_5)C_6H_4CH_2N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}]^+$, $n = 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19$ (а); $n = 11, 13, 15$ (б)

Fig. 3. Mass chromatograms of alkyldimethyl(ethylbenzyl)ammonium $[(C_2H_5)C_6H_4CH_2N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}]^+$, $n = 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19$ (a); $n = 11, 13, 15$ (b)

смесь гомологов с длиной углеводородного радикала от C_6 до C_{19} . АДМБА содержит максимальное количество соединений с радикалами C_{12} и C_{14} , АДМЭБА — C_{11} , C_{13} и C_{15} . Большинство гомологов представляют собой смесь изомерных

форм, частично разделенных в данных условиях хроматографирования. Особенно это характерно для АДМБА C_{11} и C_{13} , для АДМЭБА C_{10} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} и C_{17} . Времена удерживания гомологов линейно возрастают с увеличением длины угле-

Таблица 1. Аналитические характеристики ЧАС, определяемые методом УВЭЖХ/масс-спектрометрии высокого разрешения

Table 1. The analytical characteristics of QAC determined by UHPLC/high-resolution mass spectrometry

ЧАС	Ион	n	t_R , мин	m/z	Δ , ppm
Цетилпиридиний	$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]^+$	—	5,7	304,2999	2
Цетилтриметиламмоний	$[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]^+$	—	5,8	284,3312	3
Алкилдиметилбензиламмоний	$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}]^+$	6	3,9	220,2060	2
		8	4,5	248,2373	3
		10	4,9	276,2686	1
		11	5,1	290,2842	2
		12	5,3	304,2999	3
		14	5,7	332,3312	4
		15	5,9	346,3468	3
		16	6,1	360,3625	3
Алкилдиметил(этилбензил)аммоний	$[(C_2H_5)C_6H_4CH_2N(CH_3)_2C_nH_{2n+1}]^+$	18	6,4	388,3940	2
		10	5,2	290,2842	2
		11	5,3	304,2999	3
		12	5,4	318,3155	4
		14	5,8	346,3468	3
		16	6,1	374,3781	2
Дидецилдиметиламмоний	$[(C_{10}H_{21})_2N(CH_3)_2]^+$	18	6,4	402,4094	4
		—	5,9	326,3781	3

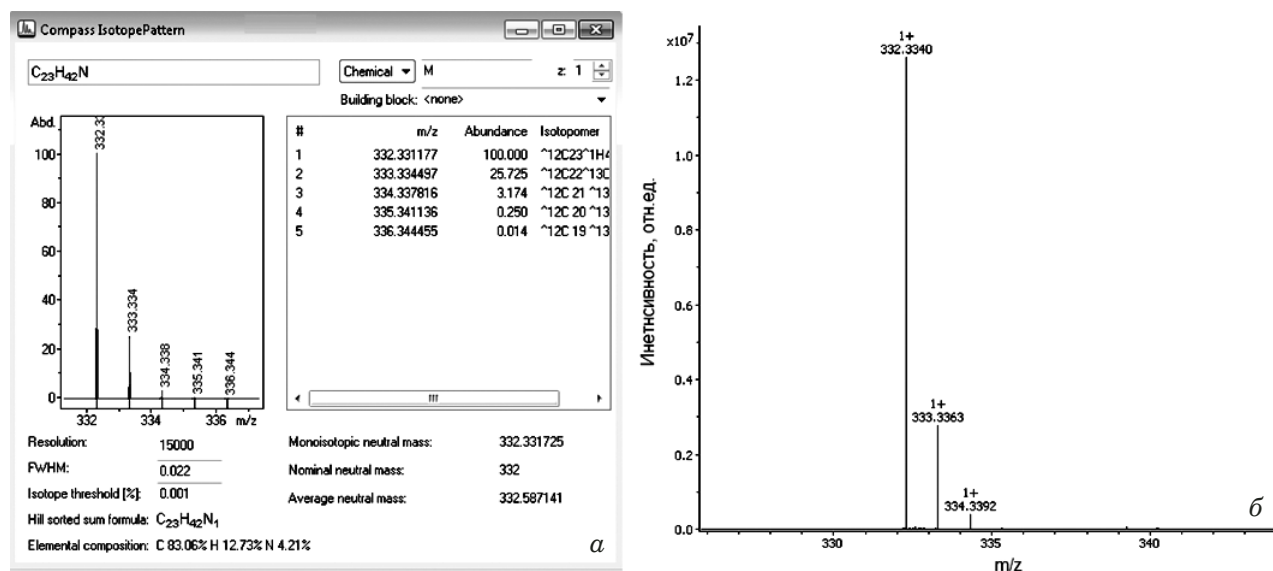


Рис. 4. Картины изотопного расщепления катиона бензалкония (C_{14}): сгенерированная программой «IsotopePattern» (а) и экспериментально полученная (б)

Fig. 4. The pattern of isotopic cleavage of the benzalkonium cation (C_{14}) generated by an “IsotopePattern” program (a) and obtained experimentally (b)

водородного радикала: для АДМБА $t_R = 0,19n + 3,02$ ($R^2 = 0,9972$), для АДМЭБА $t_R = 0,16n + 3,60$ ($R^2 = 0,9933$).

Идентификация. Идентификационными параметрами служили времена удерживания ($\pm 0,1$ мин) (табл. 1), точность моноизотопной массы иона (m/z) (± 5 ppm) и значение параметра $mSigma$ (< 20), характеризующего соответствие теоретического изотопного распределения полученному экспериментально (рис. 4). Погрешность в определении масс ионов не превышала ± 4 ppm ($n = 3$).

Определение. Пределы обнаружения и определения рассчитывали при отношении сигнал/

шум, равном 3 и 10, для стандартных растворов соответственно. Пределы обнаружения ЧАС составили 0,1 – 0,5 нг/мл, пределы определения — 1 нг/мл для водных стандартных растворов. Диапазон определяемых содержаний ЧАС в пищевых продуктах — 1 – 100 нг/г.

В табл. 2 представлены результаты оценки правильности и воспроизводимости предлагаемой методики анализа образцов пищевых продуктов. Правильность проверена при введении в пищевые продукты 10 нг/г ЧАС. Относительная погрешность анализа не превышала 10 %. Для количественного анализа использовали способ стандартной добавки [17]. В случае АДМЭБА и

Таблица 2. Результаты определения ЧАС в пищевых продуктах ($n = 3$, $P = 0,95$)

Table 2. The results of QAC determination of in food products ($n = 3$, $P = 0.95$)

Продукт	Введено, нг/г	Найдено, нг/г (s_p)				
		ЦП	ЦТА	ДДДМА	АДМЭБА	АДМБА
Молоко	—	—	—	$3,0 \pm 0,2$ (0,10)	—	$< 1,0$
	10	$13,0 \pm 0,6$ (0,09)	$11,0 \pm 0,2$ (0,06)	$12,0 \pm 0,1$ (0,08)	$14,0 \pm 0,8$ (0,12)	$15,0 \pm 0,9$ (0,14)
Сыр (верхний слой)	—	—	—	15 ± 2 (0,11)	$4,0 \pm 0,7$ (0,12)	80 ± 9 (0,13)
	10	$11,0 \pm 0,7$ (0,11)	$10,6 \pm 0,2$ (0,07)	22 ± 6 (0,12)	$15,0 \pm 0,8$ (0,12)	95 ± 9 (0,15)
Пельмени	—	—	$5,6 \pm 0,5$ (0,09)	—	—	10 ± 3 (0,14)
	10	$12,0 \pm 0,8$ (0,12)	16 ± 2 (0,12)	12 ± 2 (0,11)	$12,0 \pm 0,8$ (0,13)	25 ± 9 (0,15)
Свинина	—	—	—	55 ± 4 (0,11)	$14,0 \pm 0,7$ (0,13)	60 ± 9 (0,18)
	10	$11,0 \pm 0,9$ (0,11)	$10,3 \pm 0,4$ (0,07)	72 ± 7 (0,12)	$25,0 \pm 0,9$ (0,12)	75 ± 8 (0,15)
Кожа курицы	—	32 ± 6 (0,12)	—	—	—	—
	10	43 ± 5 (0,11)	$11,0 \pm 0,2$ (0,06)	$12,0 \pm 0,1$ (0,08)	$13,0 \pm 0,8$ (0,12)	11 ± 3 (0,16)
Фарш говяжий	—	—	—	25 ± 2 (0,11)	41 ± 7 (0,12)	55 ± 8 (0,14)
	10	$11,0 \pm 0,6$ (0,11)	$10,6 \pm 0,4$ (0,07)	32 ± 6 (0,13)	55 ± 8 (0,13)	65 ± 9 (0,15)

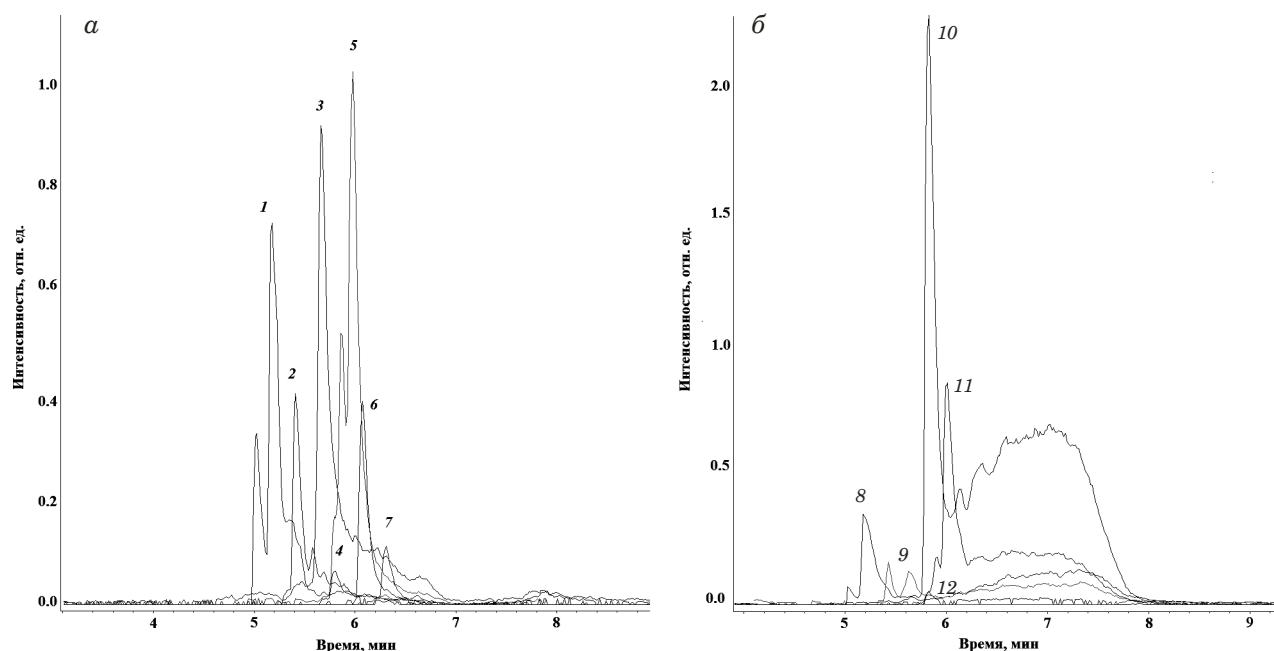


Рис. 5. Масс-хроматограммы экстрактов из мяса свинины (а) и сыра (верхний/корковый слой) (б): 1 — АДМБА C_{11} , 2 — АДМЕБА C_{12} , 3 — ЦТА, 4 — АДМБА C_{15} , 5 — АДМБА C_{16} , 6 — АДМЕБА C_{18} , 7 — АДМБА C_{18} , 8 — АДМБА C_{11} , 9 — АДМЕБА C_{12} , 10 — ДДДМА, 11 — АДМБА C_{15} , 12 — АДМЕБА C_{14}

Fig. 5. Mass chromatogram of the extracts obtained from pork meat (a) and cheese (top/cortical layer) (b): 1 — ADMBA C_{11} , 2 — ADMEBA C_{12} , 3 — CTA, 4 — ADMBA C_{15} , 5 — ADMBA C_{16} , 6 — ADMEBA C_{18} , 7 — ADMBA C_{18} , 8 — ADMBA C_{11} , 9 — ADMEBA C_{12} , 10 — DDDMA, 11 — ADMBA C_{15} , 12 — ADMEBA C_{14}

АДМБА определение проводили путем суммирования площадей всех зарегистрированных пиков гомологов, поскольку гомологи содержат изомеры, и пики на масс-хроматограммах соответствуют неразделенным изомерным формам. Во всех проанализированных пробах были обнаружены ЧАС, что свидетельствует об активном использовании дезинфицирующих средств на их основе в молочной промышленности и на предприятиях мясоперерабатывающей отрасли. В пробе кожи курицы был обнаружен один аналит (ЦП), в пробах молока и пельменей — два (ДДДМА/ЦТА и АДМБА), в пробах сыра (верхний/корковый слой), свинины и говяжьего фарша — три (ДДДМА, АДМЕБА и АДМБА). В большинстве проб был обнаружен АДМБА (БАК) (в пробе молока — ниже предела определения). В качестве примера на рис. 5 представлены масс-хроматограммы экстрактов из свинины и сыра. Установлено, что относительное стандартное отклонение (s_r) не превышает 0,18. Продолжительность анализа составляет 30 – 40 мин.

Заключение

Таким образом, предложена методика определения остаточных количеств четвертичных аммониевых соединений (цетилпиридиния, цетилтриметиламмония, алкилдиметилбензиламмония (бензалкония), алкилдиметил(этилбензил)аммония, дидецилдиметиламмония) в продуктах пи-

тания (молоко и молочные продукты, мясо и мясные продукты) методом УВЭЖХ/масс-спектрометрии высокого разрешения после водно-ацетонитрильной экстракции определяемых компонентов из анализируемых проб. Выбраны условия хроматографирования и описаны особенности идентификации полученных данных для гомологических рядов алкилдиметилбензиламмония (бензалкония) и алкилдиметил(этилбензил)аммония. В отличие от методик [6 – 15], разработанная методика позволяет определять большее число аналитов при использовании простой пробоподготовки. Использование данной методики расширяет возможности аналитического контроля качества и безопасности пищевых продуктов. Идентификацию проводили по времени удерживания аналитов, точной массе иона (m/z) и совпадению изотопного распределения $mSigma$. Для оценки содержания ЧАС применяли метод стандартной добавки. Диапазон определяемых содержаний четвертичных аммониевых соединений — 1 – 100 нг/г, относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышало 0,18. Продолжительность анализа составляла 30 – 40 мин.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Пантелеева Л. Г., Федорова Л. С., Цвирова И. М., Белова А. С.** Вирулицидная, туберкулоцидная и фунгицидная активность новых средств из группы поверхностно-активных веществ / Дезинфекционное дело. 1998. № 3. С. 11 – 13.
2. **Химитек Универсал-ДЕЗ** — панацея от санитарно-гигиенических проблем на пищевых предприятиях / Горизонт чистоты. 2009. № 23 (<http://gorizontch.ru/ximitek-universal-dez-panaceya-ot-sanitarno-gigienicheskix-problem-na-pishhevyx-predpriyatiyax>. Дата обращения: 26.04.2019 г.).
3. **Хлыновский М. Д.** Вспомогательные материалы для повышения биологической стойкости пива и напитков / Контроль качества. 2005. № 5. С. 74 – 76.
4. **Zhou X., Handie A., Salari H., et al.** High-performance liquid chromatography determination of residue levels on chicken carcasses treated with cetylpyridinium chloride / J. Chromatogr. B. 1999. Vol. 728. P. 273 – 277. DOI: 10.1016/S0378-4347(99)00100-0.
5. **Morales S. R., Zhou X., Salari H., et al.** Liquid chromatography determination of residue levels on apples treated with cetylpyridinium chloride / J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1062. P. 285 – 289. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.11.039.
6. **Arrebola-Liebanas F. J., Abdo M. A. H., Moreno J. L. F., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in oranges and cucumbers using QuEChERS extraction and ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry / J. AOAC Int. 2014. Vol. 97. N 4. P. 1021 – 1026. DOI: 10.5740/jaoacint.SGEArrebolaLiebanas.
7. **Cao H., Kang M., Chen Z., et al.** Determination of five quaternary ammonium compounds in foodstuffs using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. P. 4790 – 4796. DOI: 10.1039/c4ay00767k.
8. **Hepperle J., Schüle E., Kolberg D., Scherbaum E.** Determination of quaternary ammonium compound residues in fruits and vegetables by QuEChERS following LC-MS/MS analysis / News Analytik. 2014. P. 1 – 5. (<https://www.analytik-news.de/en/papers/pdf/cvuase1.pdf>, accessed April 26, 2019).
9. **Jimenez I., Perogordo E., Andres N., Galindez B.** Validation of an analytical method for analyzing residues of quaternary ammonium compounds in animal and plant samples by LC-MS/MS / Revista del Comité Científico de la AECOSAN. Vol. 20. P. 45 – 52. (<https://zenodo.org/record/808233#.XHVUj7iKsgY>, accessed April 26, 2019).
10. **Xian Y., Dong H., Wu Y., et al.** QuEChERS-based purification method coupled to ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) to determine six quaternary ammonium compounds (QACs) in dairy products / Food Chem. 2016. Vol. 212. P. 96 – 103. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.151.
11. **Martínez-Carballo E., Sitka A., Gonzalez-Barreiro C., et al.** Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part I. Application to surface, waste and indirect discharge water samples in Austria / Environ. Pollut. 2007. Vol. 145. P. 489 – 496. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.04.033.
12. **Fernandez P., Alder A. C., Suter M. J. F., Giger W.** Determination of the quaternary ammonium surfactant ditallowdimethylammonium in digested sludges and marine sediments by supercritical fluid extraction and liquid chromatography with postcolumn ion-pair formation / Anal. Chem. 1996. Vol. 68. P. 921 – 929. DOI: 10.1021/ac9505482.
13. **Bassara P., Williams D., Dean J. R., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry / J. Chromatogr. A. 2011. Vol. 1218. P. 673 – 677. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.088.
14. **Ruan T., Song S., Wang T., et al.** Identification and composition of emerging quaternary ammonium compounds in municipal sewage sludge in China / Environ. Sci. Technol. 2014. Vol. 48. P. 4289 – 4297. DOI: 10.1021/es4050314.
15. **Vincent G., Kopferschmitt-Kubler M. C., Mirabel P., et al.** Sampling and analysis of quaternary ammonium compounds (QACs) traces in indoor atmosphere / Environ. Monit. Assess. 2007. Vol. 133. P. 25 – 30. DOI: 10.1007/s10661-006-9556-3.
16. **МУК 4.1.2009–05.** Определение остаточных количеств цетилпиридиний хлорида в мясе кур и продуктах его переработки. Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сб. метод. указаний. — М.: Роспотребнадзор, 2009.
17. **Амелин В. Г., Федина Н. М., Подколзин И. В., Коротов А. И.** Быстрый скрининг и определение остаточных количеств ветеринарных препаратов в молоке методом ультра-высокоэффективной жидкостной хроматографии-квадруполь-времяпролетной масс-спектрометрии высокого разрешения / Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 6. С. 461 – 472.

REFERENCES

1. **Panteleeva L. G., Fedorova L. S., Cvirova I. M., Belova A. S.** Virucidal, tuberculoid and fungicidal activity of new agents from the groups of surfactants / Dezinfekts. Delo. 1998. N 3. P. 11 – 13 [in Russian].
2. **Khimitek Universal-DES** — a panacea for sanitation and hygiene problems in food enterprises / Gorizont chistoty. 2009. N 23. (<http://gorizontch.ru/ximitek-universal-dez-panaceya-ot-sanitarno-gigienicheskix-problem-na-pishhevyx-predpriyatiyax>, accessed April 26, 2019) [in Russian].
3. **Khlynovskii M. D.** Auxiliary materials to improve the biological resistance of beer and beverages / Kontrol' kachestva. 2005. N 5. P. 74 – 76 [in Russian].
4. **Zhou X., Handie A., Salari H., et al.** High-performance liquid chromatography determination of residue levels on chicken carcasses treated with cetylpyridinium chloride / J. Chromatogr. B. 1999. Vol. 728. P. 273 – 277. DOI: 10.1016/S0378-4347(99)00100-0.
5. **Morales S. R., Zhou X., Salari H., et al.** Liquid chromatography determination of residue levels on apples treated with cetylpyridinium chloride / J. Chromatogr. A. 2005. Vol. 1062. P. 285 – 289. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.11.039.
6. **Arrebola-Liebanas F. J., Abdo M. A. H., Moreno J. L. F., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in oranges and cucumbers using QuEChERS extraction and ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry / J. AOAC Int. 2014. Vol. 97. N 4. P. 1021 – 1026. DOI: 10.5740/jaoacint.SGEArrebolaLiebanas.
7. **Cao H., Kang M., Chen Z., et al.** Determination of five quaternary ammonium compounds in foodstuffs using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. P. 4790 – 4796. DOI: 10.1039/c4ay00767k.
8. **Hepperle J., Schüle E., Kolberg D., Scherbaum E.** Determination of quaternary ammonium compound residues in fruits and vegetables by QuEChERS following LC-MS/MS analysis / News Analytik. 2014. P. 1 – 5. (<https://www.analytik-news.de/en/papers/pdf/cvuase1.pdf>, accessed April 26, 2019).
9. **Jimenez I., Perogordo E., Andres N., Galindez B.** Validation of an analytical method for analyzing residues of quaternary ammonium compounds in animal and plant samples by LC-MS/MS / Revista del Comité Científico de la AECOSAN. Vol. 20. P. 45 – 52. (<https://zenodo.org/record/808233#.XHVUj7iKsgY>, accessed April 26, 2019).
10. **Xian Y., Dong H., Wu Y., et al.** QuEChERS-based purification method coupled to ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) to determine six quaternary ammonium compounds (QACs) in dairy products / Food Chem. 2016. Vol. 212. P. 96 – 103. DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.151.
11. **Martínez-Carballo E., Sitka A., Gonzalez-Barreiro C., et al.** Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part I. Application to surface, waste and indirect discharge

- water samples in Austria / *Environ. Pollut.* 2007. Vol. 145. P. 489 – 496. DOI: 10.1016/j.envpol.2006.04.033.
12. **Fernandez P., Alder A. C., Suter M. J. F., Giger W.** Determination of the quaternary ammonium surfactant ditallowdimethylammonium in digested sludges and marine sediments by supercritical fluid extraction and liquid chromatography with postcolumn ion-pair formation / *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68. P. 921 – 929. DOI: 10.1021/ac9505482.
 13. **Bassara P., Williams D., Dean J. R., et al.** Determination of quaternary ammonium compounds in seawater samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry / *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. P. 673 – 677. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.11.088.
 14. **Ruan T., Song S., Wang T., et al.** Identification and composition of emerging quaternary ammonium compounds in municipal sewage sludge in China / *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48. P. 4289 – 4297. DOI: 10.1021/es4050314.
 15. **Vincent G., Kopferschmitt-Kubler M. C., Mirabel P., et al.** Sampling and analysis of quaternary ammonium compounds (QACs) traces in indoor atmosphere / *Environ. Monit. Assess.* 2007. Vol. 133. P. 25 – 30. DOI: 10.1007/s10661-006-9556-3.
 16. Methodical Regulations MUK 4.1.2009–05. Determination of residual amounts of pyridinium chloride in chicken meat and products of its processing. Determination of pesticide residues in food products, agricultural raw materials and environmental objects: A collection of guidelines. — Moscow: Rospotrebnadzor, 2009 [in Russian].
 17. **Amelin V. G., Fedina N. M., Podkolzin I. V., Korotkov A. I.** Rapid screening and determination of residual veterinary drugs in milk by ultrahigh performance liquid chromatography-high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2018. Vol. 73. N 6. P. 576 – 685. DOI: 10.1134/S1061934818060023.

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-32-37>

КОНТРОЛЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА НИКЕЛЕВЫМИ ПЛЕНКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПРИ ВАКУУМНО-МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА, МЕТОДОМ ТЕРМОЭДС

© **Виталий Васильевич Ларионов***, Сюй Шупэн,
Виктор Николаевич Кудияров

Национальный исследовательский томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30;

*e-mail: lvv@tpu.ru

*Статья поступила 8 апреля 2020 г. Поступила после доработки 18 мая 2020 г.
Принята к публикации 27 мая 2020 г.*

Для защиты материалов из циркониевых сплавов от водорода часто используют никелевые пленки, формируемые на поверхности изделий. Адсорбция водорода проходит быстрее на никеле, поскольку последний активно с ним взаимодействует. Адсорбируя водород, никель окисляется и образует защитную пленку. Цель данной работы — разработка метода контроля поглощения водорода никелевыми пленками при вакуумно-магнетронном напылении и наводороживании с помощью определения термоЭДС. Циркониевый сплав Э110 насыщали водородом при температуре 350 °С и давлении 2 атм. из газовой фазы. Нанесение покрытия осуществляли на специализированной установке «Радуга спектр». Показано, что наличие никелевой пленки существенным образом влияет на проникновение водорода в сплав. Покрытие толщиной более 2 мкм, нанесенное магнетронным напылением на поверхность циркониевого сплава с 1 % Nb, защищает сплав от проникновения водорода практически полностью. При этом величина термоЭДС зависит от концентрации водорода в материале и толщины пленки. Приведены анализ ширины гистерезиса температурной петли термоЭДС и способ определения эффективной энергии активации проводимости наводороженного материала с пленкой никеля. Полученные результаты могут быть использованы при оценке концентрации водорода в материале и, соответственно, при его коррозионной защите.

Ключевые слова: цирконий; никелевые пленки; водород; магнетронное напыление; термоЭДС.

CONTROL OF HYDROGEN ABSORPTION BY NICKEL FILMS OBTAINED UPON MAGNETIC SPRAYING OF ZIRCONIUM ALLOY USING THE THERMOEMF METHOD

© **Vitaliy V. Larionov***, Xu Shupeng, **Victor N. Kudiyarov**

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, prosp. Lenina, Tomsk, 634050, Russia; *e-mail: lvv@tpu.ru

Received April 8, 2020. Revised May 18, 2020. Accepted May 27, 2020.

Nickel films formed on the surface of zirconium alloys are often used to protect materials against hydrogen penetration. Hydrogen adsorption on nickel is faster since the latter actively interacts with hydrogen, oxidizes and forms a protective film. The goal of the study is to develop a method providing control of hydrogen absorption by nickel films during vacuum-magnetron sputtering and hydrogenation via measuring thermoEMF. Zirconium alloy E110 was saturated from the gas phase with hydrogen at a temperature of 350°C and a pressure of 2 atm. A specialized Rainbow Spectrum unit was used for coating. It is shown that a nickel film present on the surface significantly affects the hydrogen penetration into the alloy. A coating with a thickness of more than 2 μm deposited by magnetron sputtering on the surface of a zirconium alloy with 1% Nb, almost completely protects the alloy against hydrogen penetration. The magnitude of thermoemf depends on the hydrogen concentration in the zirconium alloy and film thickness. An analysis of the hysteresis width of the thermoEMF temperature loop and a method for determining the effective

activation energy of the conductivity of a hydrogenated material coated with a nickel film are presented. The results of the study can be used in assessing the hydrogen concentration and, hence, corrosion protection of the material.

Keywords: zirconium; nickel; hydrogen; FEM; thermoEMF; magnetron.

Введение

Аккумуляция водорода при эксплуатации изделий из циркония приводит к охрупчиванию материала и последующей деградации его механических свойств [1 – 6, 8, 9]. Для повышения водородной стойкости поверхность изделий специальным образом обрабатывают, формируя на ней защитное покрытие. Так, воздействие на поверхность циркониевых сплавов ионами (ионная имплантация) и электронными пучками существенно (в 2 – 3 раза) уменьшает проникновение в материал водорода по сравнению с необработанными образцами [6, 8 – 13]. Недостаток подобных способов — непродолжительность защитного действия образующихся после облучения электронами оксидных пленок, которые при взаимодействии с водородом растворяются [7, 11, 14]. Время растворения оксидного слоя зависит от температуры и уменьшается с ее ростом.

Другой способ защиты — напыление пучками электронов и ионов различных металлов [14 – 18]. Перспективно применение, например, нитрида титана TiN, осажденного вакуумным ионно-плазменным способом [15, 21 – 23].

При использовании для защиты циркониевого сплава никелевых пленок водород проникает в покрытие и сплав в процессе адсорбции. При этом количество адсорбированного водорода уменьшается с повышением температуры, оно также зависит от чистоты, структуры, состояния, вида термообработки и наличия напряжений в никеле [7]. Формируемая на поверхности никеля тонкая оксидная пленка дополнительно защищает от окисления [3, 6, 7].

Степень взаимодействия водорода с циркониевым сплавом в процессе его изготовления (после радиационного воздействия и напыления) и эксплуатации можно оценить по величине термоЭДС [24, 25]. При этом можно получить информацию не только о роли дефектов, но и механизме их образования.

Цель работы — разработка метода контроля поглощения водорода никелевыми пленками при вакуумно-магнетронном напылении и наводороживании из газовой фазы с помощью определения термоЭДС.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали плоские образцы циркониевого сплава Э110 (Zr — 98,8 % масс., Nb — 1, примеси кислорода, азота, марганца, алюминия — менее

0,005 % масс. каждый) размером $20 \times 20 \times 0,5$ мм. Поверхность образцов, которые вырезали из листа сплава методом электроискровой резки, механически шлифовали. Снятие поверхностных напряжений и устранение дефектов осуществляли путем отжига в вакууме при температуре 580°C в течение 180 мин. Использовали вакуумный дуговой испаритель с коаксиальным плазменным фильтром [26, 27].

Никелевое покрытие на циркониевый сплав наносили с помощью установки «Радуга спектр» [16, 17]. Процесс осаждения никеля схематически представлен на рис. 1. Предварительно образцы полировали наждачной бумагой до шероховатости 0,1 мкм, затем подвергали ионной бомбардировке в аргонной плазме тлеющего разряда (1500 В) в течение 5 мин. Толщину никелевой пленки измеряли на приборе Calotest CAT-S-0000 методом шарового истирания. Прочность сцепления покрытия повышали с помощью электродугового разряда.

Образцы фиксировали в специальном держателе, расположенном в вакуумной камере (см. рис. 1). Предельное остаточное давление в камере составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Нанесение никеля (99,99 % чистоты) осуществляли методом реактивного магнетронного распыления. Параметры магнетронного осаждения никеля и ионной очистки поверхности образцов приведены в таблице.

Насыщение образцов водородом проводили из газовой среды (давление водорода в камере — 0,6 – 2 атм.) при температуре $350 - 600^\circ\text{C}$ в течение 60 мин на автоматизированном комплексе

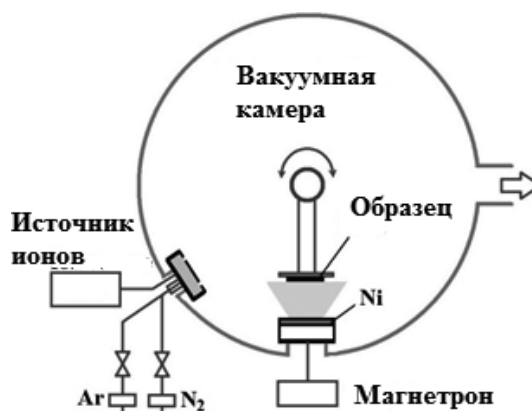


Рис. 1. Схема нанесения покрытий на образцы циркониевого сплава

Fig. 1. Diagram of coating application to the samples of zirconium alloy

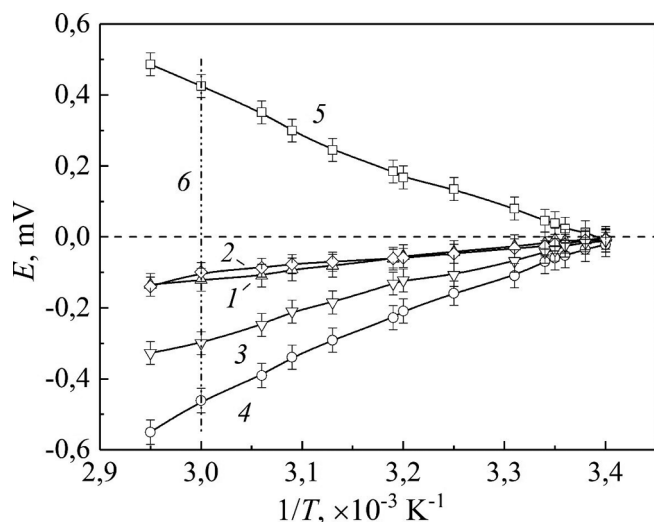


Рис. 2. Зависимости E от $1/T$ при $C_H = 2$ (1), 1,07 (2), 0 (3), 0,07 (4), 1,5 (5) % масс. (6 — изотерма 50 °C)

Fig. 2. Dependence of thermoemf E on the inverse temperature $1/T$ for different hydrogen concentration in the sample of zirconium alloy $C_H = 2$ (1), 1.07 (2), 0 (3), 0.07 (4), 1.5 wt.% (5) (6 — isotherm 50 °C)

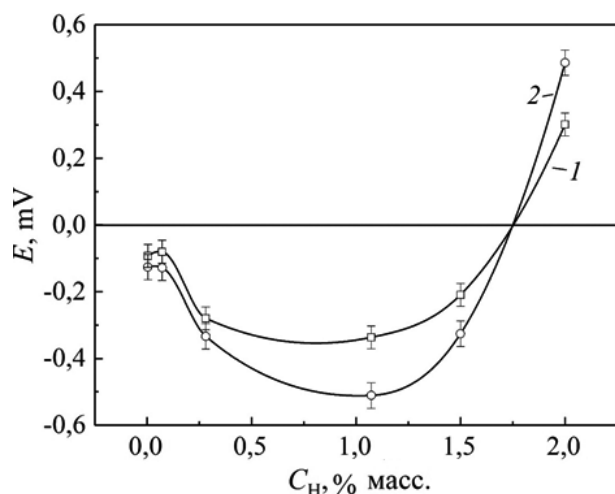


Рис. 3. Зависимости E от C_H при температуре 50 (1) и 60 °C (2)

Fig. 3. Dependence of thermoemf E on the hydrogen concentration C_H at a temperature of 50 (1) and 60 °C (2)

Gas Reaction Controller LPB. Концентрацию водорода определяли с использованием анализато-

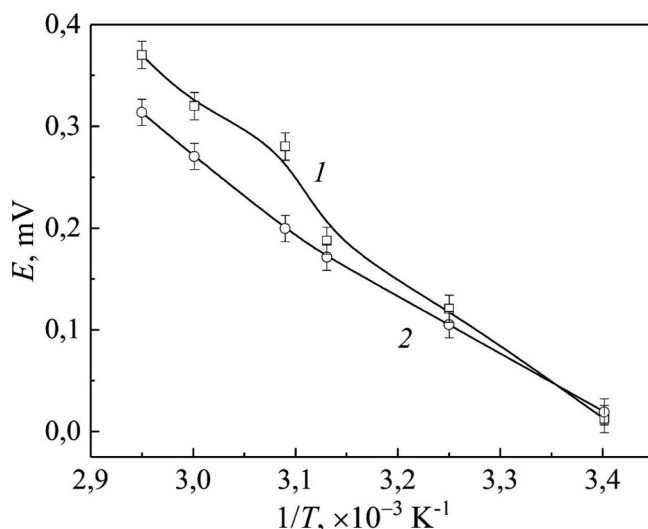


Рис. 4. Зависимости E от $1/T$ для исходного (1) и обработанного (2) образцов

Fig. 4. Dependence of E on the inverse temperature $1/T$ for initial (1) and treated (2) samples

ра RHEN602 (LECO), сорбцию исследовали методом Сиверса [6, 19].

После нанесения покрытия и наводороживания на образцы воздействовали электрическим разрядом (мощность — 20 – 45 Вт). Величину термоЭДС измеряли с помощью зонда из золота (площадь — 1 мм²) дифференциальным методом относительно эталонного медного образца, что обеспечивало высокую чувствительность и минимальные погрешности. Исследуемый и эталонный образцы соединялись массивным медным блоком, который нагревали. Для каждого образца проводили по 5 измерений с поворотом его на 180° для исключения возможных неоднородностей структуры по площади. Погрешность вследствие температурных колебаний не превышала 5 % [24].

Обсуждение результатов

На рис. 2 и 3 для толщины никелевой пленки 1,54 мкм приведены зависимости величины термоЭДС E от обратной температуры $1/T$ и концентрации водорода C_H в сплаве. Видно, что с ростом C_H и при повышении температуры (с 50 до 60 °C)

Параметры ионной очистки поверхности образцов и осаждения никеля

Parameters of the sputtered cleaning of the sample surface and nickel film deposition

Рабочий газ	Потенциал смещения, В	Мощность, Вт	Ток, А	Давление газа, Па	Время напыления, мин
Ионная чистка					
Ar	1800 – 2000	400	0,2	0,06	3
Магнетронное распыление					
Ar	510 – 520	2000	3,5	0,12	10 – 50

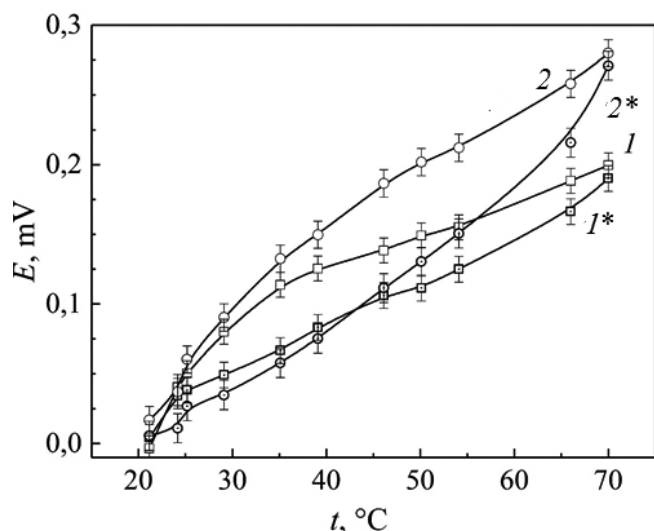


Рис. 5. Температурные зависимости E для исходного (1, 1*) и обработанного плазмой тлеющего разряда (2, 2*) образцов при их нагреве и охлаждении соответственно

Fig. 5. Temperature dependences of E for initial (1, 1*) and treated by glow discharge plasma (2, 2*) samples upon their heating and cooling, respectively

происходит смена знака E и наблюдается инверсия термоЭДС.

Изменение термоЭДС при обработке поверхности циркониевого сплава плазмой тлеющего разряда представлено на рис. 4 ($C_H = 1,76\%$ масс.).

Отметим, что тангенс угла наклона кривых $\Delta E / \Delta(1/T)$ определяет величину эффективной энергии активации электронов. Обработка поверхности плазмой тлеющего разряда незначительно уменьшает энергию активации и слабо влияет на сорбционную (по отношению к водороду) способность сплава.

Температурный гистерезис термоЭДС для исходного и обработанного плазмой тлеющего разряда образцов приведен на рис. 5 ($C_H = 0,51\%$ масс.). Видно, что ширина петли гистерезиса меняется в зависимости от обработки поверхности циркониевого сплава. Кроме того, установили, что на ширину петли температурного гистерезиса E влияет концентрация водорода C_H .

Известно, что в никеле водород растворяется в ионизированном состоянии в отличие от циркония, в котором происходит преимущественное образование гидридов [3]. С ростом температуры растворимость водорода в никеле повышается, а при ее понижении наблюдается выделение водорода.

Увеличение толщины покрытия приводит к уменьшению скорости поглощения водорода. Так, для образца без покрытия скорость составила $12 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, при толщине пленки

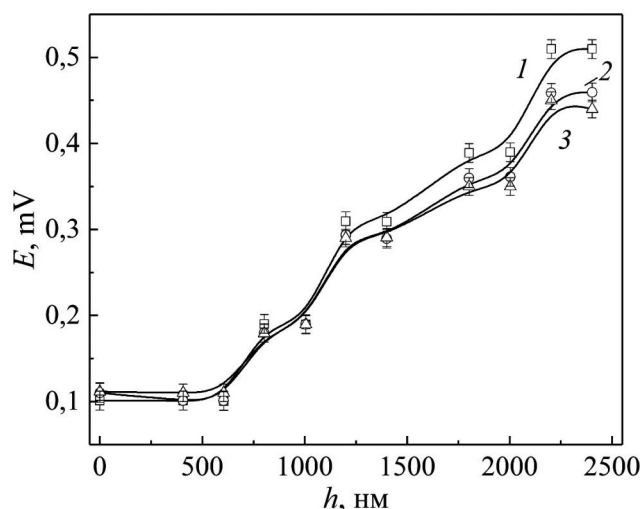


Рис. 6. Зависимости E от толщины покрытия h при силе прижатия зонда к образцу 0,3 (1), 0,2 (2) и 0 Н (3)

Fig. 6. Dependence of E on the coating thickness h for the force of the probe pressing to the sample 0.3 (1), 0.2 (2), and 0 N (3)

0,54 мкм — $9,6 \cdot 10^{-3}$, при 2,04 мкм — $0,032 \times 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Влияние толщины покрытия на величину термоЭДС в условиях различной нагрузки на зонд приведено на рис. 6 ($C_H = 1,07\%$ масс.). Наблюдаемый ступенчатый характер кривых, возможно, связан с «прыжковой» проводимостью в образцах с покрытием. Можно предположить, что пленка создает своеобразный запирающий потенциал для образования водородной атмосферы в слое основного металла. При этом меняется плотность электронных состояний на границе Zr – Ni, которая также зависит от концентрации водорода.

Поскольку исследуемый сплав можно отнести к переходным металлам, для термоЭДС использовали следующую формулу:

$$E = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{1}{N_d} \frac{\partial N_d}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial E} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; e , ε — заряд и энергия электрона; N_d — плотность электронных состояний в d -зоне; F — площадь поверхности Ферми; ε_F — энергия Ферми.

При внедрении водорода изменение E в основном определяется $\partial N_d / \partial \varepsilon$. Величина $\partial N_d / \partial \varepsilon$ зависит от плотности электронных состояний в d -зоне и с приближением уровня Ферми к верхней границе зоны становится отрицательной. Возможно, $\partial F / \partial E$ играет решающую роль при внедрении водорода в систему Zr – Ni, что, по-видимому, приводит к смене знака термоЭДС в условиях критического насыщения сплава водородом.

В области температур, при которых проводимость меняется по активационному закону, температурная зависимость термоЭДС описывается выражением

$$E = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_s}{kT} + A \right), \quad (2)$$

где A — кинетический параметр, не зависящий от температуры; E_s — эффективная энергия активации проводимости электронов.

Таким образом, по экспериментально измеренной термоЭДС можно определить проводимость материала и тем самым оперативно оценить концентрацию водорода в нем.

Заключение

Проведенные исследования показали, что с увеличением толщины никелевого покрытия циркониевого сплава Э110, нанесенного способом вакуумно-магнетронного напыления, меняется величина термоЭДС (пленка толщиной более 2 мкм защищает сплав от проникновения водорода практически полностью). Определяя проводимость материала по измеренным значениям термоЭДС, можно осуществлять контроль критического содержания водорода в изделии и, соответственно, степени его охрупчивания. При этом необходимо учитывать, что обработка поверхности напыленного материала плазмой тлеющего разряда незначительно влияет на проницаемость водорода и величину термоЭДС.

Благодарности

Работа выполнена с использованием научного оборудования центра коллективного использования ТПУ.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Pick M. A., Sonnenberg K. A. Model for atomic hydrogen-metal interactions — application to recycling, recombination and permeation / *J. Nucl. Mater.* 1985. Vol. 131. N 2 – 3. P. 208 – 220. DOI: 10.1016/0022-3115(85)90459-3.
2. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials / *J. Nucl. Mater.* 1998. Vol. 255. N 2 – 3. P. 105 – 115. DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00038-5.
3. Puls M. P. The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking. — London: Springer Science & Business Media, 1991.
4. Choudhuri G., Mukherjee P., Gayathri N., Kain V., Kumar M., Srivastava D., Basu S., Mukherjee D., Dey G. Effect of heavy ion irradiation and $\alpha + \beta$ phase heat treatment on oxide of Zr – 2.5 Nb pressure tube material / *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 489. P. 22 – 32. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.03.032.
5. Wang F., Li R., Ding C., Wan J., Yu R., Wang Z. Effect of catalytic Ni coating with different depositing time on the hydrogen storage properties of ZrCo alloy / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41. N 39. P. 17421 – 17432. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.077.
6. Chernov I., Ivanova S., Krening M., Koval N., Larionov V., Lider A., Pushilina N., Stepanova E., Stepanova O., Cherdantsev Y. Properties and structural state of the surface layer in a zirconium alloy modified by a pulsed electron beam and saturated by hydrogen / *Tech. Phys.* 2012. Vol. 57. N 3. P. 392 – 398. DOI: 10.1134/S1063784212030024.
7. Chernov I. P., Pushilina N. S., Berezneeva E. V., Lider A. M., Ivanova S. V. Influence of hydrogen on the properties of Zr – 1% Nb alloy modified by a pulsed electron beam / *Tech. Phys.* 2013. Vol. 58. P. 1280 – 1283. DOI: 10.1134/S1063784213090107.
8. Kudiiarov V. N., Larionov V. V., Tyurin Y. I. Mechanical property testing of hydrogenated zirconium irradiated with electrons / *Metals.* 2018. Vol. 207. N 8(4); DOI: 10.3390/met8040207.
9. Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Tu G., Dong C. Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy / *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. N 14. P. 6297 – 6303. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.036.
10. Herlach D., Kottler C., Wider T., Maier K. Hydrogen embrittlement of metals / *Phys. B Condens. Matter.* 2000. Vol. 289 – 290. P. 443 – 446. DOI: 10.1016/S0921-4526(00)00431-2.
11. Dong C., Wu A., Hao S., Zou J., Liu Z., Zhong P., Zhang A., Xu T., Chen J., Xu J., Liu Q., Zhou Z. Surface treatment by high current pulsed electron beam / *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163 – 164. P. 620 – 624. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00657-6.
12. Proskurovsky D. I., Rotshtein V. P., Ozur G. E., Ivanov Y. F., Markov A. B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams / *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. N 1 – 3. P. 49 – 56. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00604-0.
13. Zhang L., Nikitenkov N., Sutygina A., Kashkarov E., Sypchenko V., Babihina M. Hydrogen-Permeability of Titanium-Nitride (TiN) Coatings Obtained via the Plasma-Immersion Ion Implantation of Titanium and TiN Vacuum-Arc Deposition on Zr – 1% Nb Alloy / *J. Surf. Invest. X-Ray. Synchrotron Neutron Tech.* 2018. Vol. 12. N 4. P. 705 – 709. DOI: 10.1134/S1027451018040080.
14. Li E. V., Koteneva M. V., Nikulin S. A., Rozhnov A. B., Belov V. A. Structure and fracture of zirconium alloys after oxidation under various conditions / *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 57. N 3 – 4. P. 215 – 221. DOI: 10.1007/s11041-015-9864-8.
15. Muboyadzhyan S. A., Lutsenko A. N., Aleksandrov D. A., Gorlov D. S., Zhuravleva P. L. Investigation of the properties of nanolayer erosion-resistant coatings based on metal carbides and nitrides / *Metally.* 2011. N 4. P. 91 – 96 [in Russian].
16. Cheng H., Deng X., Li S., Chen W., Chen D., Yang K. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. N 14. P. 3046 – 3053. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.01.010.
17. Rotshtein V., Ivanov Y., Markov A., Proskurovsky D., Karlik K., Oskomov K., Uglov B., Kuleshov A., Novitskaya M., Dub S., Pauleau Y., Shulepov I. Surface alloying of stainless steel 316 with copper using pulsed electron-beam melting of film-substrate system / *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. N 22 – 23. P. 6378 – 6383. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.007.
18. Begrambekov L. B., Evsin A. E., Grunin A. V., et al. Irradiation with hydrogen atoms and ions as an accelerated hydrogenation test of zirconium alloys and protective coatings / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44. N 31. P. 17154 – 17162. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.198.
19. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. Vol. 35. N 19. P. 10387 – 10395. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.169.
20. Kashkarov E. B., Nikitenkov N. N., Sutygina A. N., Bezmaternykh A. O., Kudiiarov V. N., Syrtanov M. S., Pryamushko T. S. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and

- magnetron sputtering / Appl. Surf. Sc. 2018. Vol. 432. P. 207 – 213. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.035.
21. **Dombrovskya M. A., Lisienko D. G., Shafar O. Y.** Determination of hafnium in zirconium materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 56 – 59. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-56-59 [in Russian].
22. **Plikhunov V. V., Grigorovich K. V., Petrov L. M., Arsenkin A. M., Sprygni G. S., Khimyuk Y. Y., Demin K. Y., Semenov V. D.** The use of the method of atomic emission spectrometry with a glow discharge for the quantitative layer-by-layer analysis of steel 12X18H10T after the technological impact of argon plasma flows / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 5 – 11 [in Russian].
23. **Abramov N. F., Bezrukov A. V., Volpyan O. D., Rim Y. A.** Effect of power supply of a magnetron sputtering system on the properties of deposited TiO₂ films / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 4. P. 31 – 37 [in Russian].
24. **Lider A. M., Larionov V. V., Syrtanov M. S.** Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF / Key Eng. Mater. 2016. Vol. 683. P. 199 – 202. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.199.
25. **Askhatov A., Larionov V., Kudiyaarov V.** Analysis of hydrogenated zirconium alloys irradiated with gamma-rays / In: MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 102. P. 1003 – 1006. DOI: 10.1051/mateconf/201710201003.
26. **Sanders D., Anders A.** Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium / Surf. Coat. Tech. 2000. Vol. 133 – 134. P. 78 – 90. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00879-3.
27. **Ryabchikov A. I., Stepanov I. B.** Equipment and methods for hybrid technologies of ion beam and plasma surface materials modification / Surf. Coat. Tech. 2009. Vol. 203. N 17 – 18. P. 2784 – 2787. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.126.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-38-42>

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

© Ксения Евгеньевна Сметанина¹, Павел Валерьевич Андреев^{1,2*}, Евгений Андреевич Ланцев¹, Михаил Михайлович Востоков¹, Наталья Викторовна Малехонова¹

¹ Национальный исследовательский нижегородский государственный университет имени Н. И. Лобачевского, Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

² Институт химии высокочистых веществ имени Г. Г. Десятых РАН, Россия, 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49; *e-mail: andreev@phys.unn.ru

*Статья поступила 23 мая 2020 г. Поступила после доработки 22 июня 2020 г.
Принята к публикации 26 июня 2020 г.*

В настоящее время улучшение физико-механических свойств твердых сплавов на основе WC – Co, широко применяемых при производстве конструкционных и инструментальных изделий, связывают с использованием технологий, которые позволяют формировать в сплавах однородную высокоплотную структуру. Незначительные отклонения содержания углерода от равновесного состояния приводят к образованию хрупких η-фаз (в частности, Co₃W₃C) и, соответственно, ухудшению механических свойств изделия. В работе представлены результаты исследования однородности фазового состава образцов твердых сплавов WC + 10 % Co, полученных с помощью плазмохимического синтеза и электроимпульсного плазменного спекания. Используя метод послойного рентгеновского фазового анализа, установили, что фазовый состав образцов неоднороден. Хрупкая η-фаза (Co₃W₃C) появляется на глубине ≥100 мкм, а после 200 мкм ее концентрация достигает постоянной величины — 18 ± 1 % масс. Это косвенно подтверждает гипотезу о диффузии углерода с графитовых пуансонов, контактирующих с поверхностью спекаемых образцов, и дает возможность расширить спектр параметров, влияющих на процесс электроимпульсного плазменного спекания.

Ключевые слова: карбид вольфрама; нанопорошки; твердые сплавы; электроимпульсное плазменное спекание; рентгеновский фазовый анализ.

X-RAY DIFFRACTION LAYER-BY-LAYER ANALYSIS OF TUNGSTEN CARBIDE-BASED HARD ALLOYS

© Ksenia E. Smetanina¹, Pavel V. Andreev^{1,2*}, Evgeny A. Lantsev¹, Mikhail M. Vostokov¹, Natalia V. Malekhonova¹

¹ Lobachevsky State University, 23, prosp. Gagarina, Nizhny Novgorod, 603950, Russia.

² Institute of Chemistry of High-Purity Substances, RAS, 49, ul. Tropinina, Nizhny Novgorod, 603137, Russia; *e-mail: andreev@phys.unn.ru

Received May 23, 2020. Revised June 22, 2020. Accepted June 26, 2020.

Improvement of the physical and mechanical properties of hard alloys based on WC – Co widely used in manufacturing of structural and tool products nowadays results from the use of novel technologies providing formation of a homogeneous high-density structures. Slight deviations of the carbon content from the equilibrium state lead to the formation of brittle η-phases (in particular, Co₃W₃C) and, accordingly, to deterioration of the mechanical properties of the product. We present the results of studying the homogeneity of the phase composition of the samples of hard alloys WC + 10% Co, obtained using advanced technologies of plasma-chemical synthesis and spark plasma sintering (SPS). The layer-by-layer X-ray phase analysis revealed the heterogeneity of the phase composition in depth: the brittle η-phase (Co₃W₃C) appears at a depth of ≥100 μm and reaches a constant value of 18 ± 1 wt.% at >200 μm, which indirectly confirms the hypothesis of carbon diffusion from graphite punches contacting with the surface of sintered samples and makes it possible to expand the range of parameters affecting the process of spark plasma sintering.

Keywords: tungsten carbide; nanopowders; hard alloys; spark plasma sintering; X-ray powder diffraction analysis.

Введение

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама обладают высокой твердостью, повышенной температурой плавления, химической устойчивостью к воздействиям кислот и щелочей, высоким сопротивлением износу. Их получают путем свободного спекания или горячего прессования порошков и широко применяют в машино- и станкостроении [1 – 5].

Однако керамики из чистого WC имеют низкую прочность на изгиб [6, 7]. Для повышения их физико-механических свойств исходные порошки карбида вольфрама спекают с различными добавками легкоплавких металлов. Так, добавление кобальта позволяет значительно повысить трещиностойкость и прочность материала [1]. Вместе с тем возможности для дальнейшего повышения физико-механических свойств твердых сплавов за счет применения традиционных технологий спекания сейчас практически исчерпаны. В настоящее время улучшение их физико-механических характеристик связывают с использованием новых технологий, позволяющих формировать в материале однородную высокоплотную нано- и ультрамелкозернистую структуру [8].

Один из перспективных способов получения нанопорошковых композиций WC – Co с однородным гранулометрическим и фазовым составом — метод плазмохимического синтеза нанопорошков монокарбида вольфрама α -WC [9]. При этом ультратонкие слои кобальта на поверхность порошков наносят методом осаждения [10]. Для производства нано- и ультрамелкозернистых твердых сплавов используют также метод электроимпульсного («искрового») плазменного спекания (ЭИПС). При ЭИПС порошок, засыпанный в пресс-форму, нагревают до температуры спекания в вакууме с одновременным приложением давления [11 – 13].

Отметим, что компактирование методом ЭИПС, как и в случае горячего прессования, осуществляют в графитовых пресс-формах. При этом спекаемый в пресс-форме — полый цилиндр с внутренним диаметром от 10 до 200 мм — нанопорошок фиксируется с помощью графитовых пуансонов (нижнего и верхнего). Для повышения однородности нагрева спекаемого образца часто дополнительно используют графитовую бумагу и графитовые спейсеры, обеспечивающие увеличение площади контакта образца с пресс-формой и пуансонами.

Монокарбид вольфрама α -WC имеет очень узкий интервал стабильности на диаграмме W – C [6], и незначительные отклонения содержания углерода от равновесного состояния приводят к образованию нежелательных фаз. Так, адсорби-

рованный кислород при повышенной его концентрации на поверхности частиц монокарбида при нагревании вступает в химическую реакцию с углеродом с образованием газов CO и CO₂. Это ведет к уменьшению концентрации последнего в поверхностном слое частиц. Как следствие, в спекаемом образце нарушается стехиометрия, что вызывает формирование W₂C- (в керамиках на основе WC) и η -фаз (в твердых сплавах WC – Co). (Известны следующие модификации η -фазы: Co₃W₃C, Co₂W₄C, Co₃W₉C₄, Co₆W₆C [6].)

Частично проблему можно решить путем добавления углерода (в форме коллоидного графита) в исходный порошок, перемешивания полученной порошковой композиции в планетарной мельнице и спекания полученной композиции WC – Co – C [14]. Однако концентрация вводимого углерода, которая должна быть связана с концентрацией кислорода в спекаемых нанопорошках, в процессе хранения непрерывно повышается. Избыток же добавляемого углерода может привести к образованию отдельных частиц графита в спеченных твердых сплавах и, соответственно, к снижению их физико-механических свойств.

Необходимо также учитывать возможность интенсивной диффузии углерода в твердые сплавы с графитовых пуансонов, что ведет к неоднородности концентрации углерода в различных сечениях заготовки (повышенной его концентрации — на торцевых и боковых поверхностях и пониженной — в центральном сечении).

Цель работы — исследование однородности образцов (распределения η -фазы (Co₃W₃C) по глубине) мелкозернистых твердых сплавов WC + 10 % Co методом послойного рентгеновского фазового анализа (РФА).

Материалы, методы, оборудование

Исходный материал керамических образцов — порошок монокарбида вольфрама α -WC — получали методом плазмохимического синтеза (содержание углерода и кислорода — $5,73 \pm 0,01$ и $0,756 \pm 0,005$ % масс.) [10]. Кобальт (10 % масс.) наносили на поверхность частиц α -WC методом осаждения. Удельная поверхность нанопорошков WC – Co составляла $5,12 \pm 0,02$ м²/г, что соответствовало среднему размеру частиц 70 нм.

Спекание нанопорошков осуществляли на установке Dr. Sinter model SPS-625 (Япония) в вакууме в графитовой пресс-форме (внутренний диаметр пресс-формы — 12 мм, скорость нагрева — 50 °C/мин, величина приложенного одноосного напряжения — 70 МПа, температура спекания — 1050 °C) (рис. 1). Во время спекания для удаления с поверхности частиц порошка адсорбированного кислорода для двух (из трех иссле-

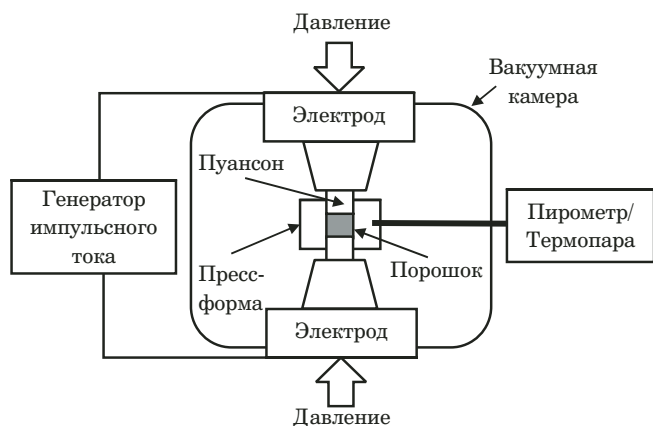


Рис. 1. Схема процесса спекания на установке Dr. Sinter model SPS-625

Fig. 1. Sintering process diagram (Dr. Sinter model SPS-625)

дованных) образцов проводили дегазационную выдержку при 850 °С в течение 10 мин (один образец спекался без выдержки).

Для послойного РФА верхнюю (с точки зрения позиционирования образца в установке) поверхность спеченных образцов последовательно механически шлифовали алмазными дисками, затем полировали с помощью алмазной пасты до уровня шероховатости ~1 мкм. Операции осуществляли на станках Struers Secotom-10 и Buehler Automet 250 соответственно.

Начальная высота спеченных образцов составляла 3 мм. В среднем за одну операцию механической обработки с поверхности удаляли слой толщиной 30 – 60 мкм (высоту контролировали микрометром). Всего провели шесть этапов обработки. Поскольку расчетная «глубина дифракции» $\text{CuK}\alpha$ -излучения для исследуемых образцов системы WC – Co не превышала 7 мкм, удаляемой при обработке толщины было достаточно, чтобы исследовать слой, который не влиял на результат на предыдущем этапе.

Рентгенодифракционные испытания проводили на порошковом дифрактометре XRD-7000 (Япония) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, «режим широкой щели», диапазон углов — 30 – 80°, шаг сканирования — 0,04°, время экспозиции — 3 с) [15].

Для качественного фазового анализа использовали программу Diffraс.EVA и банк PDF-2, для количественного — метод корундовых чисел и интегральные интенсивности аналитических пиков обнаруженных в исследуемых образцах фаз: пик (101) — для $\alpha\text{-WC}$, (111) — для $\beta\text{-Co}$ и (511) — для η -фазы ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) [15].

Обсуждение результатов

Плотность спеченных образцов, определенная методом гидростатического взвешивания,

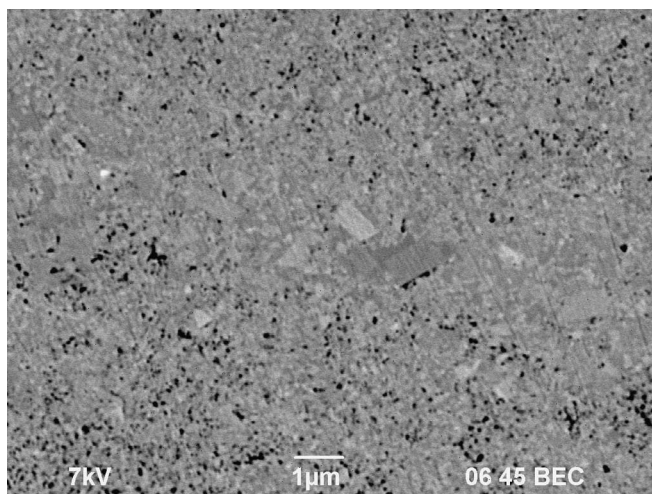


Рис. 2. Микроструктура поверхностного слоя твердого сплава WC + 10 % Co, полученного методом ЭИПС из плазмохимического нанопорошка

Fig. 2. The microstructure of the surface layer of WC + 10% Co hard alloy obtained by SPS method from plasma-chemical nanopowder

в среднем составляла $14,426 \pm 0,021 \text{ г/см}^3$, что соответствовало $98,54 \pm 0,15 \%$ от теоретической плотности.

На рис. 2 приведена микроструктура поверхностного слоя образца твердого сплава WC + 10 % Co, полученного методом ЭИПС из плазмохимического нанопорошка. Видно, что микроструктура достаточно однородна, средний размер зерен составляет ~100 нм, микротвердость и трещиностойкость (по Палмквисту) — $\sim 21,9 \pm 0,8 \text{ ГПа}$ и $\sim 6,6 \pm 0,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ соответственно.

На рис. 3 приведены результаты рентгенодифракционных испытаний. Нумерация соответствует этапам механической обработки (послойного анализа). Так, кривые 0 и 6 — дифрактограммы поверхностного, не подвергнутого обработке, и наиболее глубинного (~250 мкм от поверхности) слоев.

Видно, что с увеличением толщины механически удаляемого слоя интенсивность пика (111) $\beta\text{-Co}$ возрастает. Кроме того, на начальных этапах обработки поверхности (толщина удаленного слоя до ~100 мкм) наличие η -фазы практически не фиксируется (интенсивность соответствующих возвышений на дифрактограммах не отвечает критерию 3 σ , т.е. не превышает трехкратную величину шума). Начиная с четвертого этапа (глубина ~140 мкм), интенсивность аналитического пика (511) η -фазы резко увеличивается.

Зависимости отношения интенсивностей аналитических пиков (511) и (101) и концентрации η -фазы от толщины удаленного слоя приведены на рис. 4.

Видно, что на глубине от поверхности ~100 – 150 мкм массовая доля η -фазы резко повышается

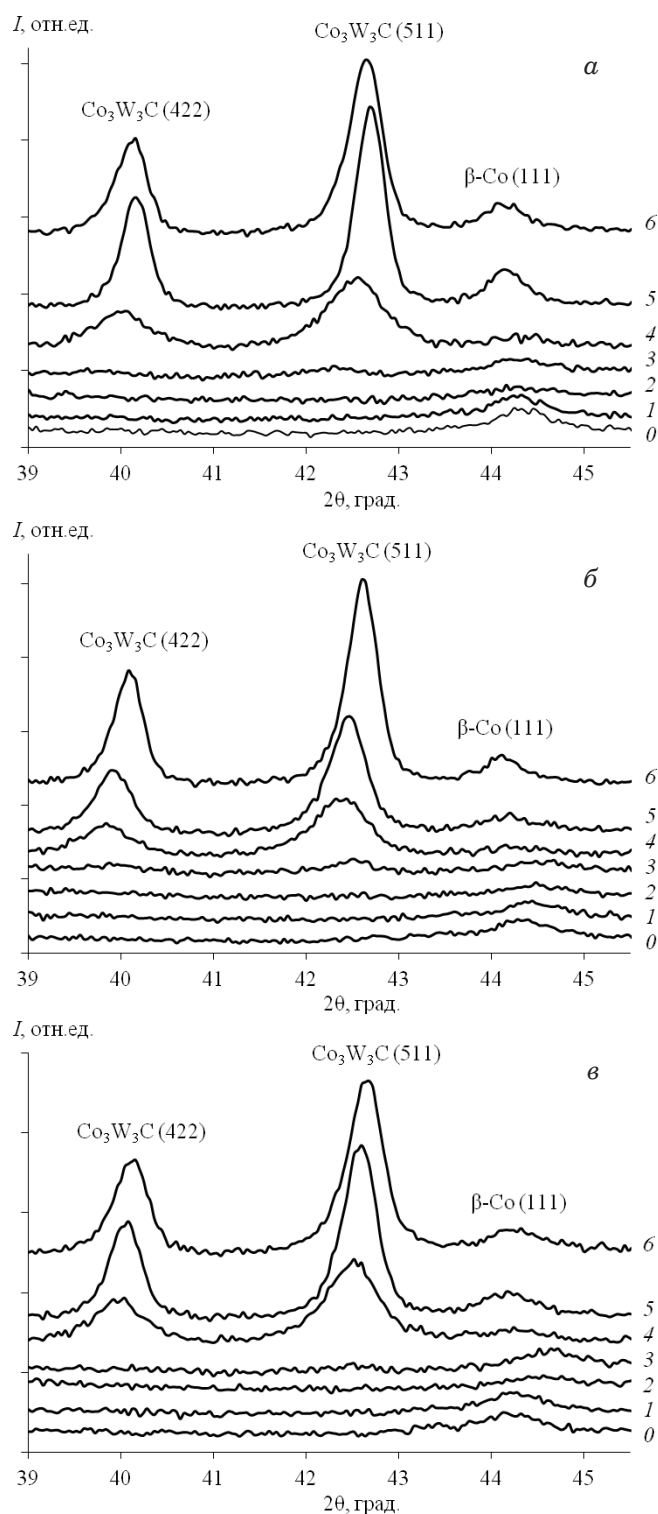


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, спеченных с дегазационной выдержкой (б, в) и без нее (а)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the samples sintered without (a) and with (b, c) degassing exposure

(от 0 до ~12 – 15 % масс.), достигая на ~200 мкм постоянной величины (18 ± 1 % масс.). Это косвенно подтверждает предположение, что в процессе спекания происходит диффузия углерода с графитовых пуансонов, контактирующих с по-

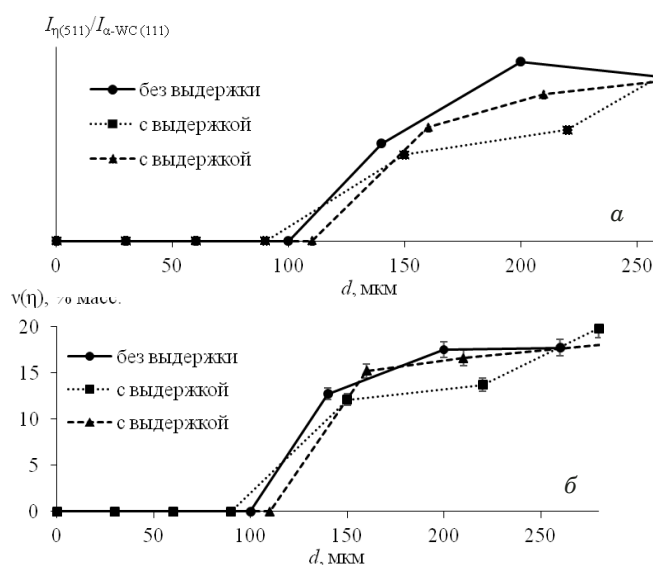


Рис. 4. Зависимости отношения $I_{\eta(511)}/I_{\alpha\text{-WC}(111)}$ (а) и концентрации $v(\eta)$ (б) от глубины d

Fig. 4. The dependences of $I_{\eta(511)}/I_{\alpha\text{-WC}(111)}$ ratio (a) and concentration $v(\eta)$ (b) on depth d

верхностью спекаемых образцов твердых сплавов. Поступающий таким образом углерод предотвращает появление в поверхностных слоях η -фазы. Вместе с тем нижележащие, не обогащенные диффундирующим с графитовых пуансонов углеродом слой характеризуются ее наличием.

Полученные данные позволяют оценить величину разброса распределения фазового состава по глубине. Кроме того, отметим, что дегазационная выдержка в процессе спекания не оказывает значительного влияния на содержание η -фазы ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) и глубину ее обнаружения в исследуемом твердом сплаве WC + 10 % Co.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования с использованием РФА показали, что спеченные образцы твердого сплава WC + 10 % Co характеризуются фазовой неоднородностью. В центральных областях образцов, в отличие от поверхностных, расположенных ближе к графитовой пресс-форме и графитовым пуансонам, наблюдали повышенную концентрацию частиц нежелательной η -фазы ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$), ухудшающей физико-механические свойства материала. Дальнейшим развитием предложенной методики могло бы быть применение иных (отличных от геометрии по Брэггу – Брентано) оптических схем и использование интенсивного коллимированного первичного рентгеновского пучка. Такой подход, вероятно, можно реализовать с помощью острофокусных рентгеновских трубок, входящих в состав автоматических монокристаллических

дифрактометров. Использование синхротронного излучения, безусловно, повысит ожидаемый эффект.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10177).

Благодарности

Авторы благодарят Ю. В. Благовещенского и Н. В. Исаеву (ИМЕТ имени А. А. Байкова РАН) за предоставленные образцы нанопорошков и консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Панов В. С., Чувилин А. М.** Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. — М.: МИСИС, 2001. — 428 с.
2. **Панов В. С.** Возникновение и пути развития производства изделий из отечественных твердых сплавов (обзор) / Материаловедение. 2018. № 1. С. 9 – 14. DOI: 10.1134/S2075113318040263.
3. **Tokita M.** Development of advanced Spark Plasma Sintering (SPS) systems and its applications / Ceramic Transaction. 2006. Vol. 194. P. 51 – 60. DOI: 10.1002/9780470082751.ch4.
4. **Cavaliere P.** Spark Plasma Sintering of Materials. — Springer International Publishing, 2019. — 781 p. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7.
5. **Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.** The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation materials: a review of the spark plasma sintering method / J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41(3). P. 763 – 777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
6. **Курлов А. С., Гусев А. И.** Физика и химия карбидов вольфрама. — М.: Физматлит, 2014. — 272 с.
7. **Kwon Y., Kim H., Choi D., Kim J.** Mechanical properties of binderless WC produced by SPS process / Novel materials processing by advanced electromagnetic energy sources. 2005. P. 275 – 279. DOI: 10.1016/B978-008044504-5/50056-8.
8. **Chuvildeev V. N., Nokhrin A. V., Baranov G. V., et al.** Study of the structure and mechanical properties of nano- and ultradispersed mechanically activated heavy tungsten alloys / Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8(1 – 2). P. 108 – 122. DOI: 10.1134/S1995078013010047.
9. **Благовещенский Ю. В., Исаева Н. В., Благовещенская Н. В. и др.** Методы компактирования наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза / Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 5 – 21.
10. **Исаева Н. В., Благовещенский Ю. В., Благовещенская Н. В. и др.** Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы / Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013. № 3. С. 7 – 14. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-7-14.
11. **Tokita M.** Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics. — Academic Press, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
12. **Olevsky E. A., Dudina D. V.** Field-Assisted Sintering: Science and Applications. — Springer International Publishing, 2018. — 417 p. DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2.
13. **Chuvildeev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
14. **Smetanina K. E., Andreev P. V., Malekhonova N. V., Lantsev E. A.** Optimization of the phase composition of hard alloys obtained by spark plasma sintering of powders WC + 10 % Co / Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1347. P. 012064. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012064.
15. **Андреев П. В., Сметанина К. Е., Ланцев Е. А.** Рентгеновское исследование фазового состава мелкозернистых керамических материалов на основе карбида вольфрама / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 37 – 42. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42.

REFERENCES

1. **Panov V. S., Chuvilin A. M.** Technology and properties of sintered carbide alloys and products from them. — Moscow: MISIS, 2001. — 428 p. [in Russian].
2. **Panov V. S.** Occurrence and Ways of Development of Manufacture of Domestic Hard Alloy Products / Materialovedenie. 2018. N 1. P. 9 – 14. DOI: 10.1134/S2075113318040263.
3. **Tokita M.** Development of advanced Spark Plasma Sintering (SPS) systems and its applications / Ceramic Transaction. 2006. Vol. 194. P. 51 – 60. DOI: 10.1002/9780470082751.ch4.
4. **Cavaliere P.** Spark Plasma Sintering of Materials. — Springer International Publishing, 2019. — 781 p. DOI: 10.1007/978-3-030-05327-7.
5. **Munir Z., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.** The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation materials: a review of the spark plasma sintering method / J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41(3). P. 763 – 777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
6. **Kurlov A. S., Gusev A. I.** Tungsten Carbides: Structure, Properties and Application in Hardmetals. — Springer International Publishing, 2013. — 242 p. DOI: 10.1007/978-3-319-00524-9.
7. **Kwon Y., Kim H., Choi D., Kim J.** Mechanical properties of binderless WC produced by SPS process / Novel materials processing by advanced electromagnetic energy sources. 2005. P. 275 – 279. DOI: 10.1016/B978-008044504-5/50056-8.
8. **Chuvildeev V. N., Nokhrin A. V., Baranov G. V., et al.** Study of the structure and mechanical properties of nano- and ultradispersed mechanically activated heavy tungsten alloys / Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8(1 – 2). P. 108 – 122. DOI: 10.1134/S1995078013010047.
9. **Blagoveshchenskiy Yu. V., Isaeva N. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al.** Methods of compacting of nanostructured tungsten-cobalt alloys from nanopowders obtained by plasma chemical synthesis method / Perspekt. Mater. 2015. N 1. P. 5 – 21 [in Russian].
10. **Isaeva N. V., Blagoveshchenskiy Yu. V., Blagoveshchenskaya N. V., et al.** Production of nanopowders of carbides and carbide mixtures using low-temperature plasma / Izv. Vuzov. Poroshk. Metallurg. Funkts. Pokr. 2013. Vol. 3. P. 7 – 14. DOI: 10.17073/1997-308X-2013-3-7-14 [in Russian].
11. **Tokita M.** Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications. Handbook of Advanced Ceramics. — Academic Press, 2013. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5.
12. **Olevsky E. A., Dudina D. V.** Field-Assisted Sintering: Science and Applications. — Springer International Publishing, 2018. — 417 p. DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2.
13. **Chuvildeev V. N., Blagoveshchenskiy Yu. V., Nokhrin A. V., et al.** Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis / Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 708. P. 547 – 561. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.035.
14. **Smetanina K. E., Andreev P. V., Malekhonova N. V., Lantsev E. A.** Optimization of the phase composition of hard alloys obtained by spark plasma sintering of powders WC + 10 % Co / Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1347. P. 012064. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012064.
15. **Andreev P. V., Smetanina K. E., Lantsev E. A.** Study of the phase composition of fine-grained tungsten carbide based ceramic materials by x-ray phase analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 8. P. 37 – 42. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-37-42 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-43-48>

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАССЕЯНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ АЭРОЗОЛЬНЫМИ СРЕДАМИ

© Владимир Владимирович Семенов

Донской государственный технический университет, Россия, 346500, Ростовская область, г. Шахты, ул. Шевченко 147;
e-mail: vvsemenov@mail.ru

*Статья поступила 22 апреля 2020 г. Поступила после доработки 19 мая 2020 г.
Принята к публикации 25 мая 2020 г.*

Одно из важных направлений в области оптического приборостроения — развитие технологий симуляции оптических процессов в произвольной дисперсной среде. Это позволит в будущем отказаться от физических испытаний с использованием дорогостоящего оборудования в пользу компьютерной симуляции эксперимента. В работе представлены результаты моделирования процессов рассеяния оптического излучения аэрозольными средами с использованием метода конечных элементов. Приведен алгоритм построения модели со следующими исходными условиями: радиус сферической частицы дистиллированной воды — 1 мкм, длина волны падающего оптического излучения — 0,6328 мкм, окружающая частицу среда — воздух. На основе модели разработана компьютерная программа, позволяющая, помимо автоматизации виртуального эксперимента, создавать случайное расположение частиц с изменением их геометрической формы и размеров в заданных пределах. Представлены модельные зависимости интенсивности излучения от углов рассеяния для одной частицы и их группы. Полученные результаты симуляции прохождения светового луча сквозь дисперсную среду и анализа индикатрисы рассеяния группой частиц могут быть использованы для проектирования требуемой конструкции детекторов (фотодатчиков) и определения минимального количества фотоприемных устройств при измерении параметров исследуемой среды.

Ключевые слова: аэрозольные среды; рассеяние оптического излучения; метод конечных элементов для группы частиц; компьютерная модель.

COMPUTER SIMULATION OF OPTICAL RADIATION SCATTERING BY AEROSOL MEDIA

© Vladimir V. Semenov

Don State Technical University, 147, ul. Shevchenko, Shakhty, Rostov obl., 346500, Russia; e-mail: vvsemenov@mail.ru

Received April 22, 2020. Revised May 19, 2020. Accepted May 25, 2020.

Development of the technologies simulating optical processes in an arbitrary dispersed medium is one of the important directions in the field of optical instrumentation and can provide computer simulation of the processes instead of using expensive equipment in physical experiments. The goal of the study is simulation of scattering of optical radiation by aerosol media using the finite element method to show a practical significance of the results of virtual experiments. We used the following initial conditions of the model: radius of a spherical particle of distilled water is 1 μm , wavelength of the incident optical radiation is 0.6328 μm , air is a medium surrounding the particle. An algorithm for implementation of the model by the finite element method is proposed. A subprogram has been developed which automates a virtual experiment for a group of particles to form their random arrangement in the model and possibility of changing their geometric shape and size within predetermined intervals. Model dependences of the radiation intensity on the scattering angle for single particle and groups of particles are presented. Simulation of the light transmission through a dispersed medium provides development of a given photosensor design and determination of the minimum number of photodetectors when measuring the parameters of the medium under study via analysis of the indicatrix of scattering by a group of particles.

Keywords: aerosol media; scattering of optical radiation; finite element method for a group of particles; computer model.

Введение

Исследование дисперсных сред — актуальная задача, определяющая перспективу разработки

различных устройств (детекторов) для фиксации присутствия дисперсных частиц в тех или иных газовых или жидких средах. Одно из важных

направлений в этой области — развитие технологий симуляции оптических процессов в произвольной дисперсной среде. Это позволит в будущем отказаться от физических опытов с использованием дорогостоящего оборудования, сократить временные и прочие затраты в пользу компьютерной симуляции эксперимента.

Цель работы — компьютерное моделирование процессов рассеяния оптического излучения аэрозольными средами.

Метод моделирования

Методы моделирования разделяют на строгие и приближенные. Считается, что строгие дают результаты, максимально близкие к реальным физическим опытам, но оставляют открытой проблему решения обратной оптической задачи. В то же время результаты с применением приближенных методов менее точны, однако полученные с их помощью данные упрощают решение обратной задачи [1]. Из приближенных методов выделим приближения Вентцеля – Крамерса – Бриллюэна, Релея – Ганса – Дебая, аномальной дифракции и эйконала [1 – 5], среди строгих — методы разделения переменных, конечных элементов, конечных разностей во временной области, обобщенный мультипольный метод [6 – 13, 15].

Приближенные методы позволяют получить обобщенные характеристики среды, например, с помощью анализа индикатрис рассеяния. При этом они дают возможность использовать программные средства для автоматизации процесса получения данных. Однако поскольку система дисперсных частиц в моделях часто рассматривается как одна частица, достоверно рассчитать множественное рассеяние для группы частиц не представляется возможным. Кроме того, моделируют только частицы правильной формы, и даже при введении соответствующих коэффициентов отклонения точно смоделировать рассеяние частицей произвольной формы также невозможно.

Точные (строгие) методы применяют при моделировании оптических процессов в более сложных системах, что приближает модельные результаты к экспериментальным данным. Это связано с максимальным соответствием моделируемой дисперсной среды реальному эксперименту.

В данном случае использовали метод конечных элементов (МКЭ), как наиболее универсальный и обеспечивающий достаточную точность. МКЭ — численный метод решения волновых уравнений Максвелла. Он заключается в разбиении области, в которой ищется решение уравнений, на конечное число дискретных подобластей — элементов. При этом в каждом элементе выбирают вид функции приближения (напри-

мер, полином 1-й степени). Вне элемента функция равна нулю, значения ее на границах элементов — решения задачи — заранее известны. Коэффициенты аппроксимирующих функций находят, используя равенство значений соседних функций на смежных границах элементов. Далее коэффициенты выражают через значения функций в узлах элементов. Затем составляют систему линейных алгебраических уравнений, в которой количество уравнений равно количеству неизвестных в узлах, где ищется решение системы, и прямо пропорционально числу элементов. В сетке элементов существуют ограничения на количество соседних элементов с любым выбранным элементом, что упрощает решение полученной системы уравнений. Достоинство МКЭ — возможность моделировать рассеяние частицей (или частицами) произвольной формы и размеров, а также частицами, состоящими из неоднородного материала, не меняя алгоритм моделирования, но динамически изменяя плотность нанесения сетки (увеличивая ее в местах, где требуется повышенная точность вычислений, и уменьшая там, где высокая точность не требуется).

Компьютерное моделирование

Отметим, что вследствие влияния расположения и геометрии объектов в экспериментах с одинаковыми параметрами среды, но различными положениями частиц и отклонениями от их начальной формы, результаты могут различаться. Для получения надежного решения как прямой, так и обратной оптической задачи необходим ряд опытов, которые потребуют циклических вычислений и регенерации геометрии. Количество циклов вхождения определяли эмпирически и задавали входным параметром при запуске модели.

Обычно считают, что группа частиц ведет себя аналогично одной рассеивающей частице, поэтому расчеты ведут для одной частицы заданного размера, состоящей из материала с указанными оптическими параметрами. Если моделировать рассеяние оптического излучения группой частиц, то будет необходимо множество экспериментов для сравнения результатов с разным расположением и параметрами частиц. Для реализации такой модели понадобятся циклические структуры в алгоритме и процедура генерации геометрии исследуемой группы в соответствии с заданными параметрами.

Блок-схема алгоритма построения модели приведена на рис. 1 ($N_{\max}$, $N_{\text{эксп}}$ — максимальное количество планируемых и текущее количество проведенных экспериментов). Модель реализовывали с использованием программы COMSOL

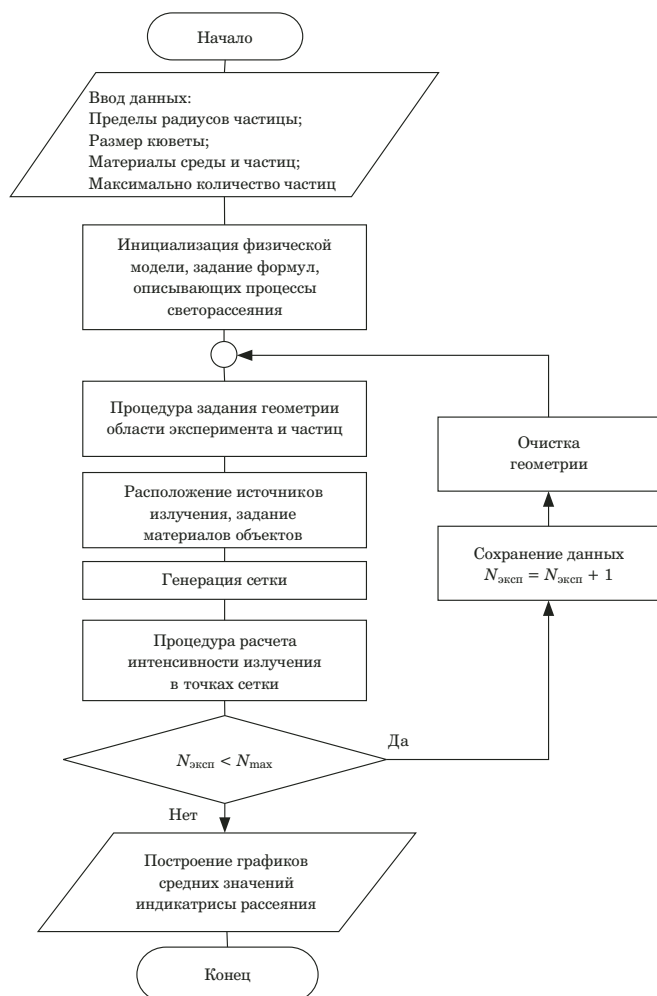


Рис. 1. Блок-схема алгоритма построения модели

Fig. 1. The block diagram of the algorithm of model formation

Multiphysics (включая дополнение Electromagnetic Waves, Frequency Domain).

Для нахождения решения электромагнитных полей внутри моделируемой области приняли следующие допущения: 1) поля имеют гармоническую зависимость от времени с известной угловой частотой $\omega = 2\pi f$; 2) свойства материала линейны относительно напряженности поля. Тогда система основных уравнений Максвелла в трех измерениях сводится к выражению

$$\nabla \times (\mu_r^{-1} \nabla \times E) - \frac{\omega^2}{c_0^2} \left(\epsilon_r - \frac{i\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) E = 0,$$

где ∇ — оператор дивергенции (потока); μ_r — относительная магнитная проницаемость; E — напряженность электрического поля; ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость; σ — электропроводность; c_0 — скорость света в вакууме; ϵ_0 — электрическая постоянная; i — мнимая единица.

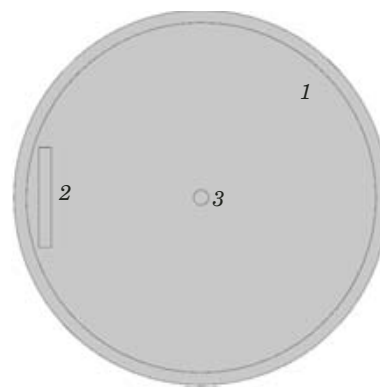


Рис. 2. Схема моделирования

Fig. 2. Modeling diagram

Решение приведенного уравнения находили относительно вектора напряженности электрического поля $E = E(x, y, z)$ во всей области моделирования (E — вектор с компонентами $E = \langle E_x, E_y, E_z \rangle$). Все остальные физические величины (магнитные поля, токи, поток энергии) получали как ее производные.

Для автоматизации эксперимента использовали разработанную подпрограмму на языке Java с библиотечными (поставляемыми в комплекте с COMSOL Multiphysics) API-функциями.

Приняли следующие начальные условия: радиус сферической частицы дистиллированной воды — 1 мкм; длина волны падающего оптического излучения — 0,6328 мкм; окружающая частицу среда — воздух. Схема моделирования приведена на рис. 2 (1 — окружающая среда, 2 — источник оптического излучения, 3 — сферическая частица).

Далее задавали основные характеристики материалов (воздуха и воды), включая относительный показатель преломления, дифракционный параметр и др. После создания геометрии, назначения материалов и настройки физической модели определяли границы экспериментальной области. Затем осуществляли построение сетки для геометрических объектов (ячейка сетки была намного меньше (как минимум, в четыре раза) длины волны). Это необходимо для задания точек, в которых будет решаться волновое уравнение.

Обсуждение результатов

На рис. 3 приведен результат симуляции процесса рассеяния излучения в исследуемом пространстве в случае одной частицы и их группы (синие тона — интенсивность практически нулевая, красные — интенсивность максимальна). Отчетливо прослеживаются области локального максимума и минимума интенсивности в плоскости распространения.

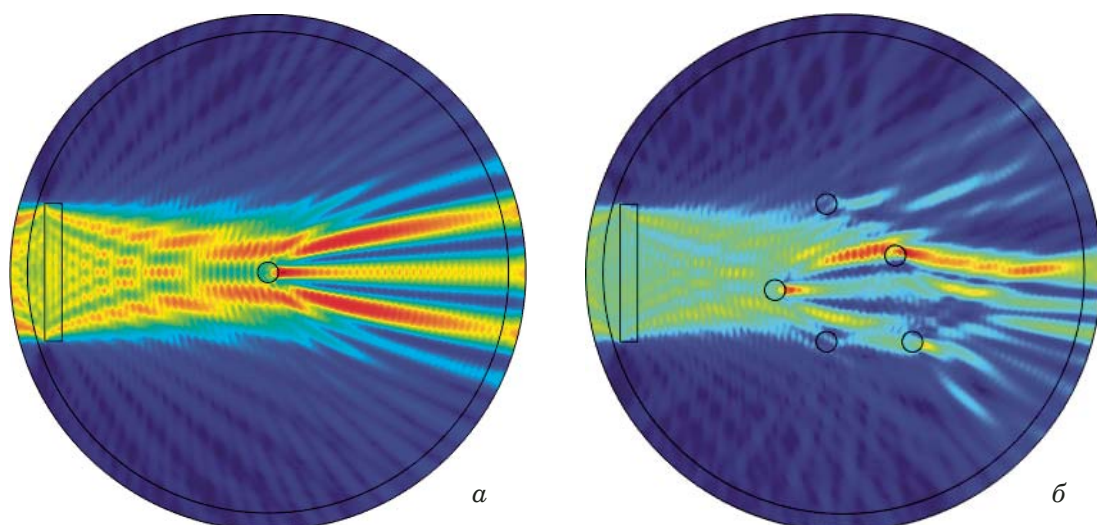


Рис. 3. Результат симуляции процесса рассеяния для одной частицы (а) и их группы (б)

Fig. 3. The simulation results of light scattering for a single particle (a) and group of particles (b)

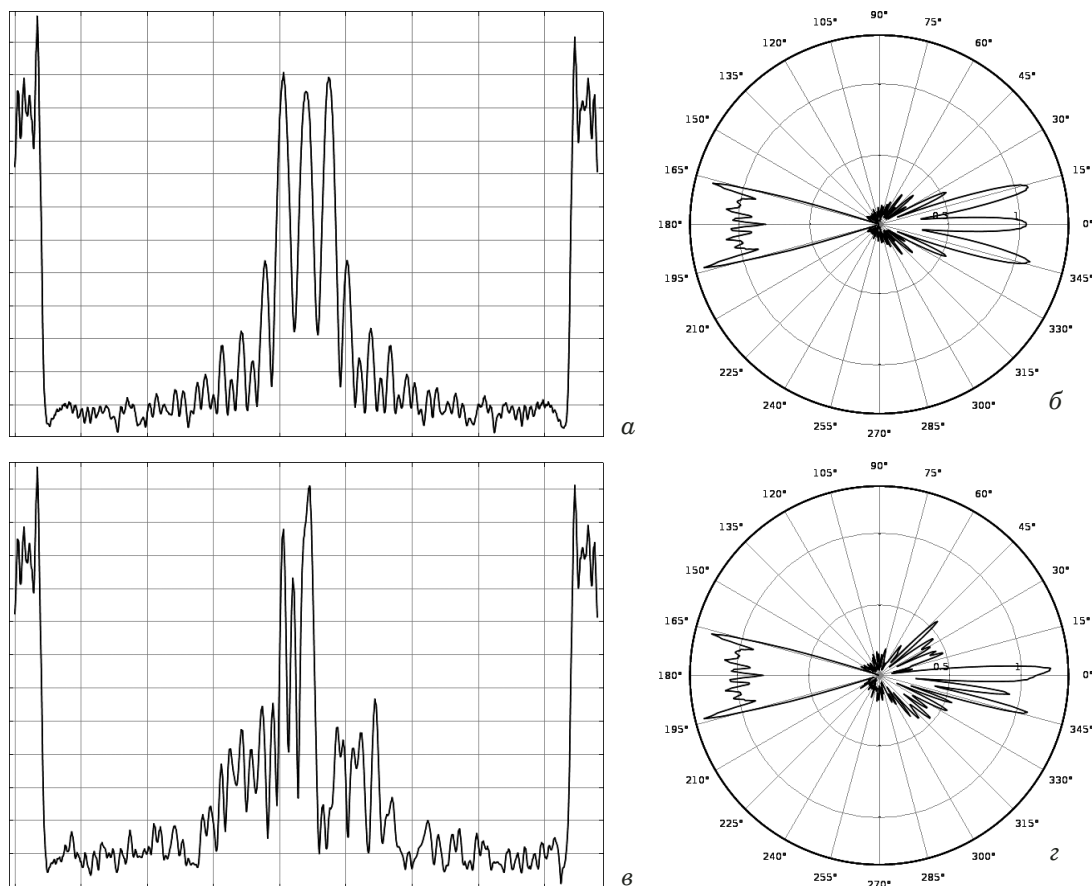


Рис. 4. Зависимости интенсивности излучения от длины окружности и угла рассеяния в декартовых и полярных координатах для одной частицы (а, б) и их группы (в, г) соответственно

Fig. 4. Dependences of the radiation intensity on the circumference and scattering angle in Cartesian and polar coordinates for a single particle (a, b) and group of particles (c, d), respectively

Зависимости интенсивности излучения от длины окружности (ее радиус несколько меньше радиуса окружности, ограничивающей область проведения эксперимента) и угла рассеяния (ин-

дикатрисы рассеяния) в декартовых и полярных координатах для одной частицы и их группы соответственно представлены на рис. 4.

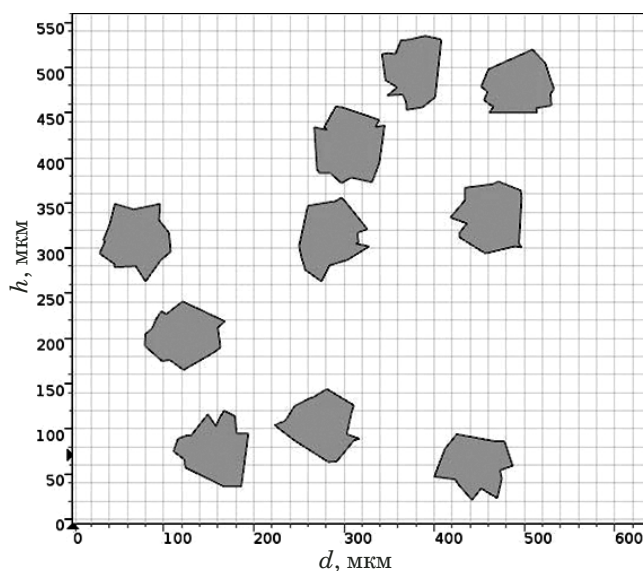


Рис. 5. Пример генерации произвольной геометрии частиц с помощью подпрограммы

Fig. 5. An example of generating an arbitrary geometry of particles using a subprogram

Видно, что локальные максимумы интенсивности расположены как по оптической оси, так и в 15° от нее. Причем в случае одной частицы интенсивность излучения на 360° ниже, чем на 15° . Отметим, что излучение, рассеянное частицами, расположенными ближе к источнику, попадает на другие частицы не параллельно оптической оси. Следует также учитывать, что максимум интенсивности около 180° создается источником излучения.

Для анализа общих свойств дисперсной среды при множественном рассеянии в модели с помощью подпрограммы (язык Java) варьировали размеры частиц и их расположение. Основная задача подпрограммы — создание произвольной геометрии исследуемой среды по заданным параметрам. Пример такой генерации произвольной геометрии частиц приведен на рис. 5 (h , d — высота и ширина частицы).

Отметим, что многократная симуляция прохождения оптического излучения сквозь дисперсную среду позволяет при помощи анализа и усреднения полученных индикатрис рассеяния группой частиц создавать такую конструкцию фотодатчиков, которая будет соответствовать поставленным задачам измерения.

Заключение

Таким образом, проведенное компьютерное моделирование рассеяния оптического излучения показало, что используемый метод конечных элементов адекватен поставленной задаче, достаточно точен и обладает широкими перспективами модернизации и автоматизации. На основе

построенной модели разработана подпрограмма, позволяющая автоматизировать виртуальный эксперимент, создавать случайное расположение частиц и варьировать их геометрическую форму и размеры в заданных пределах. Симуляция прохождения оптического излучения сквозь дисперсную среду позволяет при помощи анализа индикатрис рассеяния использовать полученные данные для проектирования необходимой конструкции детекторов (фотодатчиков) и определения минимального количества фотоприемных устройств при измерении параметров исследуемой среды [14, 16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов В. П., Федорюк М. В. Квазиклассическое приближение для уравнений квантовой механики. — М.: Наука, 1976. — 296 с.
2. Лопатин В. Н., Приезжев А. В., Апонасенко А. Д. и др. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред. — М.: Физматлит, 2004. — 384 с.
3. Akkermans E., Wolf P., Maynard R. Coherent backscattering of light by disordered media: analysis of the peak line shape / Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56. N 14. P. 1471 – 1474.
4. Солимено С., Крозиньяни Б., Ди Порто П. Дифракция и волноводное распространение оптического излучения / Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 664 с.
5. Drake R. M., Gordon J. E. Mie scattering / The American Journal of Physics. 1985. Vol. 53(10). Oct. 1. P. 955 – 963.
6. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами / Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — 536 с.
7. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / Пер. с англ. — М.: Мир, 1986. — 660 с.
8. Лопатин В. Н., Сидько Ф. Я. Введение в оптику взвесей клеток. — Новосибирск: Наука, 1988. — 240 с.
9. Lopatin V. N., Shepelevitch N. A., Lopatin V. V. The use of Wentzel – Kramers – Brillouin approximation for the solution of inverse light scattering problem / Proc. International Workshop “Electromagnetic and light scattering: theory and application”. — Moscow, 1997. P. 67 – 70.
10. Mishchenko M. L., Hovenier J. W., Travis L. D. Light scattering by nonspherical particles. — San Diego: Academic Press, 2000. — 690 p.
11. Mishchenko M. L., Hovenier J. W. Depolarization of light backscattered by randomly oriented nonspherical particles / Optics Lett. 1995. Vol. 20. N 12. P. 1356 – 1358.
12. Загороднюк В. Т., Семенов В. В. Модель рассеяния оптического излучения угольной пылью / Изв. вузов. Сев.-кав. регион. Тех. науки. 2001. № 2. С. 19 – 20.
13. Семенов В. В. Результаты компьютерного моделирования оптических пылемеров для контроля угольной пыли / Изв. вузов. Сев.-кав. регион. Тех. науки. 2001. № 3. С. 23 – 24.
14. Семенов В. В., Асатуров Ю. Г., Фетисов В. М., Ханжонков Ю. Б. Разработка системы проектирования абсорбционных пылемеров / Изв. вузов. Сев.-кав. регион. Тех. науки. 2004. Прил. 6. С. 121 – 126.
15. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012618319 от 14.09.2012. Расчет параметров рассеяния и ослабления излучения пылью / Семенов В. В.; заявка № 2012616394 от 27.07.2012.
16. Беляев С. П., Никифорова Н. К., Смирнов В. В. и др. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. — М.: Энергоиздат, 1981. — 232 с.

REFERENCES

1. **Maslov V. P., Fedoryuk M. V.** Quasiclassical approximation for equations of quantum mechanics. — Moscow: Nauka, 1976. — 296 p. [in Russian].
2. **Lopatin V. N., Priezzhev A. V., Aponasenko A. D., et al.** Light scattering methods in the analysis of dispersed biological media. — Moscow: Fizmatlit, 2004. — 384 p. [in Russian].
3. **Akkermans E., Wolf P., Maynard R.** Coherent backscattering of light by disordered media: analysis of the peak line shape / *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56. N 14. P. 1471 – 1474.
4. **Solimeno S., Crozignani B., Di Porto P.** Diffraction and waveguide propagation of optical radiation. — Moscow: Mir, 1989. — 664 p. [Russian translation].
5. **Drake R. M., Gordon J. E.** Mie scattering / *The American Journal of Physics.* 1985. Vol. 53(10). Oct. 1. P. 955 – 963.
6. **Van de Hulst G.** Light scattering by small particles. — Moscow: Izd. inostr. liter., 1961. — 536 p. [Russian translation].
7. **Boren K., Hafman D.** Absorption and scattering of light by small particles. — Moscow: Mir, 1986. — 660 p. [Russian translation].
8. **Lopatin V. N., Sid'ko F. Ya.** Introduction to cell suspension optics. — Novosibirsk: Nauka, 1988. — 240 p. [in Russian].
9. **Lopatin V. N., Shepelevitch N. A., Lopatin V. V.** The use of Wentzel – Kramers – Brillouin approximation for the solution of inverse light scattering problem / *Proc. International Workshop "Electromagnetic and light scattering: theory and application"*. — Moscow, 1997. P. 67 – 70.
10. **Mishchenko M. L., Hovenier J. W., Travis L. D.** Light scattering by nonspherical particles. — San Diego: Academic Press, 2000. — 690 p.
11. **Mishchenko M. L., Hovenier J. W.** Depolarization of light backscattered by randomly oriented nonspherical particles / *Optics Lett.* 1995. Vol. 20. N 12. P. 1356 – 1358.
12. **Zagorodniuk V. T., Semenov V. V.** The model of scattering of optical radiation by coal dust / *Izv. vuzov. Sev.-kav. region. Tekhn. nauki.* 2001. N 2. P. 19 – 20 [in Russian].
13. **Semenov V. V.** Results of computer simulation of optical dust meters for monitoring coal dust / *Izv. vuzov. Sev.-kav. region. Tekhn. nauki.* 2001. N 3. P. 23 – 24 [in Russian].
14. **Semenov V. V., Assaturov Yu. G., Fetisov V. M., Khanzhonkov Yu. B.** Development of a design system for absorption dust meters / *Izv. vuzov. Sev.-kav. region. Tekhn. nauki.* 2004. Appl. 6. P. 121 – 126 [in Russian].
15. Certificate of state registration of a computer program N 2012618319, 09.14.2012. Calculation of the parameters of scattering and attenuation of radiation by dust / *Semenov V. V.; application N 2012616394, 27.07.2012* [in Russian].
16. **Belyaev S. P., Nikiforova N. K., Smirnov V. V., et al.** Optoelectronic methods for the study of aerosols. — Moscow: Énergoizdat, 1981. — 232 p. [in Russian].

**Механика материалов:
прочность, ресурс, безопасность****Materials mechanics:
strength, durability, safety**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-49-57>**ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ
НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ
НАКОПЛЕНИЯ ПОВРЕЖДЕННОСТИ В КОНСТРУКЦИОННЫХ
СТАЛЯХ И СПЛАВАХ (ОБЗОР)**© **Алексей Геннадьевич Ефимов**¹¹ ЗАО «НИИИИ МНПО «СПЕКТР», Россия, 119048, Москва, ул. Усачева, д. 35, стр. 1; e-mail: grazier@mail.ru

*Статья поступила 13 декабря 2019 г. Поступила после доработки 10 февраля 2020 г.
Принята к публикации 30 марта 2020 г.*

Контроль напряженно-деформированного состояния, действующих напряжений, накопленной усталостной поврежденности — одна из задач неразрушающего контроля. В данном обзоре рассмотрены современные исследования в области вихретокового и электромагнитного методов, направленные на решение задачи контроля накопленной поврежденности в конструкционных сталях и сплавах. Отмечены разработки для практической реализации метода коэрцитивной силы, вихретоковой структуроскопии немагнитных материалов, метода высших гармоник, метода контроля по остаточной намагниченности, метода магнитных шумов (шумов Баркгаузена). Рассмотрены физические основы методов неразрушающего контроля, проведен их краткий сравнительный анализ. Приведены примеры контроля изделий ответственного назначения, таких как действующие нефте- и газопроводы, авиационные детали, детали подшипников, сосуды под давлением, детали кранового хозяйства и др. Исследована возможность применения вихретокового метода для контроля аустенитной фазы холоднокатаных аустенитных сталей (AISI 304, AISI 321, AISI 316). Показаны примеры статических и усталостных испытаний образцов из различных сталей и сплавов: Ст3, Ст20, Ст45, Д16Т, АМг6, АМг6Н, 12Х18Н9Т, 08Х18Н9, 40Х, Р91. Рассмотрены вопросы метрологии, отмечены мешающие параметры, влияющие на погрешность измерения. Для ряда методов продемонстрированы примеры используемой аппаратуры. Сделаны выводы о границах применимости указанных методов и существующих ограничениях. В обзорной статье приведены ссылки как на основополагающие труды в области электромагнитной структуроскопии, так и на современные исследования в данной области, имеющие значение для практического внедрения приборов, основанных на электромагнитном и магнитном методах неразрушающего контроля.

Ключевые слова: напряженно-деформированное состояние; пластичность; разрушение; накопление повреждений; малоцикловая усталость; долговечность; ресурс; неразрушающий контроль; электромагнитный контроль; магнитный контроль.

**ELECTROMAGNETIC AND MAGNETIC METHODS OF NON-DESTRUCTIVE
TESTING FOR CONTROL OF DAMAGE ACCUMULATION
IN STRUCTURAL STEELS AND ALLOYS (REVIEW)**© **Alexey G. Efimov**¹¹ JSC RII "SPECTRUM", 35, str. 1, Usacheva ul., Moscow, 119048, Russia; e-mail: grazier@mail.ru

Received December 13, 2020. Revised February 10, 2020. Accepted March 30, 2020.

Control of the stress-strain state, compressive and tension stresses, accumulated fatigue damage is one of the goals of non-destructive testing. We consider data of current research in the field of eddy current and electromagnetic methods of non-destructive testing aimed at solving the problem of monitoring the accumulated damage in structural steels and alloys. Developments for practical implementation of the coercive force method, the eddy current structurescopy of non-magnetic materials, the method of higher harmonics and remanence-based control, the method of magnetic noise (Barkhausen noise) are considered. The physical foundations of non-destructive testing methods are considered along with their brief comparative analysis. Examples of non-destructive testing of critical units, such as operating oil and gas pipelines,

aircraft parts, bearing parts, pressure vessels, crane parts, etc. are given. The possibility of using the eddy current method for control of the austenitic phase of cold rolled austenitic steels (AISI 304, AISI 321, AISI 316) is analyzed. The examples of static and fatigue tests of the samples of various steels and alloys are given: St3, St20, St45, D16T, AMg6, AMg6N, 12Kh18N9T, 08Kh18N9, 40Kh, R91. Metrology issues and the impact of interfering parameters affecting the measurement error are considered. The equipment used for a number of methods is discussed. Conclusions regarding the limits of applicability and limitations of the considered methods are drawn. The review provides links to both the fundamental works in the field of electromagnetic structurescopy and to modern research in this area which is important for the practical implementation of the devices based on electromagnetic and magnetic methods of non-destructive testing.

Keywords: stress-strain state; ductility; fracture; damage accumulation; low-cycle fatigue; durability; resource; non-destructive testing; electromagnetic control; magnetic control.

Введение

Электромагнитная структуроскопия позволяет контролировать качество структуры и анализировать состав проводящих ток материалов с помощью вихретокового метода, метода высших гармоник (МВГ), метода шумов Баркгаузена, метода нелинейных искажений, метода коэрцитивной силы и других методов, связанных с воздействием на контролируемый объект переменных (иногда в комбинации с постоянными) электромагнитных полей. Возможности электромагнитных методов определяются наличием связи между структурным состоянием, механическими свойствами материала, а также его электрическими и магнитными характеристиками: электропроводностью, магнитной проницаемостью, коэрцитивной силой и др.

Помимо таких классических задач электромагнитной структуроскопии, как определение степени химической чистоты материалов и сплавов, сортировка по химическому составу, контроль нарушения режимов термообработки, контроль обезуглероживания, также можно выделить контроль накопленной поврежденности, выявление участков возможных будущих разрушений, определение оставшегося запаса прочности и ресурса детали. Существует ряд фундаментальных трудов по электромагнитной и магнитной структуроскопии [1 – 5], однако контроль напряженно-деформированного состояния (НДС) в должной мере в них не освещен. Вызывает также интерес одна из немногочисленных публикаций [6], посвященная методу высших гармоник (МВГ).

В работе [7] приведены результаты исследований механических свойств сталей и сплавов с использованием различных методов неразрушающего контроля — акустической эмиссии, магнитной памяти металла, вихретокового метода, метода коэрцитивной силы. Проведена качественная и количественная оценка результатов, полученных различными методами на одних и тех же образцах из стали 20, стали 45 и 12X18N9T в результате статического растяжения

и усталостных испытаний. Изучена стадийность процесса разрушения.

Данный обзор является продолжением исследований в области контроля поврежденности материала и выполнен в целях расширения диапазона применяемых методов неразрушающего контроля. Рассмотрено текущее состояние исследований в перспективной области контроля НДС и прогнозирования остаточного ресурса на основе анализа фундаментальных публикаций, энциклопедий, справочников, материалов российских и международных конференций по неразрушающему контролю и технической диагностике.

Метод высших гармоник

Метод высших гармоник (МВГ) традиционно применяют для контроля структуры ферромагнитных изделий. В отличие от метода вихревых токов в этом методе, помимо первой гармоники вторичной ЭДС (или вместе с ней), используют высшие гармоники, которые более тесно, чем первая, связаны с чувствительными к структуре параметрами. Третья гармоника менее, чем первая, подвержена влиянию изменения магнитного потока в зазоре между объектом контроля и измерительной обмоткой. Метод высших гармоник широко применяют для контроля структуры таких ферромагнитных материалов, как сталь и чугун. Структура ферромагнетика тесно связана с его прочностными характеристиками: усталостной поврежденностью, остаточными и упругими напряжениями, пределом прочности и т.д.

В последние годы не часто встречаются публикации, посвященные этому методу неразрушающего контроля [8, 9]. В МВГ чаще всего используют проходные преобразователи, описание накладных преобразователей для контроля структуры методом высших гармоник встречается очень редко. Поэтому вызывает интерес работа [10], в которой изложены результаты изучения влияния усталостной поврежденности подшипников на амплитуду высших гармоник выходного сигнала накладного преобразователя с разделенными магнитопроводами. Показано,

что по амплитуде седьмой гармоники можно судить о развитии субмикротрещин до размеров микротрещин, что позволило создать прибор, устанавливающий ресурс работы подшипников. На текущий момент единственным серийно выпускаемым в РФ структуроскопом, основанным на методе высших гармоник, является вихретоковый структуроскоп ВС3010, производимый компанией ООО «АКА-контроль».

Вихретоковая структуроскопия немагнитных материалов

Вихретоковую структуроскопию немагнитных металлов и сплавов чаще всего используют для сортировки сплавов по маркам, контроля режимов термоупрочнения, обнаружения локальных аномальных участков, имеющих отклонение от значения удельной электрической проводимости, вызванное производственным браком или эксплуатационными воздействиями.

Разработкой вихретокового метода контроля механических характеристик алюминиевых сплавов начали заниматься достаточно давно. Основные работы проводили во Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ) и Всесоюзном институте легких сплавов (ВИЛС). В настоящее время эту работу продолжают в ЗАО «НИИИМ МНПО «СПЕКТР», и связана она с построением указанных зависимостей для новых сплавов и полуфабрикатов из них. В первую очередь это актуально для высокопрочных гранулируемых сплавов, а также сплавов с Li и Sc.

Для большинства традиционных алюминиевых сплавов получены корреляционные зависимости предела прочности, предела текучести и относительного удлинения от удельной электрической проводимости [11]. Таким образом, используя поля корреляционных зависимостей для выбранных сплавов и полуфабрикатов, после измерения удельной электрической проводимости можно определить с достаточной для практики точностью механические характеристики изделия. Исследования показали, что изделия из одного и того же сплава с разной удельной электрической проводимостью обладают разной малоцикловой усталостью (МЦУ). На основании полученных данных можно сделать вывод, что чем меньше удельная электрическая проводимость и выше статическая прочность изделия из одного и того же сплава, тем дольше оно будет работать в условиях циклических нагрузок. По значениям удельной электрической проводимости не только определяют механические характеристики изделий, но и прогнозируют сопротивление разрушению при усталости.

В работе [12] представлены данные измерения удельной электропроводности в зависи-

мости от деформации, накапливаемой в образцах из сплава АМг6 при кратковременном растяжении по программе $de/dt = \text{const}$ и после длительных испытаний на ползучесть. Ученые ЗАО «НИИИМ МНПО «СПЕКТР» совместно с коллегами АО «ЦНИИмаш» проводили научно-исследовательские работы в целях определения анизотропии механических свойств алюминиевых сплавов. Полученные данные не публиковались в виду «закрытой» специфики контролируемых изделий. Для контроля анизотропии удельной электрической проводимости использовали накладные вихретоковые преобразователи (ВТП) с несимметричной формой обмоток, имеющих значительно отличающуюся протяженность по осям в плоскости, параллельной поверхности объекта контроля. Вращая накладной преобразователь вокруг его вертикальной оси, фиксировали максимальное и минимальное значения удельной электрической проводимости и делали вывод о направлении, вдоль которого материал испытывал максимальную деформацию. В результате НИОКР был создан измеритель анизотропии удельной электрической проводимости ВАЭ-10Н.

В работах [13, 14] приведена методология оценки накопленной поврежденности в аустенитной стали, вызванной циклическими нагрузками. Исследования проводили вихретоковым и ультразвуковым методами. Полученные данные показали, что циклическая нагрузка приводит к увеличению объема мартенситной фазы, тем самым усиливая пластическую деформацию, и, как следствие, приводит к увеличению поврежденности в аустенитной фазе, имеющей более низкую прочность и жесткость. Приведены результаты экспериментальных исследований, проведена сравнительная оценка данных, полученных разными методами неразрушающего контроля. В эксперименте использовали ферритометр ИМП-2М, откалиброванный на образце с известным значением ферритной фазы.

В работе [15] рассмотрена возможность вихретокового неразрушающего контроля свойств холоднокатаных аустенитных сталей (AISI 304, AISI 321, AISI 316). Рассмотрено влияние режимов прокатки на объем аустенитной фазы. Измерена фаза вносимого напряжения ВТП на образце до и после прокатки. Установлена взаимосвязь между изменением фазы вносимого напряжения ВТП и объемом аустенитной фазы.

Метод магнитных шумов Баркгаузена

При намагничивании и перемагничивании ферромагнитных материалов намагниченность представляет собой набор дискретных изменений. Суть эффекта состоит в перемещении стенок магнитных доменов при монотонном и не-

прерывном внешнем воздействии, таком как изменение упругих напряжений, температуры или напряженности магнитного поля.

Диапазон частот энергетического спектра шумов Баркгаузена ограничен снизу частотой внешнего намагничивающего поля и чаще всего не превышает 0,5 МГц для большинства конструкционных материалов. Экспоненциальное затухание шума происходит при удалении от поверхности материала. На затухание влияют такие параметры, как электропроводность и магнитная проницаемость контролируемого материала, а также частотный диапазон внешнего намагничивающего поля. Интенсивность шумов Баркгаузена зависит от приложенного усилия и микроструктуры материала. Глубина контролируемого слоя не превышает нескольких миллиметров. Точность определения одно- и двухосных поверхностных напряжений зависит от соответствия микроструктур калибровочного и испытываемых образцов.

Недостаток метода — зависимость от качества подготовки поверхности. Отмечено [16, 17] значительное влияние поверхностно-пластического деформирования на шумы Баркгаузена. Проведенные эксперименты показали, что увеличение напряжений до 400 МПа приводит к росту выходного сигнала в 1,6 раза, однако присутствие на поверхности наклепа может изменить выходной сигнал в десятки раз. Указанный факт является одним из серьезных ограничений практического применения данного метода на реальных объектах контроля.

Опубликованы [18] данные экспериментального исследования усталостной деградации металла с помощью метода магнитных шумов. Изучена взаимосвязь шумов Баркгаузена с изменением микроструктуры ферромагнитных материалов в процессе усталостного старения.

В статье [19] приведены результаты математического моделирования двухосного НДС материала, подтвержденные экспериментальными данными, полученными для образца типа «крест» квазиоптимальной формы при двухосном нагружении. Проведенный эксперимент подтвердил инвариантность магнитошумового метода на эффекте Баркгаузена при произвольных изменениях шаровой компоненты тензора напряжений.

В работе [20] представлен пример практической реализации системы дистанционного контроля НДС труб большого диаметра на основании измерения параметров магнитного шума. Описаны электронные части измерительной системы и системы передачи данных, построенной на базе мобильной сети. Приведены параметры шумов Баркгаузена, полученные для ряда образцов из трубной стали.

Магнитошумовой метод, или метод шумов Баркгаузена, реализован в ряде приборов, предназначенных для измерения механических напряжений металлоконструкций. Примером могут служить приборы типа Stresscan 500, Rollscan 300, INTROSCAN и т.п. Средства неразрушающего контроля, основанные на данном методе, способны определять величину напряжений только в тонком поверхностном слое, что существенно ограничивает их практическое применение. Необходимо учитывать, что состояние поверхностного слоя может значительно отличаться от состояния основного металла. Поверхностный слой, подверженный внешним воздействиям, часто имеет наклеп, царапины, а также возникающие в процессе производства зоны с азотированием и цементацией. Однако для проведения НК интерес представляет зона поврежденности, а именно в поверхностном слое происходит зарождение трещин.

Магнитная структуроскопия (метод коэрцитивной силы)

В основе метода коэрцитивной силы (H_c) лежит взаимосвязь между магнитными свойствами металлов и сплавов, их структурно-фазовым состоянием и механическими свойствами. Корреляционные зависимости между коэрцитивной силой и степенью остаточной деформации образцов позволяют установить степень поврежденности металла и его упругую пластическую деформацию. Также можно говорить об оценке остаточного ресурса конструкции. Для ряда конструкционных сталей, таких, например, как Ст3, данная взаимосвязь однозначна и подлежит численной оценке. Установлено, что для малоуглеродистых и низколегированных сталей средний размер ферритного зерна является основным параметром, который определяет их прочностные и магнитные свойства.

Для большинства низкоуглеродистых сталей, используемых в конструкциях ответственного назначения, как правило, существует корреляция между механическими и магнитными свойствами. Метод коэрцитивной силы успешно применяют для установления начала пластической деформации в элементах крановых, лифтовых конструкций и при контроле сосудов, находящихся под давлением.

Основные факторы, влияющие на погрешность измерения коэрцитивной силы: толщина объекта контроля и величина немагнитного зазора между преобразователем и контролируемой поверхностью. Настройку и поверку всех коэрцитиметров проводят на стандартных образцах, имеющих строго определенные геометрические размеры (комплект стандартных образцов коэр-

цитивной силы — СОКС). В этом случае на показания магнитных структуроскопов не учитывается погрешность, вызванная влиянием толщины изделия в зоне контроля. Разница показаний на тонком листе и массивной плите, изготовленных из одного и того же материала, может достигать 20 %. При уменьшении толщины лабораторных образцов в два раза (например, с 10 до 5 мм) значение коэрцитивной силы меняется на 5 %, что сравнимо с допускаемой основной погрешностью измерения прибора. Расчет дополнительных экспериментально полученных поправок представлен в [21].

В работе [22] исследовано влияние немагнитного покрытия на поверхности металла на результаты коэрцитиметрии. Это важно для магнитного контроля конструкций с защитными покрытиями, например нефтегазовых трубопроводов. Пассивная защита труб от коррозии предполагает применение антикоррозионного покрытия. В случае удаления покрытия для проведения измерений необходимо его обязательное восстановление. Рассмотрено влияние структуры трубных сталей на анизотропию коэрцитивной силы при продольном растяжении.

На глубину промагничивания металла влияют в основном габаритные размеры полюсной системы преобразователя и сила тока намагничивания, для большинства портативных коэрцитиметров эта глубина не превышает 20 – 30 мм [2].

Интересные результаты представлены в работе [22], посвященной оценке НДС нефте- и газопроводов с помощью метода коэрцитивной силы. Получены экспериментальные зависимости показаний магнитного структуроскопа (коэрцитиметра) от величины касательных напряжений — коэрцитивную силу измеряли в двух взаимно перпендикулярных направлениях вдоль образующих трубы. Подтверждено увеличение разности значений коэрцитивной силы, полученных для продольного и поперечного расположений преобразователя при росте касательных напряжений. С точки зрения практики полезной следует считать предложенную методику определения максимальной величины относительной деформации материала, которая на основании полученных значений коэрцитивной силы в четырех точках одного сечения трубопровода позволяет рассчитать коэрцитивную силу ненагруженного металла и оценить параметры напряженно-деформированного состояния конструкции.

В схожих исследованиях [23, 24] рассмотрены аналитические зависимости между остаточной намагниченностью, коэрцитивной силой и максимальной магнитной проницаемостью металла, полученные для напряженного и ненапряженного состояний. Исследования проводили для

трубных сталей, особое внимание уделяли околошовной зоне. Доказано, что механические напряжения не изменяют характер установленной ранее взаимосвязи между магнитными характеристиками, полученной для ненапряженного состояния металла.

В [25] рассмотрена применимость магнитных параметров для контроля остаточных напряжений в ферромагнитных конструкционных сталях. Установлена однозначная корреляция коэрцитивной силы, начальной магнитной проницаемости, обратимой магнитной проницаемости в остаточном состоянии и отношения начальной и обратимой проницаемостей с уровнем микронапряжений для железа Armco. Таким образом, продемонстрированы перспективы использования этих параметров для оценки остаточных напряжений в ферромагнитных конструкционных материалах. Показано, что отношение обратимой магнитной проницаемости в остаточном состоянии к начальной магнитной проницаемости более чувствительно к изменению микронапряжений, чем традиционно используемая коэрцитивная сила.

В статье [26] показано, что механические свойства стали 40X монотонно изменяются при изменении температуры отпуска после закалки и имеют корреляционную зависимость. Получены уравнения линейной регрессии, определены коэффициенты корреляции и итоговая расчетная погрешность. Показано, что твердость HRC стали 40X не имеет однозначной зависимости от ее коэрцитивной силы во всем диапазоне изменения температуры отпуска. При этом значительная погрешность измерения не позволяет использовать для контроля твердости стали 40X такой параметр контроля, как релаксационная намагниченность. Для магнитной структуроскопии предложен параметр H_{c1} , для расчета которого использована коэрцитивная сила H_c , измеренная на образцах из стали 40X, и отношение остаточной намагниченности к намагниченности технического насыщения. Показано, что полученные результаты имеют невысокую относительную погрешность и устанавливают однозначную взаимосвязь между H_{c1} и температурой отпуска стали 40X в реально применяемом на практике диапазоне. Доказано, что метод коэрцитивной силы может применяться для контроля твердости стали 40X.

В [27] предложена оригинальная конструкция преобразователя магнитного структуроскопа (коэрцитиметра). Преобразователь предназначен для контроля напряженного состояния и накопленной поврежденности контролируемого ферромагнитного материала. П-образный приставной преобразователь состоит из постоянных магнитов из NdFeB, связанных перемычкой из магни-

томягкого материала. Чувствительным элементом является датчик Холла, расположенный в межполюсном интервале и измеряющий тангенциальную составляющую напряженности магнитного поля. К преимуществам такого преобразователя следует отнести возможность непрерывного измерения параметров и низкое электропотребление. Авторами установлена однозначная связь между тангенциальной компонентой магнитного поля в межполюсном пространстве и магнитной проницаемостью материала. К недостаткам предложенной конструкции следует отнести невозможность применения на объектах сложной криволинейной формы.

В [28] рассмотрена дополнительная погрешность измерения коэрцитивной силы, вызванная работой по частным кривым намагничивания. Измерения проводили на образцах из стали Q235 при различных значениях тока возбуждения намагничивающего устройства.

Изменение магнитных свойств при деформации нержавеющей стали 08X18H9, относящейся к аустенитному классу, рассмотрено в [29]. Установлена взаимосвязь между действующими напряжениями (деформациями) и измеренными значениями коэрцитивной силы, а также объемом α -фазы в металле. Доказана возможность применения метода коэрцитивной силы для оценки деградации и снижения механических свойств сталей аустенитного класса, подвергающихся деформационным воздействиям в ходе эксплуатационных воздействий.

В [30] представлены результаты исследования влияния пластической деформации на магнитные свойства образцов из мартенситной стали Р91. Исследования параметров петли гистерезиса и магнитных шумов Баргаузена проводили для случая одноосного растяжения и сжатия со значением пластической деформации $\varepsilon = 10\%$. Выбор материала и диапазона деформации объясняется ожидаемыми высокими остаточными напряжениями в материале (для случая как сжатия, так и растяжения), который не демонстрирует повышения интенсивности магнитных шумов как функции упругих напряжений. Полученные соотношения показывают, что при низком уровне деформации изменения плотности дислокаций могут играть доминирующую роль, однако при более высоком ее уровне остаточные напряжения становятся доминирующим фактором. Это приводит к значительному уменьшению сигнала шумов Баркагузена для деформации растяжения и увеличению — для случая сжатия. Оба варианта нагружения приводят к повышению коэрцитивной силы образцов, однако растяжение сильнее влияет на ее изменение.

Контроль НДС по остаточной намагниченности металла

Еще один метод контроля напряженно-деформированного состояния основан на измерении напряженности поля остаточной намагниченности металла. Увеличение действующих механических напряжений приводит к монотонному уменьшению остаточной намагниченности вплоть до начала пластической деформации металла. Установлено, что напряженность поля остаточной намагниченности металла деформированного стального изделия, элемента металлоконструкции линейно возрастает с повышением механического напряжения во всей области деформации металла. Чувствительность остаточной намагниченности металла к действующим механическим напряжениям соизмерима с чувствительностью магнитных шумов металла. Процесс измерения разбивают на два этапа: на первом этапе с помощью мощного постоянного магнита намагничивают локальный участок ферромагнитного объекта контроля, на втором этапе измеряют значения напряженности остаточного магнитного поля с помощью магнитометра или миллитесламетра.

В работах [31 – 34] исследовано влияние изменения химического состава и структуры металла конструкционных сталей на результаты магнитного контроля его напряженно-деформированного состояния по напряженности поля остаточной намагниченности. Показана возможность выявления локальных областей с значительными изменениями химсостава. Магнитный контроль по остаточной намагниченности также позволяет выявить НДС металла и определить причину его возникновения. Установлено, что увеличение содержания углерода в стали в незначительной степени влияет на напряженность поля остаточной намагниченности металла, хотя и приводит к изменению других магнитных параметров.

Результаты исследования напряженности поля остаточной намагниченности стальных труб, которые подвергаются воздействию изгибающего и крутящего механических моментов, приведены в [32]. Обобщенные выражения, характеризующие взаимосвязь между механическими и магнитными величинами, а также расчетные зависимости для напряженности поля остаточной намагниченности металла получены как для одноосного напряженного состояния металла, так и для приложенного крутящего момента. Показана однозначная взаимосвязь между величиной напряженности поля остаточной намагниченности и действующим крутящим моментом, однако отмечено, что на результаты измерений значительное влияние оказывают

геометрические размеры сечения трубы в зоне контроля.

Выводы

Методы магнитной и электромагнитной структуроскопии можно успешно применять для контроля накопленной поврежденности и напряженно-деформированного состояния, однако каждый из них имеет ряд ограничений. Для метода высших гармоник — это преимущественное использование проходных преобразователей и влияние формы объекта контроля. Для вихретоковой структуроскопии немагнитных материалов зависимости получены преимущественно для авиационных алюминиевых сплавов, в то время как для титановых сплавов корреляционных зависимостей между удельной электрической проводимостью и накопленной поврежденностью в результате проведенных исследований установлено не было. Для метода коэрцитивной силы основные ограничения — влияние толщины контролируемого изделия на результаты измерения коэрцитивной силы, а также невозможность локального измерения, поскольку зона, для которой проводится интегральная оценка, определяется габаритными размерами магнитопровода преобразователя. Метод магнитных шумов Баркгаузена позволяет получить оценку только для приповерхностного слоя и требует высокой квалификации специалиста для расшифровки результатов. Метод контроля по остаточной намагниченности обладает такими же недостатками, что и метод коэрцитивной силы, за исключением чуть лучшей локальности контроля. Несмотря на указанные ограничения, электромагнитные методы широко применяют в разработанных средствах неразрушающего контроля, предназначенных для экспресс-анализа структурных аномалий металлоизделий.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-19-00674.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорофеев А. Л., Ершов Р. Е. Физические основы электромагнитной структуроскопии. — Новосибирск: Наука, 1985. — 172 с.
2. Михеев М. Н., Горкунов Э. С. Магнитные методы структурного анализа и неразрушающего контроля. — М.: Наука, 1993. — 252 с.
3. Бида Г. В. Магнитные свойства термоупрочненных сталей и неразрушающий контроль их качества. — М.: Маршрут, 2006. — 304 с.
4. Нячицурук А. П. Модель магнитного гистерезиса и ее применение в магнитной структуроскопии конструкционных сталей: дис. ... докт. техн. наук. — Екатеринбург, 2007. — 262 с.
5. Клюев В. В., Мужичкий В. Ф., Горкунов Э. С., Щербинин В. Е. Неразрушающий контроль: Справочник / Под общ. ред. В. В. Клюева. Т. 6. Магнитные методы контроля. — М.: Машиностроение, 2006. — 827 с.
6. Покровский А. Д., Хвалебнов Ю. П. Метод высших гармоник в электромагнитной дефектоскопии. — М.: Машиностроение, 1980. — 55 с.
7. Тютин М. Р., Ботвина Л. Р., Левин В. П., Ефимов А. Г. и др. Исследование механических свойств конструкционных сталей акустическими и магнитными методами / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 7. С. 44 – 48.
8. Соковец К. А. Магнитный контроль параметров ферромагнитных объектов методом высших гармоник: магистерская диссертация. — Томск: ТПУ, ИШНКБ, 2018. — 92 с.
9. Кошельников В. С., Покровский А. Д. Исследование сигналов вихретокового преобразователя при контроле методом высших гармоник / Вестник МЭИ. 2016. № 3. С. 50 – 53.
10. Зайченко Г. М., Зайцев А. М., Куракин Г. М. Применение метода высших гармоник для оценки работоспособности деталей подшипников качения / Неразрушающий контроль электромагнитными методами. Материалы конференции. Сб. 1. — М.: МДНТП, 1971. С. 79 – 84.
11. Бакунов А. С., Мужичкий В. Ф., Попов Б. Е. Контроль механических свойств алюминиевых сплавов электромагнитным методом / Дефектоскопия. 1995. № 3. С. 61 – 67.
12. Хайлов А. Н., Пенькова Т. Н., Бакунов А. С., Мужичкий В. Ф. и др. Неразрушающий контроль механических характеристик алюминиевых сплавов по удельной электрической проводимости / Дефектоскопия. 2006. № 7. С. 3 – 14.
13. Филинов В. В., Резников Ю. А., Вагин А. В., Кузнецов Н. С. Опыт применения метода эффекта Баркгаузена для контроля напряженного состояния деталей из высокопрочной стали / Дефектоскопия. 1992. № 5. С. 17 – 20.
14. Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Gonchar A. V., Kachanov M. On assessing damage in austenitic steel based on combination of the acoustic and eddy current monitoring / Int. J. Engin. Sci. 2019. Vol. 135. P. 17 – 22.
15. Гончар А. В., Бизяева О. Н., Ключников В. А., Мишакин В. В. Исследование ультразвуковым и вихретоковым методами процесса пластического деформирования сварного соединения из аустенитной стали / Дефектоскопия. 2016. № 10. С. 76 – 83.
16. Khan S. H., Farhad Ali, Iqbal M. A., Khan A. Nusair. Eddy current detection of changes in stainless steel after cold reductions / NDT. Net Journal. 2007. P. 1 – 6.
17. Горкунов Э. С., Драгошанский Ю. Н., Маховски М. Эффект Баркгаузена и его использование в структуроскопии ферромагнитных материалов / Дефектоскопия. 1998. № 1. С. 5 – 27.
18. Венгринович В. Л., Винтов Д. А. Распределение шумов баркгаузена в зоне концентрации напряжений при усталостных испытаниях стали 10ХСНД / Контроль. Диагностика. 2015. № 8. С. 31 – 38.
19. Венгринович В. Л., Винтов Д. А., Прудников А. Н., Подугольников П. А. и др. Особенности измерения напряжений в ферромагнетиках методом эффекта Баркгаузена / Контроль. Диагностика. 2017. № 8. С. 10 – 17.
20. Гарифуллин Н. М. Система дистанционного контроля напряженно-деформированного состояния трубопроводов на базе электромагнитного метода / Вестник башкирского университета. 2017. Т. 22. № 2. С. 336 – 339.
21. Агиней Р. В. Разработка методики оценки напряженного состояния нефтегазопроводов по коэрцитивной силе металла: дис. ... канд. техн. наук. — Ухта, 2005. — 143 с.
22. Бердник М. М. Развитие метода оценки напряженно-деформированного состояния нефтегазопроводов по коэрцитивной силе металла: дис. ... канд. техн. наук. — Ухта, 2010. — 175 с.
23. Сандомирский С. Г. Взаимосвязь между магнитными параметрами металла околосварной зоны трубных сталей при действии касательных и нормальных напряжений / Деформация и разрушение материалов. 2016. № 10. С. 30 – 34.

24. **Сандомирский С. Г.** Взаимосвязь между магнитными параметрами металла трубных сталей в напряженном состоянии. — В сб.: *Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций*. — Екатеринбург: Изд. ИМАШ УрО РАН, 2016. С. 121.
25. **Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., and Goruleva L. S.** Correlation of residual stresses with magnetic properties of Ar-mco iron / *AIP Conference Proceedings* 2053,030022 (2018).
26. **Сандомирский С. Г.** Корреляционные зависимости между механическими свойствами и магнитным параметром стали 40х / *Механика машин, механизмов и материалов*. 2019. № 3(48). С. 43 – 50.
27. **Zakharov V., Bezlyudko G., Solomakha R., Aman A.** Monitoring of Fatigue and Stress-Strain State of Structures and Equipment with New Magnetic Transducer / *WCNDT 2016, Book of Abstracts*. IL. P. 1 – 4.
28. **Xin W., Ding K., Lv Q.** Theory and Experimental Study on Magnetic Monitoring of Steel Structure Fatigue Damage Based on Different Exciting Current / 7th Asia-Pacific Workshop on Structural Health Monitoring. 2018. <https://www.ndt.net/article/apwsh2018/papers/94.pdf> (дата доступа 26 ноября 2019).
29. **Нехотящий В. А., Палиенко А. Л., Гопкало А. П.** Оценка деградации стали 08X18H9 по кинетике коэрцитивной силы / В мире неразрушающего контроля 2015. Т. 18. № 4. С. 14 – 16.
30. **Piotrowski L., Chmielewski M., Kowalewski Z.** The Dominant Influence of Plastic Deformation Induced Residual Stress on the Barkhausen Effect Signal in Martensitic Steels/ *Journal of Nondestruct Evaluation*. 2017. N 36. DOI: 10.1007/s10921-016-0389-x.
31. **Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Мардамшин В. Р., Бакиев Т. А.** К вопросу контроля сложного напряженного состояния металла стальных труб. Расчет напряженности поля остаточной намагниченности при сложном сопротивлении металла / *Нефтегазовое дело*. 2019. Т. 17. № 1. С. 91 – 98. DOI: 10.17122/ngdelo-2019-1-91-98.
32. **Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Осипов К. О.** Исследование влияния структуры и элементного состава сплава на результаты магнитного контроля напряженного состояния металла / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 7. С. 55 – 61. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-55-61.
33. **Загидулин Р. В., Загидулин Т. Р., Аминев А. Ф., Осипов К. О.** К вопросу непрерывного магнитного контроля напряженно-деформированного состояния металла по напряженности поля остаточной намагниченности / *Нефтегазовое дело*. 2017. Т. 15. № 1. С. 169 – 174.
34. **Загидулин Т. Р.** Исследование и разработка метода локального магнитного контроля напряженно-деформированного состояния металла элементов корпусного оборудования и металлоконструкций: дис. ... канд. техн. наук. — Уфа, 2015. — 134 с.
6. **Pokrovsky A. D., Khvalebnov Yu. P.** The method of higher harmonics in electromagnetic defectoscopy. — Moscow: Mashinostroenie, 1980. — 55 p. [in Russian].
7. **Tyutin M. R., Botvina L. R., Levin V. P., Efimov A. G., et al.** Evaluation of Cyclic Damage of Structural Steels by Acoustic and Magnetic NDT Methods / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2017. Vol. 83. N 7. P. 44 – 48 [in Russian].
8. **Sokovets K. A.** Magnetic Control of Ferromagnetic Objects Parameters by Higher Harmonics Method. Master's Thesis. — Tomsk: TPU, ISHNKB, 2018. — 92 p. [in Russian].
9. **Koshel'nikov V. S., Pokrovskii A. D.** Study of Eddy Current Probe Signals During Control by Higher Harmonics Method / *Vestn. MEI*. 2016. N 3. P. 50 – 53 [in Russian].
10. **Zaivenko G. M., Zaitsev A. M., Kurakin G. M.** The Application of the Method of Higher Harmonics to Assess the Performance of Parts of Rolling Bearings / *Non-destructive Testing by Electromagnetic Methods. Chapter I*. — Moscow: MDNTP, 1971. P. 79 – 84 [in Russian].
11. **Bakunov A. S., Muzhitskii V. F., Popov B. E.** The Control of the Mechanical Properties of Aluminum Alloys by the Electromagnetic Method / *Defektoskopiya*. — 1995. N 3. P. 61 – 67 [in Russian].
12. **Khailov A. N., Pen'kova T. N., Bakunov A. S., Muzhitskii V. F., et al.** Non-destructive Testing of the Mechanical Characteristics of Aluminum Alloys by Electrical Conductivity / *Defektoskopiya*. 2006. N 7. P. 3 – 14 [in Russian].
13. **Filinov V. V., Reznikov Yu. A., Vagin A. V., Kuznetsov N. S.** The Experience of Applying the Barkhausen Effect Method to Control the Stress State of Parts Made of High-strength Steel / *Defektoskopiya*. 1992. N 5. P. 17 – 20 [in Russian].
14. **Mishakin V. V., Klyushnikov V. A., Gonchar A. V., Kachanov M.** On assessing damage in austenitic steel based on combination of the acoustic and eddy current monitoring / *Int. J. Engin. Sci.* 2019. Vol. 135. P. 17 – 22.
15. **Gonchar A. V., Bizyaeva I. T., Klyushnikov V. A., Mishakin V. V.** Ultrasonic and Eddy-current Research of the Process of Plastic Deformation of a Welded Joint Made of Austenitic Steel / *Defektoskopiya*. 2016. N 10. P. 76 – 83 [in Russian].
16. **Khan S. H., Farhad Ali, Iqbal M. A., Khan A. Nusair.** Eddy current detection of changes in stainless steel after cold reductions / *NDT. Net Journal*. 2007. P. 1 – 6.
17. **Gorkunov E. S., Dragoshanskii Yu. N., Makhovski M.** The Barkhausen Effect and its Implementation in the Structuroscopy of Ferromagnetic Materials / *Defektoskopiya*. 1998. N 1. P. 5 – 27 [in Russian].
18. **Vengrinovich V. L., Vintov D. A.** Barkhausen Noise Distribution in the Stress Concentration Zone During Fatigue Tests of 10HSND Steel / *Kontrol'. Diagnostika*. 2015. N 8. P. 31 – 38 [in Russian].
19. **Vengrinovich V. L., Vintov D. A., Prudnikov A. N., Podugol'nikov P. A.** Features of Measuring Stresses in Ferromagnets by the Barkhausen Effect Method / *Kontrol'. Diagnostika*. 2017. N 8. P. 10 – 17 [in Russian].
20. **Garifullin N. M.** Remote the Stress-strain State Pipelines Control System Based on the Electromagnetic Method / *Vestn. Bashkir. Univ.* 2017. Vol. 22. N 2. P. 336 – 339 [in Russian].
21. **Aginei R. V.** Development of a Methodology for Assessing the Stress State of Oil and Gas Pipelines by the Coercive Force of a Metal. Candidate's thesis. — Ukhta, 2005. — 143 p. [in Russian].
22. **Berdnik M. M.** Development of a Method for Assessing the Stress-strain State of Oil and Gas Pipelines by the Coercive Force of a Metal. Candidate's thesis. — Ukhta, 2010. — 175 p. [in Russian].
23. **Sandomirskii S. G.** The Relationship Between the Magnetic Parameters of the Metal of the Weld Zone of Pipe Steels Under the Action of Tangential and Normal Stresses / *Deform. Razrush. Mater.* 2016. N 10. P. 30 – 34 [in Russian].
24. **Sandomirskii S. G.** The Relationship Between the Magnetic Parameters of the Metal Pipe Steel in Tension / *Mechanics, resource and diagnostics of materials and structures. Collection of materials*. — Yekaterinburg: Izd. IMASH Uro RAN, 2016. P. 121 [in Russian].

REFERENCES

1. **Dorofeev A. L., Ershov R. E.** Physical Basis of Electromagnetic Structuroscopy. — Novosibirsk: Nauka, 1985. — 172 p. [in Russian].
2. **Mikheev M. N., Gorkunov E. S.** Magnetic Methods of Structural Analysis and Non-destructive Testing. — Moscow: Nauka, 1993. — 252 p. [in Russian].
3. **Bida G. V.** Magnetic Properties and and Non-destructive Testing of Thermal Hardened Steel. — Moscow: Marshrut, 2006. — 304 p. [in Russian].
4. **Nichipuruk A. P.** Magnetic Hysteresis Model and its Application in the Magnetic Structurescopy of Structural Steels. Doctoral Thesis. — Yekaterinburg, 2007. — 262 p. [in Russian].
5. **Klyuev V. V., Muzhitsky V. F., Gorkunov E. S., Shcherbinin V. E.** Non-destructive testing. Handbook / V. V. Klyuev (general editor). Vol. 6. Magnetic control methods. — Moscow: Mashinostroenie, 2006. — 827 p. [in Russian].

25. **Gorkunov E. S., Zadvorkin S. M., and Goruleva L. S.** Correlation of residual stresses with magnetic properties of Armco iron / AIP Conference Proceedings 2053,030022 (2018).
26. **Sandomirskii S. G.** Correlation Between Mechanical Properties and Magnetic Parameter of Steel 40x / Mekh. Mash. Mekhanizmov Mater. 2019. N 3(48). P. 43 – 50 [in Russian].
27. **Zakharov V., Bezlyudko G., Solomakha R., Aman A.** Monitoring of Fatigue and Stress-Strain State of Structures and Equipment with New Magnetic Transducer / WCNDT 2016, Book of Abstracts. II. P. 1 – 4.
28. **Xin W., Ding K., Lv Q.** Theory and Experimental Study on Magnetic Monitoring of Steel Structure Fatigue Damage Based on Different Exciting Current / 7th Asia-Pacific Workshop on Structural Health Monitoring. 2018. <https://www.ndt.net/article/apwshm2018/papers/94.pdf> (accessed November 26, 2019) [in Russian].
29. **Nekhotyashchii V. A., Palienko A. L., Gopkalo A. P.** Assessment of Degradation of Steel 08Kh18N9 According to the Kinetics of Coercive Force/ V Mire Nerazrush. Kontr. 2015. Vol. 18. N 4. P. 14 – 16 [in Russian].
30. **Piotrowski L., Chmielewski M., Kowalewski Z.** The Dominant Influence of Plastic Deformation Induced Residual Stress on the Barkhausen Effect Signal in Martensitic Steels/ Journal of Nondestruct Evaluation. 2017. N 36. DOI: 10.1007/s10921-016-0389-x.
31. **Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Mardamshin V. R., Bakiev T. A.** Issues of Controlling the Complex Stress State of Metal in Steel Pipes. Calculation of the Field Strength of the Remanent Magnetization with a Complex Metal Resistance / Neftegaz. Delo. 2019. Vol. 17. N 1. P. 91 – 98. DOI: 10.17122/ngdelo-2019-1-91-98 [in Russian].
32. **Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Osipov K. O.** Investigation of the Influence of the Structure and Elemental Composition of the Alloy on the Results of Magnetic Control of the Stress State of the Metal / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 7. P. 55 – 61 DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-55-61 [in Russian].
33. **Zagidulin R. V., Zagidulin T. R., Aminev A. F., Osipov K. O.** Issues of Continuous Magnetic Control of the Stress-strain State of a Metal by the Field Strength of the Remanent Magnetization / Neftegaz. Delo. 2017. Vol. 15. N 1. P. 169 – 174 [in Russian].
34. **Zagidulin T. R.** Research and Development of a Local Magnetic Control Method of the Stress-strain State of Metal Elements of Hull Equipment and Metal Structures. Candidate's thesis. — Ufa, 2015. — 134 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-58-65>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ СЛОИСТЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОБРАЗЦАХ БЕЗ ИНИЦИАТОРА ТРЕЩИНЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

© Андрей Вячеславович Панков¹, Владимир Леонидович Токарь¹, Юлия Степановна Петронюк^{2*}, Вадим Моисеевич Левин², Егор Степанович Мороков², Татьяна Борисовна Рыжова¹, Игорь Владимирович Гулевский¹

¹ Центральный Аэрогидродинамический институт им. проф. Н. Е. Жуковского, Россия, 140180, Московская обл., г. Жуковский, ул. Жуковского, д. 1.

² Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4; *e-mail: jps7@mail.ru

Статья поступила 20 ноября 2019 г. Поступила после доработки 10 февраля 2020 г. Принята к публикации 1 апреля 2020 г.

Одним из параметров трещиностойкости углепластиков является вязкость разрушения, которая представляет собой изменение энергии упругой деформации элемента конструкции при увеличении площади трещины на единицу в момент страгивания. В процессе исследования вязкости разрушения определяется положение фронта трещины — исходной и полученной в результате ее роста. Существующие в настоящее время стандарты испытаний (СТО ЦАГИ, ASTM D7905) определяют вязкость по моде сдвига G_{IIc} на образцах с инициатором трещины. Такой способ не отражает реальные условия возникновения трещин в конструкциях из ПКМ и может приводить к снижению точности при определении нагрузки страгивания трещины. В ЦАГИ разработана методика определения вязкости разрушения ПКМ при сдвиге G_{IIc} на образцах без стандартного инициатора расслоений. Цель работы — проведение исследований для отработки данной методики. Значения G_{IIc} определяли для трещины, образованной сдвигом в условиях трехточечного изгиба после расклинивания. Для определения положения и формы фронта трещины, а также оценки динамики ее распространения при последующих нагрузках вместо стандартного визуального наблюдения ее границ с торцевой поверхности образцов использовали ультразвуковые методы — ультразвуковую дефектоскопию (УЗК) и акустическую микроскопию. Установлено, что акустическая микроскопия на частоте 50 МГц позволяет определять положение фронта трещины в образцах из углепластика на глубине 3,0 – 3,5 мм с высоким разрешением, в данном случае — 100 мкм. Отмечены особенности распространения трещины в процессе роста в условиях сдвига. Результаты исследований показали, что высокая точность акустической микроскопии по сравнению с традиционной ультразвуковой диагностикой востребована при определении формы трещины, для анализа динамики ее распространения и выявления механизмов распространения межслоевых трещин в композиционной среде.

Ключевые слова: композиты; механические свойства; трещиностойкость; углепластики; ультразвуковые методы; акустическая микроскопия.

DETERMINATION OF FRACTURE TOUGHNESS FOR CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS FREE OF THE CRACK INITIATOR USING THE ACOUSTIC MICROSCOPY

© Andrey V. Pankov¹, Vladimir L. Tokar¹, Yulia S. Petronyuk^{2*}, Vadim M. Levin², Egor S. Morokov², Tatiana B. Ryzhova¹, Igor V. Gulevsky¹

¹ Central Aerohydrodynamic Institute (TsAGI), 1, Zhukovskogo ul., Zhukovsky, Moscow obl., 140180, Russia.

² Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Science, 4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia; *e-mail: jps7@mail.ru

Received November 20, 2019. Revised February 10, 2020. Accepted April 01, 2020.

The fracture toughness which reflects change in the elastic deformation energy of the structural element with an increase in the crack area per unit at the onset of straining is one of the crack resistance param-

ters of carbon fiber plastics (CFRPs). When studying the fracture toughness, the position of the crack front is determined: both the initial one and that obtained as a result of crack growth. Currently existing test standards (STO TsAGI, ASTM D7905) determine the viscosity by the shear mode G_{IIc} using the samples with a crack initiator. However, the method does not reflect the real conditions of crack initiation in CFRPs structures and can lead to a decrease in the accuracy of determining the load of crack initiation. A new technique of the fracture viscosity determination free of the standard delamination initiator has been developed in TsAGI. We present the results of developing the proposed methodology. The G_{IIc} values were determined for a shear crack under three-point bending conditions after wedging. To determine the position and shape of the crack front, as well as to assess the dynamics of its propagation under subsequent loads, we used ultrasonic methods — ultrasonic flaw detection (ultrasonic NDT) and acoustic microscopy instead of the standard visual observation of the crack boundaries from the end surface of the samples. It is shown that acoustic microscopy at a frequency of 50 MHz provides determination of the crack front position in CFRP samples at a depth of 3.0 – 3.5 mm with a high resolution about 100 μm . The features of the crack growth under shear conditions are discussed. The results of the study show that high accuracy of acoustic microscopy in comparison with traditional ultrasonic NDT diagnostics is strongly sought for determining the shape of the cracks, as well as for analyzing the dynamics of crack growth and revealing the mechanisms of interlayer crack propagation in a composite material.

Keywords: composites; mechanical properties; fracture toughness; carbon fiber plastics; ultrasonic methods; acoustic microscopy.

Введение

Слоистые полимерные углепластики широко применяются в самолетостроении. Они обладают высокой прочностью при относительно невысоком весе за счет высокопрочных волокон наполнителя, уложенного слоями в разных направлениях и скрепленного матрицей — отвержденным полимерным связующим. Наряду с высокой прочностью при нагружении вдоль волокон материал из-за гетерогенности структуры имеет низкую прочность при нагружении поперек волокон и межслоевом сдвиге. Действие сдвигающих нагрузок может приводить к образованию межслоевых трещин (расслоений). Расслоение — доминирующее повреждение ламинатов, приводящее к разрушению конструкции при достижении дефектом критических размеров [1 – 3]. Особая опасность заключается в том, что трещина может оставаться необнаруженной вплоть до разрушения конструкции.

Одними из основных способов определения прочностных свойств слоистых углепластиков с расслоениями являются расчетно-экспериментальные методы, основанные на использовании характеристик трещиностойкости материала, получаемых экспериментально на элементарных лабораторных образцах [4 – 9]. В работах [10 – 14] приведены расчетные оценки прочности поврежденных конструкций из ПКМ, которые дают представление о необходимости получения и использования этих характеристик.

Важным параметром трещиностойкости является вязкость разрушения по моде сдвига G_{IIc} (мода II), которая представляет собой изменение энергии упругой деформации элемента конструкции при увеличении площади трещины на единицу в момент страгивания, обусловленного сдвигом материала у вершины трещины. Таким

образом, основная задача в процессе исследования вязкости разрушения — определение положения фронта трещины — исходной и полученной в результате ее роста.

По существующим в настоящее время стандартам испытаний (СТО ЦАГИ, гармонизированного с ASTM D7905 [15, 16]) G_{IIc} определяется на элементарных образцах с межслоевой трещиной на одном из торцов. В качестве инициатора трещины используется полимерная пленка, импрегнируемая в образец в процессе его изготовления. Такой способ не отражает реальные условия возникновения трещин в конструкциях из ПКМ и может приводить к снижению точности при определении нагрузки страгивания трещины. Кроме того, часто необходимо определить G_{IIc} для натуральных элементов конструкции из ПКМ при отсутствии в исходном состоянии инициатора расслоения. Для таких случаев во ФГУП ЦАГИ разрабатывается методика определения вязкости разрушения ПКМ при сдвиге G_{IIc} на образцах без стандартного инициатора расслоений.

В данной работе предложен новый способ формирования исходной трещины, который позволит уменьшить погрешность, связанную с необходимостью продвижения искусственного дефекта для формирования трещины как таковой. Исходную трещину в образце предложено формировать путем расклинивания стальным клином с торцевой поверхности. Для наиболее точного определения положения и формы фронта трещины, а также визуализации динамики ее распространения при последующих нагрузках использовали ультразвуковые методы высокого разрешения (акустическую микроскопию).

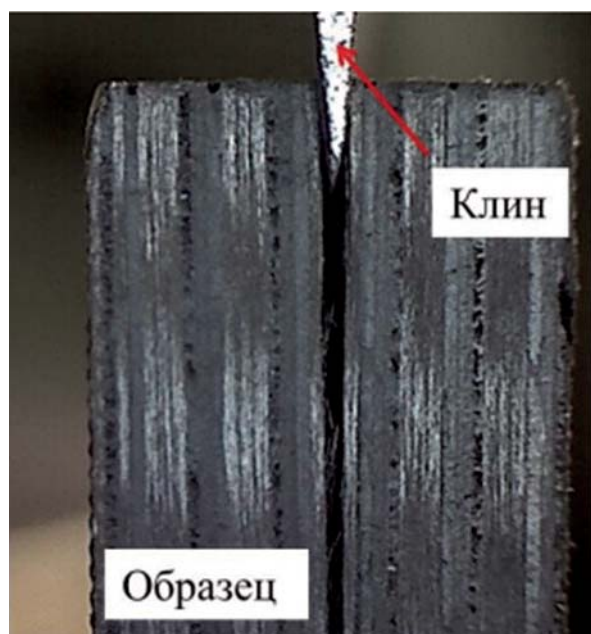


Рис. 1. Вид трещины в образце, полученной методом расклинивания

Fig. 1. Crack formation in a CFRP sample obtained by wedging

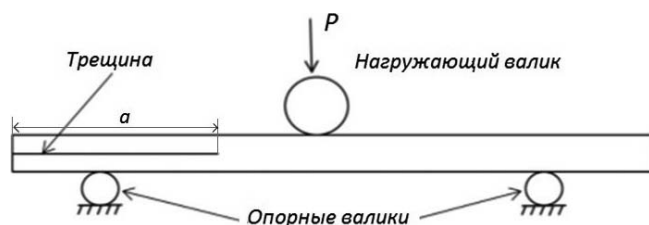


Рис. 2. Схема испытаний на трещиностойкость по моде II

Fig. 2. Tests diagram for crack resistance according to the shear mode II

Материалы и методы исследования

Экспериментальные исследования проводили на девяти образцах из ПКМ на основе углеродных волокон и эпоксидной матрицы. Образцы вырезали из панели, изготовленной из 34 слоев перекрестно-армированного углепластика, они представляли собой параллелепипеды длиной 170 мм, шириной 20 мм и толщиной 6,3 мм. Трещину формировали механическим воздействием (расклиниванием) с торца образца между 16-м и 17-м слоями, укладка армирующего наполнителя в которых параллельна боковым сторонам образца. Образцы отбирали случайным образом из 30 аналогичных, вырезанных из единой панели. В соответствии с разрабатываемой методикой в образце с помощью тонкого клина создавали межслоевую трещину (рис. 1).

Исследования проводили следующим образом. На этапе 1 на образцы из слоистого углепла-

стика методом расклинивания наносили межслоевые трещины. Положение фронта трещины a и значение G_{IIc} определяли путем сравнительного анализа результатов, полученных стандартным ультразвуковым методом неразрушающего контроля (УЗК) и методом акустической микроскопии (АМ).

На этапе 2 в целях продвижения трещин, образованных расклиниванием, образцы испытывали на трехточечный изгиб (по описанной в СТО ЦАГИ методике) для определения G_{IIc} (рис. 2). (Трещина, выращенная при испытании на изгиб, в дальнейшем называется трещиной, образованной «сдвигом».) Далее на каждом образце выполняли цикл работ по определению положения фронта трещины и оценке G_{IIc} , аналогичный этапу 1.

В стандарте [16] метод определения удельной работы расслоения в условиях сдвига G_{IIc} включает в себя неразрушающую процедуру нахождения фронта трещины в образце. Эта процедура должна, с одной стороны, быть достаточно простой в применении, а с другой — обладать необходимой точностью.

Наиболее простым является визуальный метод, однако его применение может приводить к значительным погрешностям в определении длины трещины. Погрешность обусловлена малым раскрытием трещины у кончика и низкой яркостью цветового контраста на поверхности ПКМ. Кроме того, положения фронта в краевой и внутренней зонах могут отличаться. В связи с этим для исследований применяли ультразвуковой контроль, который воспроизводит положение фронта с точностью, зависящей от длины волны зондирующего звука. Для обнаружения трещин в ПКМ широко используют ультразвуковой метод (УЗК), позволяющий определять положение фронта как на образцах, так и на натурных конструкциях в широком диапазоне толщин исследуемых элементов. Однако вследствие ограниченной разрешающей способности при частоте акустического сигнала 4 МГц метод не позволяет определить форму фронта трещины. Поэтому в данной работе для определения формы фронта трещины применяли акустическую микроскопию — метод ультразвукового контроля с высокой разрешающей способностью.

Ручной ультразвуковой контроль (УЗК). Преимущество ручного ультразвукового контроля — приемлемая производительность, контролируемая толщина слоистых углепластиков — до 15 мм. К недостаткам можно отнести низкую фронтальную разрешающую способность из-за величины апертуры преобразователей, соизмеримой с шириной образцов, что ограничивает возможность выявления неровностей фронта трещин. В данной работе использовали ультра-

звуковой дефектоскоп Sitiescan D20 с раздельно-совмещенным преобразователем с рабочей частотой 4 МГц и диаметром рабочей части 10 мм. Разрешение УЗК метода в эксперименте соответствовало 2 мм.

Предварительную настройку чувствительности прибора проводили на бездефектной части образца по донному сигналу. Из-за относительно большого размера апертуры преобразователя при его перемещении вдоль продольной оси образца наблюдалась переходная зона уменьшения амплитуды эхо-сигнала от трещины. За точку фронта трещины принимали положение центра преобразователя, соответствующее уменьшению амплитуды эхо-сигнала в два раза (6 дБ) по сравнению с амплитудой, измеренной на удалении более 10 мм от фронта в сторону начальной трещины.

Акустическая микроскопия (АМ). Ультразвуковой метод высокого разрешения с автоматизированным сканированием объема материала обеспечивает максимально возможную фронтальную разрешающую способность. В данном исследовании он был применен как экспертный метод. Преимуществом АМ является возможность визуализации внутренней структуры контролируемого материала как в плоскостях на разной глубине (С-сканы), так и в поперечном сечении (В-сканы). При сканировании образца в плоскости X, Y ультразвуковой эхо-сигнал $A(t)$ сохраняется в каждой точке, в результате чего формируется трехмерная акустическая картина исследуемой структуры, анализировать которую эффективнее всего в проекциях на требуемой глубине (С-скан). Из-за особенностей структуры слоистых углепластиков и высокого затухания ультразвука в композитной среде акустическая микроскопия имеет ограничения по контролируемой толщине до 5 мм.

Образцы исследовали на сканирующем импульсном акустическом микроскопе СИАМ-2, разработанном в ИБХФ РАН [18–20], с помощью длиннофокусного акустического объектива с номинальной рабочей частотой 50 МГц и апертурным углом линзы, равным 8° . Такие характеристики аппаратуры обеспечивали необходимую глубину проникновения зондирующего импульса в образцы из ПКМ и высокое латеральное разрешение изображений. Для обеспечения контакта акустического датчика с образцом использовали водно-гелевую иммерсию. Латеральное разрешение акустических изображений обусловлено диаметром фокальной перетяжки в материале и шагом сканирования, которые в данном случае составили 60 и 100 мкм соответственно. Положение и форма фронта трещины отображались на С-сканах в диапазоне от 3 до 3,5 мм по глубине.

Результаты исследования

На рис. 3 представлены изображения (С-сканы) трещин в трех образцах, полученных на этапе 1 (расклиниванием) и этапе 2 (сдвигом). Линия фронта трещин, полученных на этапе 1, у большинства образцов была гладкой, без изломов (см. рис. 3, а). На этапе 2 у трех образцов линия фронта трещин осталась ровной, а у шести образцов приняла зубчатую форму (см. рис. 3, б) с количеством зубцов от трех до пяти. Появление зубцов, возможно, связано с наличием заполненных отвержденным связующим промежутков между армирующими лентами в слоях ПКМ. На С-скане (см. рис. 3, б) эти промежутки выглядят как темные полосы, протянувшиеся параллельно боковым сторонам образца.

На С-сканах обозначены границы образцов и фронты трещин, на которых отмечены пять точек для оценки положения эффективного фронта трещины в соответствии с рекомендациями стандарта испытаний. Эффективным фронтом трещины называется линия, перпендикулярная боковым сторонам образца, при этом площади трещин, ограниченных реальным и эффективным фронтами, равны между собой. Пять точек, по которым определяли положение фронта, располагались на одинаковом расстоянии друг от друга. Положение фронта трещины измеряли электронным инструментом программной оболочки акустического микроскопа с точностью $\pm 0,05$ мм.

Результаты определения положения эффективного фронта трещин для девяти образцов на двух этапах испытаний методами УЗК и АМ приведены в таблице. Разность средних по девяти образцам значений положения эффективного фронта трещин, определенных УЗК и АМ, на этапе 1 составила 1,6 мм, а на этапе 2 — 2,5 мм, что соответствует 5 и 8 % от общей средней длины трещины, равной 35,4 мм, при страгивании (СТО ЦАГИ). На этапе 1 среднее значение положения фронта трещины, определенное УЗК, было больше, чем установленное методом АМ, а на этапе 2 — наоборот.

Возможно, отличие возникло из-за разного уровня погрешности измерения двух методов: во втором случае чувствительность УЗК датчика не позволяла регистрировать сигнал от изрезанных краев фронта трещины, поэтому линию фронта определяли по минимальным положениям этой кривой с учетом систематической погрешности метода, которая в данном случае оказалась меньше изломанности линии фронта. В случае более гладкого фронта измерения зависят только от систематической ошибки, которая для УЗК больше. Возможной причиной отличия может быть разница в способе образования трещины — расклинивание или сдвиг.

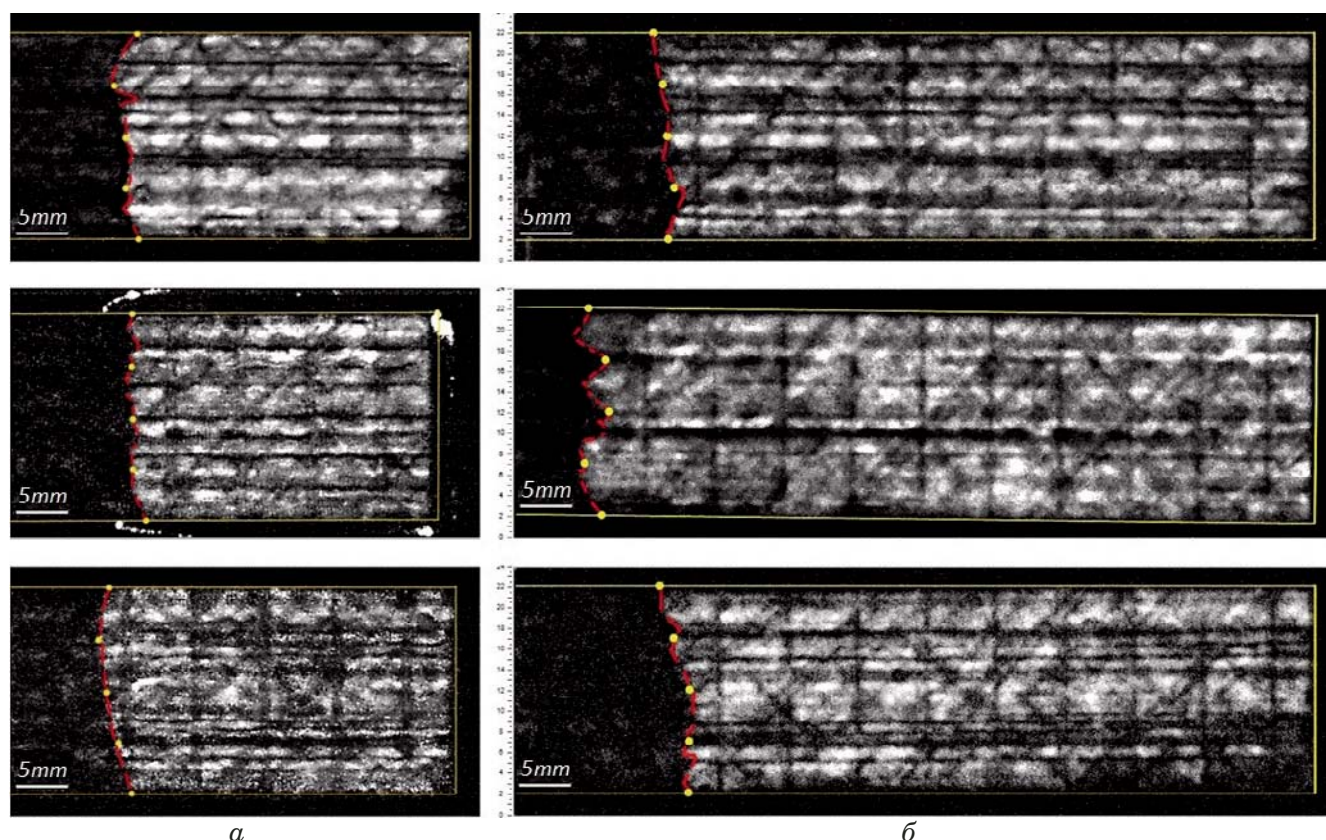


Рис. 3. Акустические изображения трещины (С-сканы) между 16-м и 17-м слоями в образцах углепластикового ламината на этапе 1 (а) и этапе 2 (б)

Fig. 3. Acoustic images (C-scans) of the cracks at the interface between 16 and 17 layers in CFRP samples: *a* — step 1, *b* — step 2

Вязкость разрушения определяли как

$$G_{IIc} = \frac{3mP_0^2 a^2}{2b},$$

где a — позиция фронта трещины относительно опор испытательной машины; b — ширина образца; P_0 — нагрузка при страгивании трещины, определяемая в области перехода к нелинейному участку кривой нагружения; $m = 8,77 \cdot 10^{-9} \text{ 1/(Н} \cdot \text{мм}^2)$ — коэффициент, который находили экспериментальным путем через зависимость податливости балки с расщеплением от положения фронта $C(a) = C_0 + ma^3$ (C_0 — податливость нерасщепленной пластинки балки) [8, 16].

По измеренным положениям фронта трещин определяли вязкость разрушения G_{IIc} для каждого из девяти образцов и среднее по всем образцам значение на каждом этапе — G_{IIc} . В таблице приведены относительные значения G_{IIc}/G_{IIc} на каждом этапе. Разница между значениями G_{IIc} , полученными методами УЗК и АМ, на этапе 1 составила 1,2 %, на этапе 2 — 0,6 %.

По результатам анализа не выявлено влияния формы фронта трещины на величину вязкости G_{IIc} . Среднее по всем образцам значение

G_{IIc} для образованной расклиниванием трещины на этапе 1 оказалось на 6 % меньше, чем G_{IIc} для трещины, образованной сдвигом на этапе 2 при соответствующих коэффициентах вариации значений G_{IIc} , равных 10 и 11 %.

При определении положения эффективного фронта трещины исследовали влияние количества точек на фронте на определяемые значения G_{IIc} — вместо пяти точек, рекомендованных по стандарту испытаний, были выбраны девять эквидистантных точек. Для исследуемых образцов максимальное различие в положении эффективного фронта, рассчитанное по девяти и пяти точкам, составило 0,7 мм. Соответствующее различие G_{IIc} составило 0,14 %. Результаты показали, что увеличение количества точек для определения G_{IIc} сверх рекомендованного значения нецелесообразно.

Методами акустической микроскопии выявлено, что в процессе роста основного дефекта в объемной структуре ПКМ могут возникать дополнительные отслоения в соседних межслоевых зонах (рис. 4). При этом значение G_{IIc} для данного образца практически не отличалось от величин G_{IIc} для других образцов.

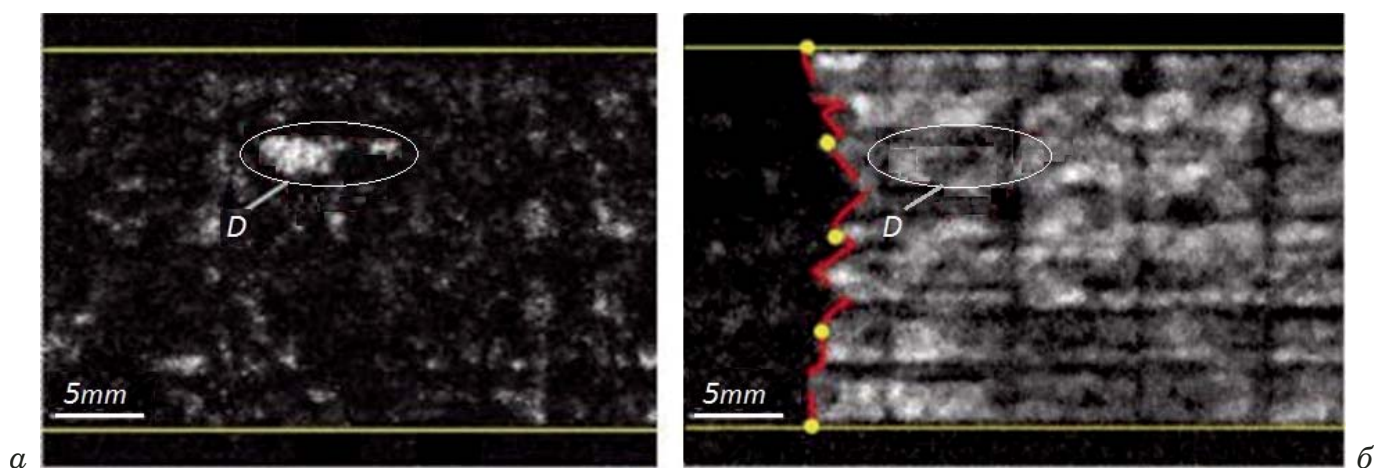


Рис. 4. Акустические изображения (С-сканы) образца углепластика на границе 15-го и 16-го (а), а также 16-го и 17-го (б) слоев (основной дефект): границы образца обозначены горизонтальными линиями; овалом выделена область дефекта (D) размером 4×9 мм

Fig. 4. Acoustic images (C-scans) of the CFRP sample at the interface of 15 and 16 (a), 16 and 17 layers (b) (the main defect). The boundaries of the sample are indicated by horizontal lines. Oval indicates the area of defect (D) 4×9 mm in size

Заклучение

Представлены результаты исследований по методике определения вязкости разрушения по моде сдвига G_{IIc} на образцах без инициатора трещины с использованием метода акустической микроскопии. Значения G_{IIc} определяли для трещины, образованной сдвигом, путем нагружения в условиях трехточечного изгиба после расклинивания.

Показано, что метод импульсной акустической микроскопии позволяет определять положение фронта трещины в образцах из углепластика

на глубине 3,0 – 3,5 мм с разрешением 100 мкм при частоте зондирующего излучения 50 МГц. В ходе экспериментов установлено, что отличие средних значений G_{IIc} , определенных с помощью стандартного ультразвукового контроля (4 МГц) и метода акустической микроскопии, не превышает 1,2 %. Для исследуемых композитных образцов наблюдалась разнообразная форма фронта трещины как исходной при расклинивании, так и по мере ее дальнейшего роста. При этом соответствующая величина вязкости G_{IIc} на каждом из этапов существенно не изменялась; по-видимому, параметр G_{IIc} не зависит от из-

Положение эффективного фронта трещин для образцов углепластика при расклинивании и прорастивании (значения для вязкости разрушения получены по результатам акустической микроскопии)

Position of the effective front of the crack for CFRP samples during wedging and sprouting (values for fracture toughness were obtained using the results on acoustic microscopy)

№ образца	Этап 1			Этап 2		
	Положение эффективного фронта a , мм		Вязкость разрушения G_{IIc}/G_{IIc}	Положение эффективного фронта a , мм		Вязкость разрушения G_{IIc}/G_{IIc}
	УЗК	АМ		УЗК	АМ	
1	28	29,0	1,06	69	69,9	1,09
2	36	34,3	0,94	60	62,2	1,03
3	36	34,2	1,18	64	66,7	0,90
4	35	32,7	0,94	60	62,2	1,09
5	37	34,2	1,00	62	65,1	0,96
6	36	34,2	1,03	62	65,7	1,14
7	42	39,4	0,78	69	71,5	0,88
8	35	33,5	1,07	69	71,1	0,89
9	34	32,7	1,00	60	63,6	1,00
Среднее значение	35,4	33,8	1	63,9	66,4	1
Коэффициент вариации, %	10	8	11	6	5	10

ломанности фронта трещины. Опыты показали, что для более точного нахождения положения эффективного фронта трещины при определении G_{IIc} увеличение числа точек выше рекомендованных стандартами нецелесообразно. Методами акустической микроскопии выявлены особенности распространения фронта трещины при ее росте в условиях сдвига. Высокое разрешение метода позволяет наблюдать динамику изменения формы фронта трещины и исследовать механизмы распространения трещин в композиционном материале.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с соглашением № RFMEFI62518X0044. Авторы выражают глубокую благодарность Индустриальному партнеру работы — ПАО «Иркут».

ЛИТЕРАТУРА

1. Pettit D. E., Lauraitis K. N., Cox J. M. Advanced residual strength degradation rate modeling for advanced composite structures / AFWAL-TR-79-3095. Vol. I. Task I: preliminary screening, 1979.
2. Loss of Rudder in Flight Air Transat Airbus A310-308 C-GPAT, Miami, Florida, 90 nm S, 6 March 2005, Transportation Safety Board of Canada / Report Number A05F0047, 2005.
3. Schoen J., Nyman T., Blom A., Ansell H. A numerical and experimental investigation of delamination behavior in the DCB specimen / Composite Science and Technology. 2000. Vol. 60. N 2. P. 173 – 184.
4. Perez Carlos L., Davidson Barry D. Evaluation of Precracking Methods for the End-Notched Flexure Test / AIAA Journal. 2007. Vol. 45. N 11. P. 2603 – 2611.
5. Frossard G., Cugnoni J., Gmür T., Botsis J. Ply thickness dependence of the intralaminar fracture in thin-ply carbon-epoxy laminates / Composites Part A. 2018. N 109. P. 95 – 104.
6. Jones R., Kinloch A. J., Hu W. Cyclic-fatigue crack growth in composite and adhesively bonded structures: The FAA slow crack growth approach to certification and the problem of similitude / International Journal of Fatigue. 2016. Vol. 88. N 10. P. 8.
7. Яковлев Н. О., Гуляев А. И., Лашов О. А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) / Труды ВИАМ. 2016. № 4(40). С. 106 – 114.
8. Крылов В. Д., Яковлев Н. О., Курганова Ю. А., Лашов О. А. Межслоевая трещиностойкость конструкционных полимерных композиционных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2016. № 1(40). С. 79 – 85.
9. Яковлев Н. О., Гуляев А. И., Крылов В. Д., Шуртков С. В. Микроструктура и свойства конструкционных композиционных материалов при испытании на статическую межслоевую трещиностойкость / Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. № 1(19). С. 65 – 74.
10. Funaria M. F., Grecoa F., Lonettia P., Lucianob R., Penna R. An interface approach based on moving mesh and cohesive modeling in Z-pinned composite laminates / Composites Part B. 2018. N 135. P. 207 – 217.
11. Krueger R. Computational fracture mechanics for composites. State of the art and challenges. Presented at the NAFEMS Nordic Seminar: Prediction and Modelling of Failure Using FEA. — Copenhagen/Roskilde, Denmark, 2006.
12. Pascoe J. A., Alderliesten R. C., Benedictus R. Methods for the prediction of fatigue delamination growth in composites

- and adhesive bonds — A critical review / Engineering Fracture Mechanics. 2013. Vol. 112 – 113. P. 72 – 96.
13. Xie J., Waas A. M., Rassaian M. Estimating the process zone length of fracture tests used in characterizing composites / International Journal of Solids and Structures. 2016. N 100 – 101. P. 111 – 126.
 14. Clay S. How ready are progressive damage analysis tool? / Composites World. July 2017. Vol. 3. N 7. P. 8 – 10.
 15. ASTM D7905/D7905M-14. Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
 16. ГОСТ 33685–2015. Метод определения удельной работы расслоения в условиях сдвига G_{IIc} . Композиты полимерные. — М.: Стандартинформ, 2016.
 17. Закутайлов К. В., Левин В. М., Петронюк Ю. С. Ультразвуковые методы высокого разрешения: визуализация микроструктуры и диагностика упругих свойств современных материалов (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 8. С. 28 – 34.
 18. Petronyuk Y., Morokov E., Levin V., Ryzhova T., Chernov A., Sherbakov V., Shanygin A. Study of failure mechanisms of CFRP under mechanical load by impulse acoustic microscopy / Polymer Engineering Science. 2017. N 57. P. 703 – 708.
 19. Morokov E. S., Levin V. M. Spatial Resolution of Acoustic Microscopy in the Visualization of Interfaces inside a Solid / Acoustical Physics. 2019. N. 65. P. 165 – 170.

REFERENCES

1. Pettit D. E., Lauraitis K. N., Cox J. M. Advanced residual strength degradation rate modeling for advanced composite structures / AFWAL-TR-79-3095. Vol. I. Task I: preliminary screening, 1979.
2. Loss of Rudder in Flight Air Transat Airbus A310-308 C-GPAT, Miami, Florida, 90 nm S, 6 March 2005, Transportation Safety Board of Canada / Report Number A05F0047, 2005.
3. Schoen J., Nyman T., Blom A., Ansell H. A numerical and experimental investigation of delamination behavior in the DCB specimen / Composite Science and Technology. 2000. Vol. 60. N 2. P. 173 – 184.
4. Perez Carlos L., Davidson Barry D. Evaluation of Precracking Methods for the End-Notched Flexure Test / AIAA Journal. 2007. Vol. 45. N 11. P. 2603 – 2611.
5. Frossard G., Cugnoni J., Gmür T., Botsis J. Ply thickness dependence of the intralaminar fracture in thin-ply carbon-epoxy laminates / Composites Part A. 2018. N 109. P. 95 – 104.
6. Jones R., Kinloch A. J., Hu W. Cyclic-fatigue crack growth in composite and adhesively bonded structures: The FAA slow crack growth approach to certification and the problem of similitude / International Journal of Fatigue. 2016. Vol. 88. N 10. P. 8.
7. Yakovlev N. O., Gulyaev A. N., Lashov O. A. Crack resistance of layered polymer composite materials (overview) / Trudy VIAM. 2016. N 40. P. 106 – 114 [in Russian].
8. Krylov V. D., Yakovlev N. O., Kurganova Yu. A., Lashov O. A. Interlaminar fracture toughness of structural polymeric composite materials / Aviat. Mater. Tekhnol. 2016. N 1(40). P. 79 – 85 [in Russian].
9. Yakovlev N. O., Gulyaev A. N., Krylov V. D., Shurtakov S. V. Microstructure and properties of structural composite materials tested for static interlayer crack resistance / Nov. Materialoved. Nauka Tekhn. 2016. N 19. P. 65 – 74 [in Russian].
10. Funaria M. F., Grecoa F., Lonettia P., Lucianob R., Penna R. An interface approach based on moving mesh and cohesive modeling in Z-pinned composite laminates / Composites Part B. 2018. N 135. P. 207 – 217.
11. Krueger R. Computational fracture mechanics for composites. State of the art and challenges. Presented at the NAFEMS Nordic Seminar: Prediction and Modelling of Failure Using FEA. — Copenhagen/Roskilde, Denmark, 2006.

12. **Pascoe J. A., Alderliesten R. C., Benedictus R.** Methods for the prediction of fatigue delamination growth in composites and adhesive bonds — A critical review / *Engineering Fracture Mechanics*. 2013. Vol. 112 – 113. P. 72 – 96.
13. **Xie J., Waas A. M., Rassaianc M.** Estimating the process zone length of fracture tests used in characterizing composites / *International Journal of Solids and Structures*. 2016. N 100 – 101. P. 111 – 126.
14. **Clay S.** How ready are progressive damage analysis tool? / *Composites World*. July 2017. Vol. 3. N 7. P. 8 – 10.
15. ASTM D7905/D7905M-14. Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
16. State Standard GOST 33685–2015. Method for determining the specific work of delamination under shear conditions G_{IIc} . Polymer composites. — Moscow: Standartinform, 2016 [in Russian].
17. **Zakutailov K. V., Levin V. M., Petronyuk Yu. S.** High-resolution ultrasonic ultrasound methods: Microstructure visualization and diagnostics of elastic properties of modern materials (Review) / *Inorganic Materials*. 2010. Vol. 46. N 15. P. 1655.
18. **Petronyuk Y., Morokov E., Levin V., Ryzhova T., Chernov A., Sherbakov V., Shanygin A.** Study of failure mechanisms of CFRP under mechanical load by impulse acoustic microscopy / *Polymer Engineering Science*. 2017. N 57. P. 703 – 708.
19. **Morokov E. S., Levin V. M.** Spatial Resolution of Acoustic Microscopy in the Visualization of Interfaces inside a Solid / *Acoustical Physics*. 2019. N. 65. P. 165 – 170.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-66-71>

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ МАТЕРИАЛОВ НА ТРЕНИЕ И ИЗНОС

© Виктор Ефимович Редькин¹, Юрий Сергеевич Ткаченко¹,
Павел Олегович Суходаев^{1*}, Алексей Иванович Лямкин^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79; *e-mail: entro34@gmail.com

² Отдел молекулярной электроники Федерального исследовательского Центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Россия, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50.

*Статья поступила 10 декабря 2019 г. Поступила после доработки 20 февраля 2020 г.
Принята к публикации 28 апреля 2020 г.*

Разработано устройство (машина трения) для испытания материалов на трение и изнашивание, отличающееся компактностью и простотой конструкции. Устройство предназначено для определения износоустойчивости и коэффициента трения конструкционных, фрикционных и антифрикционных материалов, а также трибологических характеристик смазочных материалов. Система измерения машины трения включает в себя пружинный винтовой и плоский спиральный упругие элементы, совмещенные в одном узле, и предназначенные для измерения нормальной силы и момента силы трения соответственно. В качестве внешнего привода устройства могут быть использованы металлорежущие станки. Машина трения опробована при измерении интенсивности износа и величины коэффициента трения образцов чугуна марки СЧ20, латуни марки Л63, технического алюминия марки А7, а также модифицированного алюминия А7 с повышенными механическими характеристиками. Испытания материалов проводили в паре с контрольным образцом из закаленной стали 95Х18 по схеме шар-кольцо в режиме сухого трения и в режиме граничной смазки с использованием индустриального масла И-20А при нормальной нагрузке 50 Н и линейной скорости в зоне контакта 0,5 м/с. Величину износа образцов оценивали по учету потерь массы. Результаты измерений характеризовались достаточной точностью и воспроизводимостью. Установлен интенсивный износ латуни при заданной испытательной нагрузке. Испытания алюминиевых образцов, модифицированных ультрадисперсным алмазграфитовым порошком УДП-АГ, получаемым из взрывчатых веществ, показали улучшение трибологических характеристик на 10 – 18 %.

Ключевые слова: износ; трение; смазка; коэффициент трения; машина трения; испытание; модифицирование.

FRICITION AND WEAR TESTER

© Viktor E. Red'kin¹, Yurii S. Tkachenko¹, Pavel O. Sukhodaev^{1*},
Aleksei I. Lyamkin^{1,2}

¹ Siberian Federal University, 79, Svobodnyi prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia; *e-mail: entro34@gmail.com

² Department of Molecular Electronics, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences", 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia.

Received December 10, 2019. Revised February 20, 2020. Accepted April 28, 2020.

A compact and simple in design device (friction machine) for testing materials for friction and wear is developed. The device is intended for determination of the wear resistance and friction coefficient of structural, frictional and antifriction materials, as well as the tribological characteristics of lubricants. The measurement system of the device includes spring helical and flat spiral elastic elements, combined in one node and designed to measure the normal force and friction torque, respectively. Metal-cutting machines can be used as an external drive of the device. The friction machine was tested when measuring the wear rate and the value of the friction coefficient of the samples of cast iron SCh20, brass L63, technical aluminum A7, as well as modified aluminum A7 with improved mechanical characteristics. The materials were tested in tandem with a counter-sample made of hardened steel 95Kh18 according to the ball-ring scheme in dry friction mode and in boundary lubrication mode using I-20A industrial oil at a normal load of 50 N and a linear velocity in the contact zone of 0.5 m/sec. The wear degree was estimated by the weight loss. The obtained results are characterized by the sufficient accuracy and reproducibility. A severe wear of brass is observed at a given testing load. Tests of the aluminum samples modified with ultrafine diamond-graphite powder UDP-AG obtained from explosives showed an increase in the tribological characteristics by 10 – 18%.

Keywords: wear; friction; lubricant; friction coefficient; tribometer; testing; nanomaterials; modification.

Введение

Трение — один из главных факторов, приводящих к износу оборудования и дополнительным энергозатратам. По оценкам, 23 % потребляемой энергии в мире приходится на трение, из них 20 % — на преодоление трения и 3 % — на замену оборудования, отказавшего из-за трения и других связанных с ним причин [1]. Совокупность затрат на преодоление трения и износа, замену износившихся деталей, а также снижение эффективности работы машин может составлять до 9 % ВВП развитых стран³. Меры по преодолению трения и износа, применяемые в настоящее время, позволяют сократить эти затраты на 1,0 – 1,4 % [2].

При создании узлов трения с высоким ресурсом работы, надежность которых ограничивает срок службы механизмов, имеющих подвижные сопряжения, ключевое значение имеют испытания на трение и износ, определяющие выбор материалов, износостойких покрытий, контроль качества и оптимизацию технологии изготовления пар трения.

Для проведения испытаний на трение и изнашивание используют, как правило, специальные машины трения — трибометры, с помощью которых в лабораторных условиях регистрируют данные об антифрикционных, противоиносных и антизадирных свойствах испытываемых материалов, а также моделируют условия работы реальных пар трения. Количество публикуемых статей и патентов показывает, что интенсивность разработок в области создания трибометров в последние десятилетия сохраняется высокой во всем мире. Это связано с непрерывным появлением конструкционных, фрикционных, антифрикционных и смазочных материалов, обладающих новыми свойствами, которые позволяют ужесточать условия работы узлов трения (повышать нагрузки и температуры, работать в агрессивных средах), и демонстрирующих нелинейные зависимости трибологических характеристик от параметров эксплуатации.

Актуальность создания новых трибометров связана также с необходимостью воспроизводить условия трения на современных высокотехнологичных объектах, таких как международный экспериментальный термоядерный реактор ITER [3], реакторы размножители [4], а также в условиях космоса [5] и сверхнизких температур [6].

Кроме того, постоянная миниатюризация движущихся частей трибосопряжений, встречающихся в том числе в микро- и нанoeлектромеханических системах (МЭМС и НЭМС), где за счет

малых размеров снижается инерция и увеличивается удельная поверхность деталей, приводит к существенному увеличению износа, что значительно повышает требования к используемым материалам и трибометрам [7].

При создании машин трения на первое место выходят такие их свойства, как простота конструкции, экономичность и универсальность, позволяющие испытывать широкий круг материалов, смазок и покрытий при различных формах, массе и относительных расположениях образцов.

В данной работе предлагается машина трения для триботехнических испытаний конструкционных, фрикционных, антифрикционных смазочных материалов и покрытий на трение и износ в различных режимах и условиях. Простота конструкции устройства и возможность приспособить его для испытаний практически под любой сверлильный, радиально-сверлильный или фрезерный станок позволяют получать широкий спектр необходимых трибомеханических характеристик материалов с максимальной оперативностью и малой трудоемкостью.

Описание установки

Устройство для измерения трения и износа сконструировано на основе запатентованной машины трения⁴. В оригинальную конструкцию были внесены изменения системы измерения силы трения за счет использования плоской спиральной пружины и способа фиксации образцов, позволяющего проводить измерения образцов различной геометрии. Схема установки приведена на рис. 1.

Машина трения включает основание 1 с установленной на нем стойкой 2, платформу 3, на которой расположен образец 4, вал (шпиндель станка) с приводом вращения и осевого его перемещения (на чертеже не показаны) с размещенным в нем держателем 5 и закрепленным контробразцом 6. Платформа 3 снабжена направляющим хвостовиком 7, на конце которого выполнен продольный паз 8, установленным в верхнем 9 и нижнем 10 подшипниках с возможностью его вертикального скользящего перемещения по внутренним кольцам подшипников. На верхнем подшипнике 9 расположено опорное поворотное кольцо 11. Между платформой 3 и опорным поворотным кольцом 11 размещен узел нагружения образцов, выполненный в виде пружины 12. Измерение силы трения между испытываемыми образцами осуществляется с помощью плоского

³ Jost P. Tribology — from Basics to Productivity and Employment / Opening speech at 5th World Tribology Congress (WTC-2013). — Torino, September 8 – 13, 2013.

⁴ Пат. 111660 РФ, G01 N3/56. Машина трения / Ткаченко Ю. С., Редькин В. Е., Щелканов С. И., Мишин А. А.; заявитель и патентообладатель Сибирский федеральный университет. — № 20112881/28; заявл. 12.07.2011; опубл. 20.12.2011. Бюл. № 35.

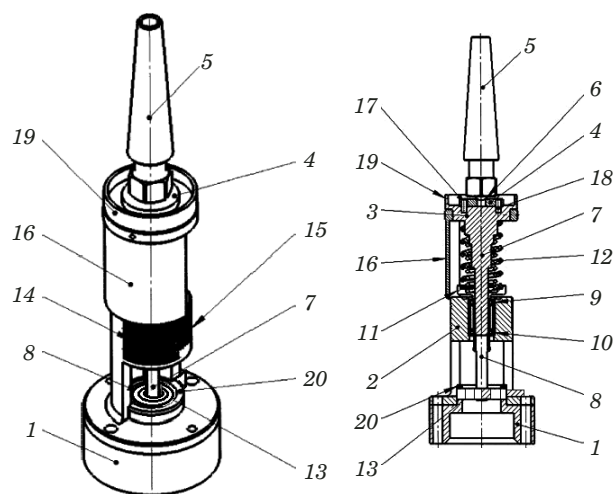


Рис. 1. Схема установки

Fig. 1. Scheme of the device

спирального упругого элемента 13, установленного в пазах основания 1 и хвостовика 7. Система измерения силы нагружения выполнена в виде линейной шкалы 14, размещенной на стойке 2, а система измерения силы трения — в виде угловой шкалы 15, находящейся на стойке 2. Показания по линейной 14 и угловой 15 шкалам отсчитывают по двухстороннему стрелочному индикатору 16. Платформа 3, в свою очередь, снабжена штифтами 17 и 18 для установки образца 4 и буртиком 19, образующим масляную ванну. Упругий элемент 13, установленный в поперечном пазу основания 1 и пазу хвостовика 7, фиксируется стопорным кольцом 20.

Машина трения работает следующим образом. В гнезде платформы 3 устанавливают образец (контроль) 4 на штифты 17 и 18 либо блокируют его между штифтами, а в держателе 5 закрепляют контроль (образец) 6; при необходимости исследуют сухое трение, в противном случае ванну заполняют маслом. Посредством вертикального перемещения вала вместе с держателем 5 доводят образец 6 до контактного соприкосновения с контролем 4. Дальнейшим вертикальным перемещением держателя 5 деформируют пружину 12 узла нагружения до требуемой нагрузки, отсчитываемой по линейной шкале 14 и двухстороннему стрелочному индикатору 16. Установив необходимую нагрузку, вал вместе с держателем 5 жестко фиксируют. При деформации пружины 12 платформа 3 с направляющим хвостовиком 7 перемещается вниз, при этом продольный паз 8 хвостовика скользит по упругому элементу 13, находясь в постоянном зацеплении. Затем включают привод вращения вала вместе с держателем 5 и образцом 6. Возникающая сила трения между исследуемыми образцами заставляет платформу 3 поворачиваться во-

круг своей оси и деформировать упругий элемент 13. При этом величина деформации фиксируется по угловой шкале 15 двухсторонним стрелочным индикатором 16. По показаниям, снятым с линейной и угловой шкал, определяют характеристики исследуемых образцов либо смазочных материалов.

Плоская спиральная пружина обеспечивает линейную зависимость угла поворота платформы от момента сил трения, что упрощает измерения и градуировку угловой шкалы.

Разработанная машина трения отличается следующими преимуществами перед аналогичными образцами:

- 1) широким спектром испытаний на трение и изнашивание при различных геометрических схемах расположения образцов и контрольных образцов;
- 2) простотой исполнения и возможностью использования привода металлорежущих станков, имеющих чрезвычайно жесткие конструкции станин, что обеспечивает высокую надежность и позволяет существенно снизить стоимость машины трения;
- 3) использованием малогабаритных образцов и контрольных образцов, что снижает затраты материалов на испытания; в ряде случаев в качестве исследуемых образцов могут выступать готовые детали;
- 4) высокой воспроизводимостью получаемых результатов триботехнических испытаний, а также их адекватностью данным опытно-промышленных испытаний.

Эксперимент

В качестве тестовых материалов для апробации машины трения выбраны образцы латуни марки Л63, чугуна СЧ20, технического алюминия А7 и разработанного в СФУ композиционного материала (КМ) на основе технического алюминия А7, модифицированного углеродным наноматериалом — ультрадисперсным алмазографитовым порошком УДП-АГ. КМ обладает повышенной твердостью и меньшим размером зерна по сравнению с базовым сплавом [8, 9].

Порошок УДП-АГ представляет собой углеродную смесь с размером частиц 10 – 40 нм, получаемую детонационным методом из взрывчатых веществ с избыточным содержанием углерода. В этой смеси доля графита составляет 40 – 60 % продукта взрыва, другая часть находится в виде высокодисперсной алмазоподобной фазы. Материал может применяться для модифицирования металлов, сплавов, полимеров, жидких и твердых смазок [10 – 13].

Контрольный образец был изготовлен из закаленной стали 95Х18 высокой твердости и износостойкости, работающей при температуре до 500 °С.



Рис. 2. Схема испытания

Fig. 2. Testing scheme

Испытания проводили в режиме сухого трения и в режиме смазки, в качестве которой использовали индустриальное масло И-20А.

Для проведения испытаний выбрана схема (рис. 2), в которой вращающийся шар контактирует с узким сферическим поясом на внутренней поверхности образца с круглым отверстием (ГОСТ 23.221–84). Данная схема подходит для испытания на износ в присутствии смазки, а также при сухом трении и позволяет зафиксировать изменения масс в конце испытания, которые затем можно сравнить между собой для обоих режимов.

Образец для испытания имел форму прямоугольных параллелепипедов, в центре которого просверливали отверстие диаметром 10 мм, куда затем вдавливали шарик 12 мм при нагрузке 5 кН для создания начальной рабочей поверхности. Образцы закрепляли с помощью штифтов. Контроль образца — деталь в виде цилиндрического вала диаметром 6 мм, имеющего на конце шарик диаметром 12 мм, — закрепляли в патроне сверлильного станка. Образец и контрольный образец перед началом испытания показаны на рис. 3.

Значения коэффициента трения отсчитывали по угловой шкале на приборе, которая была градуирована для указанной схемы испытания с помощью формулы

$$f = \frac{M \cos \varphi}{dP_0}, \quad (1)$$

где M — момент трения, Н/м; P_0 — осевая нагрузка, Н; φ — угол наклона между осью вращения и направлением приложения нормальной силы к поверхности трения; d — расстояние между диаметрально противоположными точками на середине фаски отверстия в образце.



Рис. 3. Образец перед испытанием

Fig. 3. Sample before testing

Давление в зоне контакта при линейном законе изнашивания распределяется согласно соотношению [14]

$$p = \frac{\gamma \omega \operatorname{tg} \varphi}{\omega KR}, \quad (2)$$

где γ — удельный износ; ω — угловая скорость вращения шара; R — радиус шара; K — коэффициент пропорциональности, зависящий от материалов пары трения. При небольшой ширине сферического пояса в зоне контакта давление можно приблизительно считать равномерным.

Условия износа в выбранной схеме испытания близки к условиям работы сферических упорных подшипников скольжения (подпятников). Упоры для них в наиболее ответственных трибосопряжениях, находящихся под большой нагрузкой и работающих при высоких скоростях, часто изготавливают из высокопрочной корундовой керамики. Для моделирования работы таких сопряжений используют специальные трибометры [15, 16].

Испытания на износ проводили при осевой нагрузке 50 Н. Линейная скорость шарового контрольного образца в зоне контакта составляла 0,5 м/с, время испытаний каждого образца — 45 мин. Величину износа измеряли путем взвешивания образцов после испытаний, по потере массы.

Результаты

В таблице приведены средние за время испытания значения коэффициента трения, которые измеряли во время приработки трущихся материалов и далее в установившемся режиме. Ре-

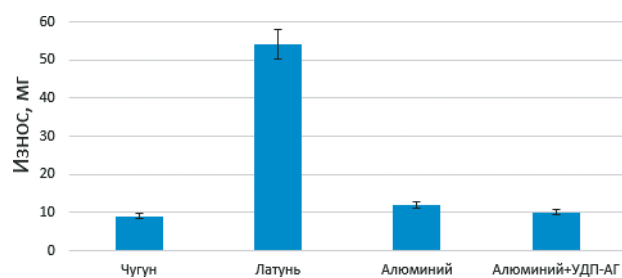


Рис. 4. Величина износа образцов

Fig. 4. Values of the sample wear

зультаты определения износа образцов при сухом трении представлены на рис. 4.

Обсуждение

При выбранных параметрах нагрузки и скорости максимальный износ среди испытанных материалов зафиксирован у латуни при минимальном коэффициенте трения. Латунь считается хорошим антифрикционным материалом, с низким коэффициентом трения. Однако при нагрузках более 5 кг ее износ приобретает интенсивный характер, что характеризуется повышенной потерей массы по сравнению с другими металлами, например, алюминием⁵.

Модифицированный УДП-АГ алюминий А7 имеет меньший износ и коэффициент трения, чем базовый сплав, что связано с повышенной твердостью данного материала [8] и смазывающим действием графита, содержащегося в УДП-АГ.

Заключение

Разработано устройство (машина трения), позволяющее проводить испытания конструкционных, фрикционных, антифрикционных и смазочных материалов на трение и изнашивание, отличающееся компактностью, простотой узла нагружения и системы измерения силы трения. В качестве привода для устройства могут использоваться сверлильные, радиально-сверлильные, фрезерные и другие станки. Предложенная машина трения позволяет получить все необходимые показатели качества трущихся материалов и масел с достаточной точностью и при меньшей трудоемкости испытаний по сравнению с аналогичными устройствами.

С помощью данной машины проведены измерения износа и коэффициента трения чугуна, латуни, технического и модифицированного

Измеренные коэффициенты трения

Measured values of the friction coefficients

Образец/смазка	Коэффициент трения — приработка/эксплуатационный режим	
	Сухое трение	Трение при смазке (И-20А)
Чугун	0,50/0,39	0,25/0,19
Латунь	0,42/0,35	0,25/0,17
Алюминий	0,60/0,55	0,26/0,21
Алюминий + УДП-АГ	0,60/0,52	0,24/0,21

алюминия в паре с закаленной сталью. Продемонстрирована эффективность наноматериала УДП-АГ как добавки в алюминиевые сплавы.

Система измерения трения и износа, положенная в основу разработанной машины трения, может быть также выполнена с применением электронных датчиков нормальной и угловой нагрузки, что позволит уменьшить размеры устройства и осуществлять цифровую обработку данных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Holmberg K., Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions / Friction. 2017. Vol. 5. N 3. P. 263 – 284. DOI: 10.1007/s40544-017-0183-5.
2. Tzanakis I., Hadfield M., Thomas B., et al. Future perspectives on sustainable tribology / Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. Vol. 16. N 6. P. 4126 – 4140. DOI: 10.1016/j.rser.2012.02.064.
3. Chen Z., Hillairet J., Turq V., et al. Multifunctional tribometer development and performance study of CuCrZr-316L material pair for ITER application / Tribology International. 2017. Vol. 116. P. 208 – 216. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.07.024.
4. Kumar H., Vijayaraghavan S., Albert S. K., et al. Design and development of high-temperature tribometer for material testing in liquid sodium environment / International Journal of Nuclear Energy Science and Technology. 2016. Vol. 10. N 3. P. 276 – 285. DOI: 10.1504/IJNEST.2016.078962.
5. Prozhega M. V., Albagachiev A. Y., Smirnov N. I., Smirnov N. N. Lubricating Materials for Mechanisms Operating in Space / Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39. N 4. P. 335 – 340. DOI: 10.3103/S106836661804013X.
6. Padmini B. V., Sampathkumaran P., Seetharamu S., et al. Investigation on the wear behaviour of Aluminium alloys at cryogenic temperature and subjected to cryo-treatment / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — IOP Publishing. 2019. Vol. 502. N 1. P. 012191. DOI: 10.1088/1757-899X/502/1/012191.
7. Williams J. A. Friction and wear of rotating pivots in MEMS and other small scale devices / Wear. 2001. Vol. 251. N 1 – 12. P. 965 – 972. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00720-7.
8. Суходаев П. О., Редькин В. Е., Богданова Т. А. Кузнецов В. А. Влияние наночастиц на структуру и механические свойства алюминиевых сплавов / Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 10. № 3. С. 317 – 326.
9. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Ультратонкие алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 5. С. 100 – 104.
10. Mochalin V. N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds / Nature nanotechnology. 2012. Vol. 7. N 1. P. 11 – 23. DOI: 10.1038/nnano.2011.209.

⁵ Rana R. Batra M., Sharma V. K., Sahni A. Wear Analysis of Brass, Aluminium and Mild Steel by using Pin-on-disc Method / 3rd International Conference on Manufacturing Excellence — MANFEX 2016. — Noida, 2016. P. 17 – 20.

11. Люты М., Костюкович Г. А., Скасевич А. А. и др. Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами / Трение и износ. 2002. Т. 25. № 4. С. 411 – 424.
12. Терентьев В. Ф., Еркаев Н. В., Докшанин С. Г. Трибо-надежность подшипниковых узлов в присутствии модифицированных смазочных композиций. — Новосибирск: Наука, 2003. — 142 с.
13. Докшанин С. Г. Использование ультрадисперсного порошка алмазографита в качестве наполнителя к пластичным смазочным материалам / Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. № 4(3). С. 1043 – 1045.
14. Хебда М., Чичинадзе А. В. Справочник по триботехнике: в 3-х т. Т. 1. Теоретические основы. — М.: Машиностроение, 2000. — 397 с.
15. Dai X., Zhang K., Tang C. Friction and wear of pivot jewel bearing in oil-bath lubrication for high rotational speed application / Wear. 2013. Vol. 302. N 1 – 2. P. 1506 – 1513. DOI: 10.1016/j.wear.2013.01.032.
16. Qiu M., Chen L., Yan J. Bearing Tribology: Principles and Applications. Springer, 2016. — 333 p.
- Space / Journal of Friction and Wear. 2018. Vol. 39. N 4. P. 335 – 340. DOI: 10.3103/S106836661804013X.
6. Padmini B. V., Sampathkumaran P., Seetharamu S., et al. Investigation on the wear behaviour of Aluminium alloys at cryogenic temperature and subjected to cryo-treatment / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — IOP Publishing. 2019. Vol. 502. N 1. P. 012191. DOI: 10.1088/1757-899X/502/1/012191.
7. Williams J. A. Friction and wear of rotating pivots in MEMS and other small scale devices / Wear. 2001. Vol. 251. N 1 – 12. P. 965 – 972. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00720-7.
8. Sukhodaev P. O., Redkin V. E., Bogdanova T. A. Kuznetsov V. A. Influence of nanoparticles on the structure and mechanical properties of aluminium alloys / Zh. Sib. Fed. Univ. Ser. Tekhn. Tekhnol. 2017. Vol. 10. N 3. P. 317 – 326 [in Russian].
9. Staver A. M., Gubareva N. V., Lyamkin A. I., Petrov E. A. Ultrafine diamond powders made by the use of explosion energy / Fiz. Goren. Vzryva. 1984. Vol. 20. N 5. P. 567 – 570. DOI: 10.1007/BF00782253 [in Russian].
10. Mochalin V. N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds / Nature nanotechnology. 2012. Vol. 7. N 1. P. 11 – 23. DOI: 10.1038/nnano.2011.209.
11. Luty M., Kostyukovich G. A., Skaskevich A. A., et al. Methods of creating lubricating materials with nanomodifiers / Trenie Iznos. 2002. Vol. 25. N 4. P. 411 – 424 [in Russian].
12. Terent'ev V. F., Erkaev N. V., Dokshanin S. G. Tribo-durability of bearing units in a presence of modified lubricant compositions. — Novosibirsk: Nauka, 2003. — 142 p. [in Russian].
13. Dokshanin S. G. Application of ultradisperse powder mixture of diamond and graphite as the filling agent for lubricating greases / Izv. Samar. NTs RAN. 2011. Vol. 13. N 4(3). P. 1043 – 1045 [in Russian].
14. Khebda M., Chichinadze A. V. Reference book on tribotechnics: In 3 vol. Vol. 1. Theoretical basis. — Moscow: Mashinostroenie, 2000. — 397 p. [in Russian].
15. Dai X., Zhang K., Tang C. Friction and wear of pivot jewel bearing in oil-bath lubrication for high rotational speed application / Wear. 2013. Vol. 302. N 1 – 2. P. 1506 – 1513. DOI: 10.1016/j.wear.2013.01.032.
16. Qiu M., Chen L., Yan J. Bearing Tribology: Principles and Applications. Springer, 2016. — 333 p.

REFERENCES

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-72-79>

ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА: ПРАКТИЧЕСКИЙ ПРИМЕР

© Мария Юрьевна Медведевских¹, Мария Павловна Крашенинина¹,
Анна Сергеевна Сергеева¹, Василиса Борисовна Барановская^{2*}

¹ Уральский научно-исследовательский институт метрологии — филиал Всероссийского научно-исследовательского института метрологии им. Д. И. Менделеева, Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4; e-mail: lab241@uniim.ru

² Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31; *e-mail: baranovskaya@list.ru

*Статья поступила 3 июня 2020 г. Поступила после доработки 3 июня 2020 г.
Принята к публикации 24 июня 2020 г.*

Работа является продолжением статьи «Валидация методик химического анализа: международные требования» (Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 25 – 31). В статье рассмотрены процедура и результаты валидации методики определения остаточного содержания энрофлоксацина в продуктах питания методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Представлены программа экспериментальных исследований и расчетные формулы, необходимые для оценки метрологических характеристик методики. Проведена оценка предела обнаружения, предела определения, предела принятия решения, способности обнаружения энрофлоксацина в пробах продуктов в соответствии с областью применения ГОСТ 32797–2014 «Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания хинолонов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором». Продемонстрирована линейность градуировочной характеристики в диапазоне измерений с применением метода регрессионного анализа. Подтверждены значения показателей точности и диапазон измерений, установленные в ГОСТ 32797–2014, при реализации методики в испытательной лаборатории.

Ключевые слова: методика химического анализа; аттестация; валидация; метрологические характеристики; правильность; прецизионность; точность; обеспечение качества химического анализа.

VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS: CASE STUDY

© Mariya Yu. Medvedevskikh¹, Mariya P. Krasheninina¹,
Anna S. Sergeeva¹, Vasilisa B. Baranovskaya^{2*}

¹ Ural Scientific Research Institute for Metrology — Affiliated branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, 4 Krasnoarmeiskaya ul., Yekaterinburg, 620075, Russia; e-mail: lab241@uniim.ru

² N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; *e-mail: baranovskaya@list.ru

Received June 3, 2020. Revised June 3, 2020. Accepted June 24, 2020.

The study continues the research previously published in the article “Validation of analytical methods: the international requirements” (Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. No. 12, pp. 25 – 31). We consider the procedure and the results of validation of the measurement procedure for determination of the residual content of enrofloxacin in food using high performance liquid chromatography with mass spectrometric detection. The program of experimental studies and calculation formulas necessary to assess the metrological characteristics of the method are presented. Validation included assessment of the detection limit, quantitation limit, decision limit, capability of enrofloxacin detection in food samples in accordance with GOST 32797–2014 “Food products, food raw materials. Method for the determination of the residual content of quinolones using high performance liquid chromatography with a mass spectrometric detector.”

The linearity of the calibration characteristic within the measurement range is demonstrated using the regression analysis procedure. The values of the accuracy indicators and the measurement range specified in GOST 32797–2014 were confirmed when the method was implemented in a testing laboratory.

Keywords: method of chemical analysis; certification; validation; metrological characteristics; correctness; precision; accuracy; quality assurance of chemical analysis.

Важным элементом обеспечения качества химического анализа является валидация методик, т.е. «подтверждение на основе представления объективных свидетельств того, что методика анализа вещества (материала) объекта аналитического контроля может быть применена для конкретного объекта или группы объектов» [1]. Подробно процесс валидации приведен в Руководстве Еврахим «Валидация аналитических методик» (2-е издание) [2]. Обобщению схожих черт и индивидуальных особенностей процессов аттестации, валидации и верификации методик химического анализа, международным требованиям, предъявляемым к процедуре валидации, а также оцениваемым характеристикам методик посвящена статья [3]. Однако, учитывая специфику каждого конкретного случая, особый интерес для химиков-аналитиков и метрологов представляют практические примеры.

В продолжение темы работы [3] мы выбрали в качестве практического примера описание процедуры и результатов валидации методики определения остаточного содержания энрофлоксацина в продуктах питания с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ/МС), регламентированной межгосударственным стандартом ГОСТ 32797 [4]. Минимальный набор характеристик методики для оценивания представлен в ГОСТ 13804 [5], методы оценивания характеристик методики и трактовка получаемых результатов приведены в руководстве [6]. Подтверждаемая область применения — молоко и молочные продукты; яйца и яичный порошок; мясо и мясные продукты; мясо и продукты из птицы.

Цель валидации данной методики — подтверждение пригодности аналитической системы (к которой можно отнести совокупность конкретных приборов, реактивов, стандартных и анализируемых образцов) к применению методики при оценке соответствия объектов требованиям технического регулирования [7, 8].

Критерии валидации в диапазоне измерений от 1,0 до 2000 мкг/кг следующие:

1) установление фактических значений предела обнаружения (LOD^3) и предела определения

(LOQ^3) энрофлоксацина методом ВЭЖХ/МС в пищевых продуктах и продовольственном сырье;

2) установление предела принятия решения³, способности обнаружения;

3) подтверждение линейности градуировочной характеристики³ в диапазоне измерений;

4) подтверждение количественных значений показателей точности, установленных в ГОСТ 32797 [4], при реализации методики в испытательной лаборатории;

5) подтверждение диапазона определяемых содержаний энрофлоксацина методом ВЭЖХ/МС в пищевых продуктах и продовольственном сырье, установленного в ГОСТ 32797 [4].

Методы и средства измерений

В ходе валидации все измерения выполнены в соответствии с ГОСТ 32797 [4]. Остаточное содержание энрофлоксацина определяли методом внутреннего стандарта по площадям хроматографических пиков идентифицированных соединений с помощью градуировочной характеристики, полученной при анализе градуировочных растворов известных соединений в аналогичных условиях.

Применяемые средства измерения: хромато-масс-спектрометр Agilent 1260 — Qtrap 3200 с квадрупольным масс-анализатором; весы электронные аналитические SARTORIUS AC-121S (наибольший предел взвешивания — 120 г, наименьший предел — 0,001 г, пределы допускаемой погрешности — $\pm 0,0005$ г в диапазоне измерений от 0,02 до 50 г).

В работе использовали следующие стандартные образцы: реактив энрофлоксацина производства Sigma-Aldrich с массовой долей основного вещества 99,8 %, ГСО 10886–2017 состава энрофлоксацина. Для приготовления внутренних стандартных растворов использовали реактив энрофлоксацин-D5 гидрохлорид WITEGA с массовой долей основного вещества 99,0 %.

Для проведения валидации методики готовили четыре – пять растворов антибиотика различной концентрации (соответствующей диапазону измерений) в каждой из следующих матриц: молоко, мясо, яйцо.

Растворы и матрицы готовили в соответствии с требованиями ТР ТС 034/2013 [7] и ТР ТС 021/2011 [8]. Данные по допустимым значениям приведены в табл. 1.

³ Пояснения к данным терминам приведены в соответствующих разделах далее по тексту.

Процедура валидации методики

Оценка предела обнаружения (LOD^4). Для хроматографических методов анализа, основанных на регистрации сигнала над уровнем шума, необходимы пробы с концентрациями, близкими к пределу обнаружения. При этом важно понимать, что LOD рассчитывают на основании результатов анализа проб, прошедших через всю процедуру измерений. Результаты измерений должны быть рассчитаны по тому же уравнению, что и результаты анализа контрольных проб.

Особенность методики заключается в использовании градуировочной зависимости, специфичной для каждой исследуемой матрицы. Для этого используют пробы продуктов, проанализированные ранее тем же методом. Затем на стадии перерастворения перед введением в хроматограф добавляют растворы, приготовленные на основе стандартных образцов энрофлоксацина и энрофлоксацин-Д5гидрохлорида. Растворы готовили методом последовательного разбавления в целях поиска наименьшего содержания, при котором еще можно определить пики хинолонов над уровнем шума.

Диапазон определяемых содержаний методики составляет от 1,0 до 2000 мкг/кг. Предположим, что начальная точка диапазона — это предел определения, равный 10σ , где σ — средне-

квадратическое отклонение результатов измерений в условиях повторяемости. Тогда предположительное значение предела обнаружения для энрофлоксацина равно 0,3 мкг/кг. Таким образом, необходимо добавить такое количество стандартного образца, чтобы в рабочей пробе содержание энрофлоксацина составляло 0,3 мкг/кг.

Для каждой рабочей пробы с добавкой энрофлоксацина проводили по 10 параллельных определений. LOD рассчитывали по формуле

$$LOD = 3S', \quad (1)$$

где S' — стандартное отклонение (мкг/кг), скорректированное на число результатов параллельных измерений, предусмотренных методикой:

$$S' = S/\sqrt{n}, \quad (2)$$

где S — стандартное отклонение, полученное по десяти результатам параллельных измерений, мкг/кг; n — число параллельных результатов измерений, предусмотренных методикой измерений.

Оценка предела определения (LOQ^5). Использовали данные, полученные при оценке предела обнаружения. LOQ рассчитывали по формуле

$$LOQ = 10S'. \quad (3)$$

Оценка предела принятия решения (CCa). Правило принятия решения, широко применяемое в настоящее время при оценке соответствия, состоит в том, что если результат измерений (испытаний) превышает или находится ниже установленного допустимого (контрольного) предела значений (предположим, на величину расширенной неопределенности), требуется принятие решения о соответствии исследуемого материала установленным критериям. Или, например, результат предполагает соответствие требованиям, только если измеренное значение находится ниже предела, по крайней мере, на величину расширенной неопределенности. Правила принятия решения могут быть и более сложными [9].

При валидации данной методики предел принятия решения рассчитывали по 25 результатам анализа рабочих проб с добавкой стандартного образца энрофлоксацина (обогащенные пробы).

⁴ Предел обнаружения — наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен с приемлемой доверительной вероятностью. Предел обнаружения рассчитывают как утроенное стандартное отклонение среднего значения определения в холостом опыте при достаточно большом числе повторных определений (более 20).

Таблица 1. Допустимые значения остаточного содержания энрофлоксацина и суммарного содержания хинолонов

Table 1. The permissible values of the residual content of quinolones in the total, and separately enrofloxacin in accordance with requirements [7, 8]

Наименование продукции	Максимальный уровень остатка антибиотиков (мкг/кг, не более)
Все виды продуктивных животных, пищевая продукция	Мясо (мышечная ткань), жир-сырец (для свиней — шпик со шкурой) — 100 мкг/кг
КРС и МРС	Молоко — 100 мкг/кг
Птица	Мясо — 100 мкг/кг, печень — 200 мкг/кг, почки — 300 мкг/кг, кожа — 100 мкг/кг
МРС	Печень — 300 мкг/кг, почки — 200 мкг/кг
Свиньи, кролики	Печень — 200 мкг/кг, почки — 300 мкг/кг

⁵ Предел определения — наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с приемлемой неопределенностью. Если значения характеристик правильности и прецизионности постоянны в диапазоне содержаний вблизи предела обнаружения, то предел определения рассчитывают как шестикратное стандартное отклонение среднего значения определения в холостом опыте при достаточно большом числе повторных определений (более 20) [5].

Массовая доля энрофлоксацина в обогащенных пробах составляла 100 мкг/кг, что соответствует минимальному допустимому уровню остатка антибиотика в соответствии с требованиями [7, 8] (см. табл. 1).

ССа рассчитывали по следующей формуле:

$$CC\alpha = X_{\text{доп}} + 1,64S'', \quad (4)$$

где $X_{\text{доп}}$ — допустимый уровень содержания антибиотиков, мкг/кг; S'' — стандартное отклонение результатов анализа обогащенных проб, полученное по результатам 25 измерений, мкг/г.

*Оценка линейности градуировочных характеристик*⁶. Следует отметить, что в соответствии с методикой измерений по ГОСТ 32797 [4] можно выделить рабочий диапазон методики измерений, связанный с концентрацией аналита в лабораторной пробе и выраженный в мкг/кг, и рабочий диапазон хромато-масс-спектрометра, определяемый в терминах массовой концентрации аналита в обработанной пробе, подаваемой в хромато-масс-спектрометр для измерения, выраженный в нг/см³.

Для оценки рабочего диапазона хромато-масс-спектрометра проводили измерения с использованием образцов для градуировки в диапазоне концентраций, превышающем на 20 % диапазон от 1 до 1500 нг/см³, регистрируя площади пиков определяемого компонента (энрофлоксацина) и внутреннего стандарта (энрофлоксацин-D5гидрохлорида). Массовые концентрации энрофлоксацина в градуировочных растворах составляли соответственно 0,8, 10, 100, 1000 и 1800 нг/см³. Массовая концентрация внутреннего стандарта во всех растворах должна оставаться постоянной и равной 10 нг/см³.

Анализ полученной градуировочной зависимости проводили с использованием регрес-

сионной статистической модели в программе Microsoft Excel.

Затем для каждого значения концентрации энрофлоксацина x были рассчитаны разности между наблюдаемым и рассчитанным значением y , соответствующим прямой линии (y — отношение площадей пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта) и построены соответствующие графики. Случайное распределение значений разностей относительно нуля является подтверждением линейности. Систематические тренды указывают на нелинейность или изменение дисперсии в зависимости от уровня концентраций.

Рабочий диапазон методики оценивают при получении результатов эксперимента по оценке показателей точности (повторяемости, правильности и внутрилабораторной прецизионности).

Оценка показателей правильности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. Оценку показателей точности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности проводили с помощью стандартных образцов энрофлоксацина путем ввода этих образцов в анализируемые пробы. Результаты обрабатывали согласно положениям РМГ 61 [10].

Результаты валидации. Результаты определения энрофлоксацина в пробах пищевых продуктов представлены в табл. 2, результаты расчета пределов обнаружения (LOD) и определения (LOQ) — в табл. 3.

Для всех исследованных матриц получены близкие значения пределов обнаружения от 0,03 до 0,06 мкг/кг и пределов определения от 0,12 до 0,18 мкг/кг. Максимальное из полученных значений $LOQ = 0,18$ мкг/кг и приписано всем матрицам.

Предел принятия решения (ССа) рассчитывали по результатам анализа 25 рабочих проб с добавкой стандартного образца энрофлоксацина (обогащенные пробы), соответствующего допустимому уровню содержания (предел допустимой

⁶ Линейность методики — это наличие линейной зависимости аналитического сигнала от количества аналита в анализируемой пробе в диапазоне измерений методики.

Таблица 2. Результаты определения энрофлоксацина в пробах пищевых продуктов

Table 2. The measurement results of mass fraction of enrofloxacin in food samples

Матрица	Оператор	Содержание хинолонов, мкг/кг									
		n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8	n_9	n_{10}
Молоко	1	0,593	0,556	0,537	0,526	0,557	0,49	0,591	0,576	0,587	0,57
	2	0,487	0,444	0,489	0,595	0,596	0,408	0,503	0,488	0,49	0,579
Яица	1	0,459	0,429	0,52	0,453	0,601	0,527	0,488	0,517	0,422	0,566
	2	0,407	0,492	0,454	0,403	0,403	0,382	0,425	0,363	0,397	0,4
Свинина	1	0,51	0,503	0,557	0,609	0,52	0,535	0,525	0,556	0,52	0,59
	2	0,619	0,55	0,599	0,573	0,622	0,571	0,596	0,527	0,582	0,55
Мясо птицы	1	0,509	0,555	0,557	0,409	0,561	0,584	0,548	0,485	0,519	0,458
	2	0,533	0,553	0,611	0,552	0,538	0,604	0,434	0,624	0,493	0,634

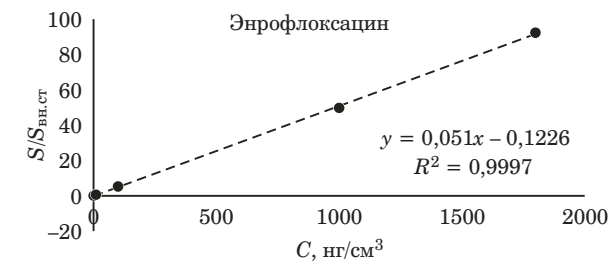


Рис. 1. Результаты оценки диапазона линейности градуировочной характеристики

Fig. 1. The results of evaluating the linearity of calibration characteristic

концентрации (ПДК) энрофлоксацина равен

100 мкг/кг [7, 8]). Результаты измерений представлены в табл. 4.

Полученное значение предела принятия решения ($CC\alpha$) составило 121 мкг/кг, т.е. превышение этого значения массовой доли на уровне доверительной вероятности 95 % позволяет принять решение о том, что массовая доля вещества во всей партии выше допустимого предела содержания, и партия должна быть забракована.

Результаты анализа градуировочных растворов представлены в табл. 5 и на рис. 1 и 2.

По полученным результатам (см. рис. 1 и 2) сделан вывод, что градуировочная характеристика линейна ($R^2 > 0,99$) в диапазоне измерений. График разности между наблюдаемым и рассчитанным значением y , соответствующим прямой

Таблица 3. Результаты расчета пределов обнаружения (LOD) и определения (LOQ)

Table 3. The results of calculation of detection limit (LOD) and quantification limit (LOQ)

Наименование объекта	Оператор	S , мкг/кг	S' , мкг/кг	LOD , мкг/кг	LOQ , мкг/кг
Молоко	1	0,0329	0,0104	0,03	0,15
	2	0,063	0,020	0,06	
Яйцо	1	0,059	0,019	0,06	0,15
	2	0,037	0,012	0,03	
Свинина	1	0,035	0,011	0,03	0,12
	2	0,031	0,010	0,03	
Мясо птицы	1	0,054	0,017	0,05	0,18
	2	0,063	0,020	0,06	

Таблица 4. Результаты определения энрофлоксацина в пробах пищевых продуктов

Table 4. The measurement results of mass fraction of enrofloxacin in food samples

Номер пробы	Содержание энрофлоксацина, мкг/кг	Номер пробы	Содержание энрофлоксацина, мкг/кг	Номер пробы	Содержание энрофлоксацина, мкг/кг	Номер пробы	Содержание энрофлоксацина, мкг/кг	Номер пробы	Содержание энрофлоксацина, мкг/кг
1	89,6	6	90	11	118	16	93,2	21	130
2	89,5	7	106	12	118	17	90,1	22	112
3	90,1	8	112	13	89,2	18	89,7	23	107
4	86,5	9	107	14	88,8	19	119	24	107
5	99,5	10	116	15	95,5	20	117	25	90

Таблица 5. Результаты оценки линейности градуировочных характеристик

Table 5. The results of evaluating linearity of calibration characteristics

Уровень	Концентрация, нг/см ³		Площадь пика, отн. ед.		Отношение площадей пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта $S/S_{\text{вн.ст.}}$		Разница ΔS
	компонента	внутреннего стандарта	компонента	внутреннего стандарта	наблюдаемое	рассчитанное	
1	0,8	526	13 300	0,0	−2	0,2	0,1
2	10	9660	16 400	0,6	9	0,6	0,0
3	100	56 600	10 900	5,2	99	5,2	0,0
4	1000	444 000	8940	49,7	971	51,1	1,5
5	1800	705 000	7640	92,3	1807	91,9	−0,4

линии, для каждого значения x показывает отсутствие тренда в ту или иную сторону (случайное распределение относительно оси абсцисс), что дополнительно подтверждает линейность градуировочной характеристики.

Результаты оценки показателей точности в соответствии с РМГ 61 [9] представлены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, в ходе оценки показателей точности использовали разные типы матриц пищевых продуктов: твердые пробы — свинина, мясо птицы; жидкие пробы — молоко; пробы сложного состава — яйцо. Для каждого типа матриц проводили разную пробоподготовку, включающую разную экстракцию антибиотиков из пробы, при этом получены схожие показатели точности для всех типов матриц. Таким образом, в целях облегчения проведения процедуры контроля точности предлагается выбрать максимальные из полученных значений и принять показатели точности, представленные в табл. 7, для всех типов матриц.

Так как рассматриваемая методика является стандартизированной (средства измерений, процедура измерений, рабочий диапазон и типы матриц соответствуют ГОСТ 32797 [4]), внутрилабораторная валидация не включала проверку робастности (устойчивости) и селективности методики измерений. Устойчивость методики, как правило, не определяют по отношению к легко контролируемым условиям проведения анали-

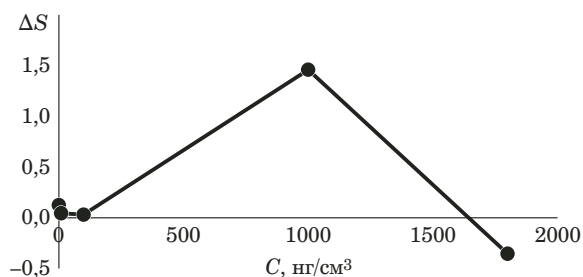


Рис. 2. График разностей между наблюдаемым и рассчитанным значениями

Fig. 2. Diagram of the differences between the observed and calculated values

за. Это резко сокращает объем экспериментальных данных. Зачастую устойчивость методики оценивают на стадии ее разработки. Если вероятно невысокая устойчивость методики, проверку ее пригодности необходимо предусмотреть непосредственно в процессе практической реализации.

В приведенном примере, для оценки правильности был использован стандартный образец состава энрофлоксацина ГСО 10886–2017. В случаях отсутствия стандартных образцов либо при валидации эмпирических методик измерений оценку показателя правильности рекомендуется выполнять путем составления бюджета неопределенности измерений с учетом вкладов, связанных с влиянием на результаты измерений

Таблица 6. Сводные данные оценки показателей точности для проб в соответствии с областью определения методики

Table 6. Summary of the assessment of accuracy indicators for samples in accordance with the scope of measurement procedure

Объект анализа	Точка диапазона, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное СКО повторяемости), %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное СКО внутрилабораторной прецизионности), %	Показатель точности (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью $P = 0,95$), %
Яйцо	1,02	17,0	18,1	37,3
	10,15	10,3	11,3	24,6
	50,8	4,6	5,8	14,8
	101,53	4,6	6,8	17,0
Свинина	1,02	13,7	17,0	37,1
	50,76	4,3	5,2	13,7
	101,5	4,7	4,9	12,9
	151,53	4,5	4,8	12,7
Мясо птицы	1,02	7,8	10,4	23,9
	50,76	2,2	9,0	23,0
	101,5	5,2	8,5	20,7
	151,53	5,1	6,0	14,9
Молоко	1,02	10,9	11,6	24,9
	10,15	6,7	8,8	20,7
	50,8	5,1	8,1	19,9
	101,53	4,8	8,9	21,8

Таблица 7. Сводная таблица показателей точности**Table 7.** Summary of the assessment of accuracy indicators

Диапазон измерений, мкг/кг	Показатель повторяемости (относительное СКО повторяемости), %	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности (относительное СКО внутрिलाбораторной прецизионности), %	Показатель точности (границы, в которых находится относительная погрешность измерения с вероятностью $P = 0,95$), %
1 – 10	20	25	45
10 – 100	10	15	30
100 – 150	7	10	20

применяемого оборудования и реактивов, уравнения измерений и методических факторов в соответствии с руководством [9].

Представление результатов валидации. Материалы валидации методик, как правило, оформляют в виде отчета о валидации, который должен содержать:

полное описание методики, достаточное для воспроизведения и отражающее все условия, необходимые для выполнения анализа или ссылку на нормативный или иной документ (или его раздел), содержащий пропись методики;

оцениваемые характеристики;

все первичные результаты, которые вошли в статистическую обработку данных;

результаты статистической обработки данных;

иллюстративные материалы, такие как копии хроматограмм, полученных методами высокоэффективной жидкостной хроматографии или газовой хроматографии; электрофореграмм, электронных и инфракрасных спектров; фотографии или рисунки хроматограмм, полученных методами тонкослойной хроматографии; кривые титрования, градуировочные графики и т.д.;

заключение о пригодности методики для заданных целей.

Заключение

Валидация методов анализа (измерений, испытаний) является важным элементом системы обеспечения качества результатов. В соответствии с современными отечественными и зарубежными нормативными требованиями валидация является важным этапом при внедрении методики измерений в деятельность лаборатории. В данной статье процедура валидации рассмотрена на примере методики определения остаточного содержания энрофлоксацина в продуктах питания методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Установлены значения следующих характеристик, входящих в минимальный необходимый объем валидационных исследований: предел обнаружения, предел определения, диапазон линейности градуировочной характеристики, правильность, повторяемость, внутри-

лабораторная прецизионность, диапазон измерений. Дополнительно рассчитан предел принятия решения. Процедурой валидации подтверждена возможность применения методики измерений, регламентированной ГОСТ 32797 [4], в данной лаборатории с использованием имеющегося оборудования при оценке соответствия объектов (молоко и молочные продукты; яйца и яичный порошок; мясо и мясные продукты; мясо и продукты из птицы) требованиям технического регулирования ТР ТС [7, 8].

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 52361–2018. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. — М.: Стандартинформ, 2018. — 11 с.
2. Валидация аналитических методик. Неопределенность в аналитических измерениях: руководства для лабораторий / Под ред. Г. Р. Нежиховского, Р. Л. Кадиса / Пер. с англ. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2016. — 312 с.
3. Барановская В. Б., Медведевских М. Ю. Валидация методик химического анализа: международные требования / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 12. С. 25 – 31. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-25-31.
4. ГОСТ 32797–2014. Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания хинолонов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. — М.: Стандартинформ. 2015. — 14 с.
5. ГОСТ EN 13804–2013. Продукты пищевые. Определение следовых элементов. Критерии эффективности методик выполнения измерений, общие положения и способы подготовки проб. — М.: Стандартинформ, 2013. — 20 с.
6. Решение комиссии от 14 августа 2002 г., вводящее в действие Директиву Совета 96/23/ЕС о проведении аналитических методов и толковании результатов (документ под номером C(2002)3044).
7. ТР ТС 034/2013. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности мяса и мясной продукции». Принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 9 октября 2013 г. № 68.
8. ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции». Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880.
9. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Третье издание. http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_RU.pdf (дата обращения 10.03.2020).
10. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартинформ, 2013. — 58 с.

REFERENCES

1. State Standard GOST R 52361–2018. Analytical assurance of the sample. Terms and definitions. — Moscow: Standartinform, 2018. — 11 p. [in Russian].
2. **Magnusson B., Örnemark U.** (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods — A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd Edition, 2014. <http://www.eurachem.org>.
3. **Baranovskaya V. B., Medvedevskikh M. Yu.** Validation of analytical methods: the international requirements / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 12. P 25 – 31. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-25-31 [in Russian].
4. Interstate Standard GOST 32797–2014. Food products, food raw materials. Method of determination of the chynolony content by high performance liquid chromatography with mass spectrometry detector. — Moscow: Standartinform, 2015. — 14 p. [in Russian].
5. Interstate Standard GOST EN 13804–2013. Foodstuffs. Determination of trace elements. Performance criteria, general considerations and sample preparation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 20 p. [in Russian].
6. Commission decision of August 12, 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (notified under document number C(2002) 3044) [in Russian].
7. TR CU 034/2013 “On Safety of Meat and Meat Products”: Customs Union Technical Regulation No. 68 of October 09, 2013.
8. TR CU 021/2011 “On Food Safety”: Customs Union Technical Regulation No. 880 of December 09, 2011.
9. **Ellison S. L. R., Williams A.** (eds.). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition, 2012. http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_RU.pdf (accessed March 10, 2020).
10. Recommendations on Interstate Standardization RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].

Информация

Information

90-ЛЕТИЕ МЭИ

THE 90th ANNIVERSARY OF MOSCOW POWER ENGINEERING INSTITUTE



В 2020 г. исполняется 90 лет Национальному исследовательскому университету «МЭИ». Сегодня НИУ «МЭИ» — это ведущий вуз России в области энергетики, энергомашиностроения, электротехники, радиотехники, электроники, информационных технологий. НИУ «МЭИ» включает в себя 12 институтов, 59 кафедр, более 100 научно-исследовательских лабораторий, специализированный опытный завод, уникальную учебную ТЭЦ, крупнейшую научно-техническую библиотеку в стране, и т.д. В университете (без учета его 5 филиалов) проходят обучение по 25 направлениям почти 15 000 студентов, около 650 аспирантов и докторантов. Высокое качество обучения и научной деятельности обеспечивают более 1000 преподавателей и ученых, в том числе 179 докторов наук и 558 кандидатов наук. За последние годы в НИУ «МЭИ» при участии ведущих компаний созданы и модернизированы учебные помещения и лаборатории, оснащенные современным оборудованием для подготовки высококвалифицированных кадров для наукоемких отраслей и научно-исследовательской деятельности.

Одной из известных в стране и за рубежом кафедр НИУ «МЭИ» является кафедра технологии металлов, научно-методические основы которой были заложены крупными учеными — чл.-корр. АН СССР И. А. Одингом, д.т.н., проф. М. П. Марковцом, д.т.н., проф. Н. А. Ольшанским. В 1953 г. под руководством проф. И. А. Одина были созданы лаборатории металловедения, жаропрочности и технологий обработки материалов. В 1955 г. проф. М. П. Марковец создает лаборатории механико-технологических испытаний и безобразцового контро-

ля конструкционных материалов. В 1958 г. на кафедре под руководством проф. Ольшанского впервые в СССР была осуществлена электронно-лучевая сварка и создана лаборатория технологий обработки материалов электронным лучом. В последующие годы ученики основателей кафедры продолжили развитие этих лабораторий, и в настоящее время они оснащены самыми современными оборудованием, установками и приборами. Кафедра является не только общеобразовательной, но и специализированной. Подготовка молодых специалистов — бакалавров и магистров — ведется по следующим направлениям: 15.03.01 — Машиностроение, профиль «Машины и технология высокоэффективных процессов обработки материалов»; 13.03.03 — Энергетическое машиностроение, профиль «Производство энергетического оборудования». За последние пять лет преподаватели кафедры подготовили и издали 14 учебников, учебных пособий и лабораторных практикумов по материаловедению, технологиям обработки и контроля материалов.

Кафедра постоянно выполняет глубокие научные исследования в рамках госпрограмм, проектов РНФ и РФФИ, а также по хозяйственным НИР с предприятиями энергетики, машиностроения, металлургии, авиакосмоса. За последние пять лет опубликованы три научные монографии, 107 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, получено 14 патентов на изобретения, организованы и проведены 3 международные конференции по электронно-лучевым технологиям и оперативной диагностике материалов. В аспирантуре и докторантуре на базе кафедры ведется подготовка кадров высшей квалификации по двум научным специальностям: 05.16.09 — Материаловедение (машиностроение) и 05.02.10 — Сварка, родственные процессы и технологии.

В рамках юбилейных мероприятий в НИУ «МЭИ» будут проведены научные семинары с участием известных отечественных и зарубежных ученых по актуальным научным проблемам. Тематика одного из них, который состоится на кафедре технологии металлов, будет посвящена современным достижениям в области инженерии поверхности, электронно-лучевых технологий и диагностики материалов.

Зав. кафедрой технологии металлов д.т.н., проф. Драгунов Виктор Карпович

Организатор семинара д.т.н., проф. Матюнин Вячеслав Михайлович

Контакты: +7 (495) 362-75-68, +7 (915) 395-92-64; e-mail: MatiuninVM@mpei.ru