



ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

Воронежский государственный
технический университет

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Химия, физика и механика
материалов

Выпуск № 1(48), 2026

ISSN 2587-9006 (Print)
ISSN 2949-3722 (Online)

***ФГБОУ ВО «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»***

**ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ**

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

- ХИМИЯ
- ФИЗИКА
- МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
- ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
- ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ
- МЕХАНИКА

Выпуск № 1(48), 2026

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Выходит 4 раза в год

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Адрес учредителя и издателя: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (регистрационный номер ПИ № ФС 77 - 77347 от 05.12.2019).

Главный редактор – д-р хим. наук, проф. О.Б. Рудаков

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.Т. Перцев

Зам. главного редактора – д-р техн. наук, проф. В.А. Небольсин

Ответственные секретари – канд. техн. наук, доц. О.Б. Кукина

канд. техн. наук, М.А. Шведова

Редакционная коллегия:

д-р техн. наук, проф. О.В. Артамонова (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. Д.Е. Барабаш (г. Воронеж, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»); д-р хим. наук, проф. А.Ю. Завражнов (г. Воронеж, ВГУ); д-р хим. наук, проф. А.Н. Зяблов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф., академик РАН В.М. Иевлев (г. Москва, МГУ); д-р хим. наук, проф. А.В. Калач (г. Воронеж, ВИ ФСИН); д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин (г. Воронеж, ВГТУ); д-р физ.-мат. наук, проф. В.А. Козлов (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук Д.Н. Коротких (г. Москва, МГСУ); д-р техн. наук, проф. С.И. Лазарев (Тамбов, ТГТУ); д-р техн. наук, проф. Л.В. Моргун (г. Ростов-на-Дону, ДГТУ); канд. техн. наук, доц. А.А. Лукин (г. Челябинск, ЮУрГУ (НИУ)), д-р техн. наук, проф. С.Л. Подвальный (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. К.К. Полянский (г. Воронеж, ВФ РЭУ им. Г.В. Плеханова); д-р техн. наук, проф. Ю.В. Пухаренко (г. Санкт-Петербург, СПбГАСУ); д-р хим. наук, проф. В.Н. Семенов (г. Воронеж, ВГУ); д-р физ.-мат. наук, проф. О.В. Стогней (г. Воронеж, ВГТУ); д-р техн. наук, проф. П.Т. Суханов (г. Воронеж, ВГУИТ); д-р хим. наук, доц. Е.В. Томина (г. Воронеж, ВГЛТУ); д-р техн. наук, проф. А.А. Трещев (г. Тула, ТулГУ); д-р техн. наук, проф. О.Л. Фиговский (Израиль, Глава Департамента по науке инновационного центра «Альянс народов мира», г. Хайфа); д-р биол. наук, проф. Н.Н. Харченко (г. Воронеж, ВГЛТУ); д-р хим. наук, проф. Н.В. Шелехова (г. Москва, ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»); д-р техн. наук, проф. У.М. Турдалиев (Республика Узбекистан, АндМИ).

В издании публикуются результаты научных исследований и производственного опыта сотрудников ВГТУ и других образовательных, научных, научно-производственных организаций по проблемам химии, физики и механики строительных и технических материалов; химической технологии и физико-химических методов диагностики, контроля качества и безопасности материалов, применяющихся в строительстве и технике; по техносферной безопасности.

Издание рекомендуется специалистам по промышленному и гражданскому строительству, материаловедцам, технологам, инженерам, научным сотрудникам, преподавателям, аспирантам и студентам архитектурно-строительных и технических учебных заведений.

Перепечатка материалов журнала допускается только с разрешения редакции.

Дизайн обложки Н.И. Мироненко

АДРЕС РЕДАКЦИИ

394006, Воронежская обл., г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84, комн. 6420

тел.: +7(473)2717617, +7(980)5399928

E-mail: orudakov@cchgeu.ru

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

- Шабловский Я.О.* Термодинамика безравновесных процессов в закрытых реакционных системах..... 4

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

- Марков С.М., Малюков Д.Ю., Левченко Ю.В., Шведова М.А., Артамонова О.В.* Особенности разработки рекомендаций к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки на основе SiO₂..... 17

ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

- Рудаков О.Б., Лукин А.А., Вебер А.Л.* Электрохимические методы идентификации микропластиков (часть 2)..... 31

- Кудоярова Э.Р., Левченко Ю.В., Малюков Д.Ю., Марков С.М., Яровой С.А., Кукина О.Б.* Релаксационные спектры органоминеральных комплексов: ультразвуковой анализ и структурные корреляции..... 43

- Рудаков Я.О., Лукин А.А., Гриценко А.В., Рудаков О.Б.* Пиролитическая газовая хроматография с масс-селективным детектированием как метод обнаружения микропластика в окружающей среде..... 52

- Малюков Д.Ю., Хорохордина Е.А.* Современные методы определения формальдегида в окружающей среде: анализ, тенденции и региональный опыт (обзор)..... 64

- Хорохордин А.М., Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б.* Оценка коррозионной стойкости стали в фосфорнокислых средах..... 81

- Рубцова Е.Г., Беляева С.Ю., Кукина О.Б.* Исследования образцов оцинкованных балок для определения причин коррозии..... 89

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Ковалев Р.Ю., Никитин А.П.* Получение пеков с различными температурами размягчения..... 97

ПЕРСОНАЛИИ

- Рудаков О.Б., Небольсин В.А., Перцев В.Т.* Юбилей Шелеховой Тамары Михайловны 118

УДК 544.431.8

**ТЕРМОДИНАМИКА БЕЗРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ
В ЗАКРЫТЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ**

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Химические реакции, протекающие вдали от своего равновесия, могут обнаруживать «противоестественное» поведение. Его первичной предпосылкой является отсутствие у реакционной системы унимодального устойчивого равновесия. Неунимодальное равновесие может быть размытым либо расщеплённым на парциальные равновесия. В области размытого равновесия реакция протекает в асимптотическом режиме. Доказано, что энергия Гиббса индивидуального вещества имеет точку криоинверсии. Вследствие этого низкотемпературный предел скорости мономолекулярных реакций отличен от нуля. Наличие у системы парциальных равновесий – предпосылка протекания реакции в колебательном режиме. В результате проведённого термодинамического анализа определены первичные и вторичные условия возникновения свободных концентрационных колебаний в закрытой реакционной системе. Колебательное протекание гетерогенной гомофазной реакции сопровождается возникновением пространственных волн, визуализуемых структурами Лизеганга. Если реакционная система кинетически одномерна, то структуры Лизеганга имеют слоевое строение. Получено общее соотношение, определяющее геометрические параметры этих слоёв. Показано, что слои Лизеганга могут быть не только расходящимися, но и сходящимися, а в пограничном случае – эквидистантными. Если кинетическая размерность реакционной системы больше единицы, то соответствующая структура Лизеганга периодична по модулю радиус-вектора, а также по зенитному и по азимутальному углу, чем обуславливается радиально-лучистая форма срастаний в минеральных парагенезисах.

Ключевые слова: безравновесная реакция, низкотемпературный предел скорости, асимптотический режим, колебательный режим, колебательная реакция, гомогенная гомофазная реакция, гетерогенная гомофазная реакция, пространственные волны реакции

THERMODYNAMICS OF EQUILIBRIUMLESS PROCESSES IN CLOSED REACTIONAL SYSTEMS

Ya. O. Shablovsky

Gomel State Technical University, prosp. Oktyabrya, 48, Gomel, 246746, Belorussia

Corresponding author: Yaroslav O. Shablovsky, E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

Chemical reactions carried out while being kept away from equilibrium can exhibit "unnatural" behavior. The most fascinating nontrivial phenomena of this kind are the stationary oscillations of a reaction. These oscillations can be quasiperiodic or even periodic and are sometimes accompanied by forming spatial structures, namely, the so-called Liesegang structures. Unlike the dissipative patterns in self-organizing media, these structures are quite stable thus providing multiple potential applications in engineering. There exists a misleading conviction that reactions can be kept away from equilibrium only by a constant feed of fresh reactants, that is, equilibriumless reactions are possible only in open systems. We deal with closed chemical systems. The paper presents a thermodynamic analysis of chemical systems i) with blurred equilibrium (asymptotic regime of the reaction) and ii) with split equilibrium (oscillatory regime of the reaction). Criteria for reproducible realization of these two regimes are determined with special attention paid to the conditions for arising free concentrational oscillations at a homogeneous homophasic reaction and for stationary propagation of spatial waves of a heterogeneous homophasic reaction.

Keywords: equilibriumless reaction, low-temperature limit, asymptotic regime, oscillatory regime, oscillatory reaction, homogeneous homophasic reaction, heterogeneous homophasic reaction, spatial waves

Введение

Первичная предпосылка возникновения в реакционной системе парадоксальных процессов – отсутствие у неё унимодального устойчивого равновесия [1]. Традиционно (см., например, [2]) недостижимость равновесия в реакционной системе связывают с наличием внешнего массообмена,

отождествляя безравновесные системы с неравновесными открытыми системами. Нами рассматриваются закрытые реакционные системы.

Неуниmodalное равновесие в таких системах может быть размытым (асимптотический режим протекания реакции) либо расщеплённым на парциальные равновесия (колебательный режим протекания реакции). Цель данной работы – выявление термодинамических условий осуществления названных режимов.

Их практическая значимость определяется тем, что «противоестественный» химический процесс, как правило, высокоселективен; наглядный пример [3] – активация целевого процесса охлаждением. Экспериментально доказано [4, 5], что одни и те же реакции могут протекать как в асимптотическом, так и в колебательном режиме. Далее мы выполним термодинамический анализ этих режимов, используя стандартные обозначения: T – температура, G – молярная энергия Гиббса, S – молярная энтропия, H – молярная энтальпия, Δ_r – изменение соответствующей величины при протекании реакции.

Низкотемпературная асимптотика реакций

Обозначим $G_0 = G|_{T=0}$, $H_0 = H|_{T=0}$. Очевидно, что

$$H_0 = \lim_{T \rightarrow 0} (U + pV) > 0,$$

где U – молярная внутренняя энергия, p – давление, V – молярный объём. Поскольку из фундаментального соотношения $G = H - TS$ вытекает равенство $G_0 = H_0$, имеем

$$G_0 > 0.$$

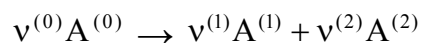
Тогда из общего выражения

$$G = G_0 - \int_0^T SdT$$

следует, что у энергии Гиббса индивидуального вещества существует температура криоинверсии T_{cr} :

$$G|_{T=T_{cr}} = 0, \quad G|_{T>T_{cr}} < 0, \quad G|_{T<T_{cr}} > 0. \quad (1)$$

Отталкиваясь от (1), рассмотрим мономолекулярную реакцию



Пусть у её исходного вещества молярная энергия Гиббса $G^{(0)}$ имеет температуру криоинверсии $T_{cr}^{(0)}$, а у продуктов молярные энергии Гиббса $G^{(n)}$ имеют температуры криоинверсии $T_{cr}^{(n)}$. Если для одной из них

$$\left. \begin{aligned} \frac{T_{cr}^{(n)}}{T_{cr}^{(0)}} &\sim 1, \\ \left| \frac{T_{cr}^{(0)} - T_{cr}^{(n)}}{T_{cr}^{(0)}} \right| &\ll 1, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

то в области $0 < T \lesssim T_{cr}^{(0)}$ вследствие криоинверсии $G^{(0)}$ и $G^{(n)}$ окажутся положительными величинами одного порядка. Тогда

$$\Delta_r G = \nu^{(1)}G^{(1)} + \nu^{(2)}G^{(2)} - \nu^{(0)}G^{(0)} \lesssim 0,$$

т.е. реакция будет протекать вблизи своего равновесия. В таких условиях энергия, преобразуемая в работу химического превращения, незначительна, благодаря чему энергетический порог активации превращения тоже окажется пренебрежимо малым:

$$E_a \rightarrow 0. \quad (3)$$

Подставив (3) в стандартное выражение температурной зависимости константы скорости реакции

$$k = \mathcal{A} \exp(-E_a/RT)$$

[где R – универсальная газовая постоянная], легко убедиться, что с переходом в область $0 < T \lesssim T_{cr}^{(0)}$ эта зависимость платообразно стабилизируется на ненулевом уровне:

$$\lim_{T \rightarrow 0} k = \mathcal{A}. \quad (4)$$

Таким образом, поскольку предэкспоненциальный множитель $\mathcal{A} > 0$, в итоге будет достигнут ненулевой низкотемпературный предел скорости реакции, термокинетика которой приобретёт асимптотический характер.

На существование ненулевого низкотемпературного предела скорости реакции указывал В.И. Гольданский [6], развивавший гипотезу квантового туннелирования. В действительности такой предел не связан с квантовыми явлениями. Это доказали опыты [4, 5].

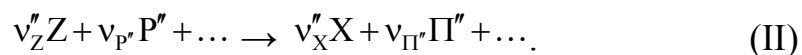
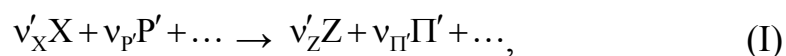
Обратим внимание, что доступность ненулевого низкотемпературного предела скорости реакции для экспериментального наблюдения определяется физической реализацией реакционной зоны. Её теплообмен с внешней средой должен исключать кумуляцию теплового эффекта реакции, чтобы в произвольный момент времени t

$$\frac{1}{T_r} \int_0^t \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p dt \rightarrow 0, \quad (5)$$

где T_r – температура, выбранная для проведения реакции. Если же требование (5) не выполнено, то термохимическая кумуляция в реакционном пространстве вызовет спонтанное изменение температуры и переход в запрещённую область $\Delta_r G \geq 0$, останавливая протекание реакции до снятия данного запрета (до восстановления температуры). В результате возникнут криохимические автоколебания.

Свободные колебания гомофазной реакции

Пусть в закрытой гомогенной системе самопроизвольно циклично чередуются реакции



Такое альтернирование протекающей реакции приводит к взаимному рециклированию компонентов X и Z – регулярному чередованию состояния с преобладанием компонента X и состояния с преобладанием компонента Z. Обозначим $\Delta_r \tilde{G}'$ и $\Delta_r \tilde{G}''$ изменения энергии Гиббса при протекании реакций (I) и (II). В общем случае

$$\Delta_r \tilde{G} = RT \left(\ln \frac{(a_Z)^{\nu_Z} \cdot (a_{\Gamma})^{\nu_{\Gamma}} \cdot \dots}{(a_X)^{\nu_X} \cdot (a_P)^{\nu_P} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}'_Z)^{\nu_Z} \cdot (\bar{a}'_{\Gamma})^{\nu_{\Gamma}} \cdot \dots}{(\bar{a}'_X)^{\nu_X} \cdot (\bar{a}'_P)^{\nu_P} \cdot \dots} \right), \quad (6)$$

$$\Delta_r \tilde{G}'' = RT \left(\ln \frac{(a_X)^{\nu_X} \cdot (a_{\Gamma'})^{\nu_{\Gamma'}} \cdot \dots}{(a_Z)^{\nu_Z} \cdot (a_P')^{\nu_{P'}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}''_X)^{\nu_X} \cdot (\bar{a}''_{\Gamma'})^{\nu_{\Gamma'}} \cdot \dots}{(\bar{a}''_Z)^{\nu_Z} \cdot (\bar{a}''_{P'})^{\nu_{P'}} \cdot \dots} \right), \quad (7)$$

где \bar{a}'_X и \bar{a}'_Z – значения активностей a_X и a_Z компонентов X и Z, соответствующие остановке реакции (I), т.е. парциальному равновесию

$$\Delta_r \tilde{G}' = 0,$$

\bar{a}''_X и \bar{a}''_Z – значения тех же активностей, соответствующие остановке реакции (II), т.е. парциальному равновесию

$$\Delta_r \tilde{G}'' = 0.$$

Взаимное рециклирование $X \rightleftharpoons Z$ сопровождается образованием сопутствующих продуктов и стехиометрически соразмерным расходом реагентов, так что у обеих альтернируемых реакций каждый очередной запуск происходит при новом соотношении активностей нерециклируемых компонентов. Следовательно, это соотношение не влияет ни на инициацию полуциклов колебательной реакции, ни на их остановку. Тогда, обращаясь к равенствам (6), (7), получаем:

$$\begin{cases} \frac{(\bar{a}'_Z)^{\nu_Z}}{(\bar{a}'_X)^{\nu_X}} \gg 1, \\ \frac{(\bar{a}''_X)^{\nu_X}}{(\bar{a}''_Z)^{\nu_Z}} \gg 1. \end{cases} \quad (8)$$

Очевидно, что число собственных частот свободных колебаний концентраций (активностей) равно числу пар рециклируемых компонентов. Система (I), (II) – одночастотная, поэтому колебания активностей a_X и a_Z в ней – противофазные: минимум величины a_X соответствует максимуму величины a_Z , и наоборот. В закрытой гомогенной системе изменения концентраций (активностей) стехиометрически взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого противофазные колебания активностей a_X и a_Z воз-

можны только в том случае, когда оба полуцикла колебательной реакции протекают необратимо.

Таким образом, в гомогенной реакционной системе одночастотные свободные колебания могут возникнуть, если оба полуцикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (8).

В дополнение к этим двум необходимым условиям свободных концентрационных колебаний отметим наличие у таких колебаний нижнего температурного порога. Реакция (I) термодинамически разрешена при

$$T > T' = \frac{\Delta_r \tilde{H}'}{\Delta_r \tilde{S}'}, \quad (9)$$

а реакция (II) – при

$$T > T'' = \frac{\Delta_r \tilde{H}''}{\Delta_r \tilde{S}''}, \quad (10)$$

где $\Delta_r \tilde{H}'$ и $\Delta_r \tilde{H}''$ – тепловые эффекты реакций (I) и (II), $\Delta_r \tilde{S}'$ и $\Delta_r \tilde{S}''$ – изменения молярной энтропии при их протекании реакций. Из неравенств (9), (10) следует, что в гомогенной реакционной системе одночастотные свободные колебания возможны только при температуре, превышающей T' и T'' .

Для наблюдения концентрационных колебаний предпочтительны реакции с термодинамически монотонными полуциклами:

$$\begin{cases} \Delta_r \tilde{H}' < 0, \tilde{E}' < 0; \\ \Delta_r \tilde{H}'' < 0, \tilde{E}'' < 0, \end{cases} \quad (11)$$

где \tilde{E}' и \tilde{E}'' – эксергии реакций (I) и (II). Если же условие (11) не выполняется, то необходимо

$$\left| \frac{\Delta_r \tilde{G}' - \Delta_r \tilde{G}''}{\Delta_r \tilde{G}' + \Delta_r \tilde{G}''} \right| \ll 1. \quad (12)$$

Ограничение (12) формально аналогично известному условию сохранения устойчивости автоколебаний в присутствии случайных возмущений (см. [7]) и нацелено на предотвращение нестационарных концентрационных биений.

Визуализация пространственных волн гомофазной реакции

Гетерогенные реакции склонны к самоторможению, которое в особых условиях может быть циклическим. Наиболее интересное проявление этого феномена – периодическое «самоограничение» толщин слоёв Лизеганга при ритмически-регулярном осадкообразовании в ходе гетерогенной гомофазной реакции.

Будем исходить из того, что слой Лизеганга образуется при диффузии в отсутствие конвекции. Общая теория диффузии [8] даёт для такого случая следующее выражение пространственно-временного распределения концентрации \check{c} внешнего электролита в растворе внутреннего электролита:

$$\check{c}(r;t) = \frac{\check{c}_0}{2\sqrt{\pi \mathcal{D} t}} \exp\left(-\frac{r^2}{4\mathcal{D} t}\right). \quad (13)$$

Здесь \check{c}_0 – «входная» концентрация внешнего электролита, \mathcal{D} – его коэффициент диффузии, r – модуль радиус-вектора. Ионы внешнего электролита, диффундирующие в растворе внутреннего электролита и вступающие с ним в необратимую реакцию, образуют седиментационно устойчивую взвесь, частицы которой замещают доставленные диффузией ионы внешнего электролита. С учётом этой особенности коэффициент диффузии внешнего электролита в растворе внутреннего электролита должен рассматриваться как комплексная величина:

$$\mathcal{D} = D - i\Gamma, \quad (14)$$

где D – вещественная часть, характеризующая приток внешнего электролита в зону реакции, Γ – мнимая часть, характеризующая необратимую убыль внешнего электролита в ходе реакции, i – мнимая единица.

Подставляя (14) в (13), получаем:

$$\check{c}(r;t) = \check{c}_0 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \exp\left(-\frac{z r^2}{t}\right) \cos\left\{\frac{\varpi r^2}{t} - \frac{\tilde{\varphi}}{2}\right\}, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{D} &= \frac{1}{4\sqrt{D^2 + \Gamma^2}}, & \tilde{\varphi} &= \arctg \frac{\Gamma}{D}, \\ z &= \tilde{D} \cos \tilde{\varphi}, & \varpi &= \tilde{D} \sin \tilde{\varphi}. \end{aligned}$$

Слоям Лизеганга соответствуют значения

$$\tilde{c} < 0, \quad (16)$$

т.к. в этих слоях доставленный диффузией внешний электролит замещён частицами взвеси продукта реакции. Из (15), (16) следует общее соотношение, определяющее пространственно-временную ритмичность слоёв Лизеганга:

$$\pi(4N - 3) \leq \left| \frac{2\varpi r^2}{t} - \tilde{\varphi} \right| \leq \pi(4N - 1). \quad (17)$$

Из (17) вытекает, что слой с порядковым номером N образуется на расстоянии

$$r_N = \sqrt{\frac{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 3)}{2\varpi} t} \quad (18)$$

и имеет толщину

$$\delta_N = \left| \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 1)} - \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N - 3)} \right| \cdot \sqrt{\frac{t}{2\varpi}}. \quad (19)$$

В равенствах (18) и (19) верхний знак относится к случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} > \tilde{\varphi}, \quad (20)$$

а нижний знак – к случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} < \tilde{\varphi}. \quad (21)$$

Обычно на практике расстояния между соседними слоями и их толщины с ростом порядкового номера увеличиваются (расходящиеся слои Лизеганга), что соответствует условию (20). При выполнении альтернативного условия (21) толщины слоёв и расстояния между ними с ростом порядкового номера будут уменьшаться (сходящиеся слои Лизеганга). Варианты (20) и (21) формально равноценны, поэтому колебания гетерогенной гомофазной реакции могут с течением времени непрерывно перейти из режима (20) в режим (21), либо наоборот. В переходной зоне слои Лизеганга будут располагаться эквидистантно. Такой переход, по-видимому, трудноосуществим, но для этого, вопреки мнению [9], не требуется автокаталитическая нелинейность процесса.

Если реакционная система кинетически одномерна, то величины D и Γ в выражении (14) суть скаляры, вследствие чего структуры Лизеганга имеют слоевое строение [формулы (17) – (21)]. Такие структуры легко получа-

ются в демонстрационных опытах [10] и часто обнаруживаются на срезах минералов осадочного происхождения (рис. 1).

Если же реакционная система не является кинетически одномерной, то величины D и Γ суть векторы соответствующей размерности. В общем случае структура Лизеганга периодична не только по величине r , но также по зенитному и по азимутальному углу, чем обуславливается радиально-лучистая форма сростаний в минеральных парагенезисах (рис. 2).



Рис. 1. Концентрическая полосчатость агата [10]



Рис. 2. Чёрные сростки эгирина в чароите [11]

Заключение

I. Возможность безравновесного протекания реакции в закрытой системе возникает, когда унимодальное устойчивое равновесие у системы отсутствует, а неунимодальное равновесие размыто либо расщеплено на парциальные равновесия. В области размытого равновесия реакция протекает в

асимптотическом режиме. Наличие у системы парциальных равновесий – предпосылка протекания реакции в колебательном режиме.

II. У энергии Гиббса индивидуального вещества существует температура криоинверсии (1). Вследствие этого скорость мономолекулярных реакций имеет ненулевой низкотемпературный предел (4).

III. Свободные колебания гомофазной реакции могут возникнуть, если оба полуцикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (8). При выполнении этих двух условий такие колебания будут наблюдаться при температуре, превышающей T' и T'' [неравенства (9) и (10)].

IV. Колебательное протекание гетерогенной гомофазной реакции сопровождается возникновением пространственных волн, визуализуемых структурами Лизеганга. Если реакционная система кинетически одномерна, то эти структуры имеют слоиное строение [формулы (17) – (21)]. В общем случае структура Лизеганга периодична по модулю радиус-вектора, а также по зенитному и по азимутальному углу, чем обуславливается радиально-лучистая форма срастаний в минеральных парагенезисах.

Список литературы

1. Shinnar R., Feng C.A. Structure of complex catalytic reactions: thermodynamic constraints in kinetic modeling and catalyst evaluation // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1985. Vol. 24, № 1. P. 153–170.
2. Herrera-Castro F., del Río J.A. Variational approach to chemical reactions beyond local equilibrium // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2025. Vol. 50, № 1. P. 185-197.
3. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В. Низкотемпературное разделение и концентрирование в условиях образования гетерогенных систем (обзор) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 4. С. 418-433.
4. Титов В.А. Спекание метана с хлором в напылённой плёнке при гелиевых температурах // *Вестник ВолГУ. Серия 1*. 2007-2008. Вып. 11. С. 166–173.

5. Титов В.А. Влияние структурной неравновесности твёрдофазных образцов на низкотемпературный предел скорости фотохимических реакций // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 11. С. 2169–2175.
6. Goldanskii V.I. Chemical reactions at very low temperatures // Annual Review of Physical Chemistry. 1976. vol. 27, № 1. P. 85–126.
7. Крупенин В.Л. Автоколебательные процессы в сильно нелинейных системах в присутствии случайных возмущений // Вестник научно-технического развития. 2008. Т. 14, № 10. С. 54–59.
8. Bird R.B. Theory of diffusion // Advances in Chemical Engineering. 1956. Volume 1. P. 155–239.
9. Molnár F., Izsák F., Lagzi I. Design of equidistant and revert type precipitation patterns in reaction–diffusion systems // Physical Chemistry Chemical Physics. 2008. Vol. 10, № 17. P. 2368–2373.
10. Hedges E.S. Liesegang rings and other periodic structures. London: Chapman & Hall, Ltd., 1932. 122 p.
11. Marchuk M.V., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. Charoite: Experimental studies // Geodynamics & Tectonophysics. 2016. Vol. 7, № 1. P. 105–118.

References

1. Shinnar R., Feng C.A. Structure of complex catalytic reactions: thermodynamic constraints in kinetic modeling and catalyst evaluation // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1985. Vol. 24, № 1. P. 153–170.
2. Herrera-Castro F., del Río J. A. Variational approach to chemical reactions beyond local equilibrium // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 2025, Vol. 50, № 1, pp. 185-197.
3. Rudakov O.B., Selemenev V.F., Rudakova L.V. [Low-temperature separation and concentration in the conditions of the formation of heterogeneous systems (A review)]. Sorbtсионnye i Khromatograficheskie Protsessy, 2019, v. 19, no. 4, p. 418-433. (in Russian)

4. Titov V.A. Spekanie metana s hlorom v napyljonnoj pljonke pri gelievyh temperaturah // Vestnik VolGU. Seriya 1. [Bulletin of Moscow University. Series 1], 2007-2008, issue 11, p. 166–173. (in Russian)
5. Titov V.A. Vlijanie strukturnoj neravnovesnosti tvjordofaznyh obrazcov na nizkotemperaturnyj predel skorosti fotohimicheskikh reakcij // Zhurnal fizicheskoy himii. [Russian journal of physical chemistry], 2011, v. 85, № 11, p. 2169–2175. (in Russian)
6. Goldanskii V.I. Chemical reactions at very low temperatures // Annual Review of Physical Chemistry, 1976, v. 27, № 1, p. 85–126.
7. Krupenin V.L. Avtokolebatel'nye protsessy v sil'no nelineinykh sistemakh v prisutstvii sluchainykh vozmushchenii // Vestnik nauchno-tekhnicheskogo razvitiya. 2008. V. 14, № 10. P. 54–59. (in Russian)
8. Bird R.B. Theory of diffusion // Advances in Chemical Engineering. 1956. Volume 1. P. 155–239.
9. Molnár F., Izsák F., Lagzi I. Design of equidistant and revert type precipitation patterns in reaction–diffusion systems // Physical Chemistry Chemical Physics. 2008. Vol. 10, № 17. P. 2368–2373.
10. Hedges E.S. Liesegang rings and other periodic structures. London: Chapman & Hall, Ltd., 1932. 122 p.
11. Marchuk M.V., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Sokolova T.S., Danilov B.S., Gladkochub D.P. Charoite: Experimental studies // Geodynamics & Tectonophysics. 2016. Vol. 7, № 1. P. 105–118.

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент энергетического факультета Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого

УДК 542.913:666.9.011

**ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ РЕКОМЕНДАЦИЙ
К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ РЕГЛАМЕНТУ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНОЙ
НАНОДОБАВКИ НА ОСНОВЕ SiO₂**

*С.М. Марков, Д.Ю. Малюков, Ю.В. Левченко,
М.А. Шведова*, О.В. Артамонова*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Шведова Мария Александровна, e-mail: marishwedowa@mail.ru*

Данная статья рассматривает особенности разработки научно-обоснованных рекомендаций к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки, интегрирующей два принципа нанотехнологического управления «сверху – вниз» и «снизу – вверх» при модифицировании гидротермально-синтезных систем твердения. Объектами исследования выступают процессы наномодифицирования в эволюционном маршруте образования твердого состояния известково-кремнеземистых систем. Предметом исследования являлись состав, механизм действия и технология синтеза комплексной нанодобавки на основе SiO₂.

Обоснованы требования к компонентному составу комплексных добавок для модифицирования композитов на основе гидротермально-синтезных систем твердения. Предложены основные рекомендации к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки включающие: исходные сырьевые компоненты и требования к ним; описание технологического процесса синтеза; контроль качества и методы испытаний; требования к безопасности, хранению и транспортировке; принципы применения добавки в композитах и прогнозируемые эффекты модифицирования.

Ключевые слова: технологический регламент, гидротермально-синтезные системы твердения, наномодифицирование, комплексные добавки, диоксид кремния.

FEATURES OF DEVELOPING RECOMMENDATIONS FOR THE TECHNOLOGICAL REGULATIONS FOR THE SYNTHESIS OF A COMPLEX NANOADDITIVE BASED ON SiO₂

S.M. Markov, D.Yu. Malyukov, Yu.V. Levchenko, M.A. Shvedova, O.V. Artamonova*

Voronezh State Technical University,

394006, Voronezh, 20-letiya Oktyabrya St., 84, Russian Federation

**Corresponding author: Maria A. Shvedova, e-mail: marishwedowa@mail.ru*

This article examines the key features of developing science-based recommendations for the technological regulations governing the synthesis of a complex nanoadditive. This additive integrates the two principles of nanotechnological control—"top-down" and "bottom-up"—for modifying hydrothermally synthesized curing systems. The research focuses on the processes of nanomodification within the evolutionary pathway of solid-state formation in lime-silica systems. The subject of the study encompassed the composition, mechanism of action, and synthesis technology of a complex nanoadditive based on SiO₂.

Requirements for the component composition of complex additives intended for modifying composites based on hydrothermally synthesized curing systems are substantiated. Core recommendations for the technological regulations governing the synthesis of the complex nanoadditive are proposed, including: initial raw material components and their specifications; description of the synthesis technological process; quality control and testing methods; safety, storage, and transportation requirements; principles for the additive's application in composites and the anticipated modification effects.

Keywords: technological regulations, hydrothermally synthesized curing systems, nanomodification, complex additives, silicon dioxide.

Введение

Современное развитие технологии строительных композитов неразрывно связано с задачами управления их структурой на нано- и микроуровне для достижения заданных эксплуатационных свойств [1 – 10]. Эффективное управление возможно только при целенаправленном воздействии на ключевые стадии эволюционного маршрута формирования твердого состояния: зарождения фазы, рост частиц, агломерация, самопроизвольное структурообразование.

Актуальность данной работы обусловлена необходимостью качественного скачка в свойствах современных строительных материалов. Широко применяемые химические добавки на сегодняшний день исчерпали свой потенциал, поэтому требуется разработка комплексных добавок. При этом технологические решения по наномодифицированию материалов такими добавками направлены на управление процессами структурообразования и твердения на всех его стадиях и масштабных уровнях (нано-, микро-, макро-).

Целью данной работы является рассмотрение особенностей разработки научно-обоснованных рекомендаций к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки, интегрирующей два принципа нанотехнологического управления «сверху – вниз» и «снизу – вверх» для модифицирования цементных систем твердения.

Исходя из поставленной цели, определены основные задачи работы:

- 1) на основе анализа эволюционного маршрута и механизмов наномодифицирования определить основные направления применения комплексных добавок;
- 2) обосновать требования к компонентному составу комплексных добавок для цементных композитов на основании анализа литературных источников;
- 3) сформулировать концепцию добавки, сочетающей принципы «сверху-вниз» и «снизу-вверх»;
- 4) сформулировать рекомендации к технологическому регламенту синтеза комплексной добавки для цементных композитов, включающие требования к сырьевым материалам, этапам процесса синтеза, контролю качества полученного продукта и безопасности производства.

Анализ литературы по исследуемой тематике [3 – 7] позволил установить, что все неорганические системы твердения (на известковой, цементной, силикатной, керамической основе) обладают рядом общих признаков, при их синтезе: в них интегрируются оба нанотехнологических принципа: «сверху-вниз» и «снизу-вверх»; определяющим процессом структурообразования является конденсация вещества; эволюционный маршрут формирования твердого состояния развивается от нано- через мезо- к макроуровню; управление механизмом

конденсации позволяет решать задачи наномодифицирования для повышения эффективности технологии.

В данной работе в качестве исследуемой системы принята гидротермально-синтезная, известково-кремнеземистая система, для которой специфическим признаком является тип физико-химического взаимодействия – гетерогенный процесс гидротермального синтеза аморфных и кристаллических фаз в многокомпонентной механо-активированной тонкодисперсной смеси.

Эволюционный маршрут формирования структуры известково-кремнеземистой системы твердения и основные факторы управления процессом наномодифицирования представлен в таблице 1.

Таблица 1

Стадии эволюционного маршрута и основные факторы управления процессом наномодифицирования

Стадия эволюционного маршрута	Размерный уровень	Структурные составляющие	Основные факторы управления
1. Зарождение фазы (молекулярный отбор)	1 – 100 нм	Отдельный кристалл	1) Степень пересыщения раствора. 2) Наличие центров кристаллизации.
2. Рост частиц (морфологический отбор)	100 – 1000 нм	Кристаллический росток	1) Формирование фрактальной сети растворителя. 2) Тип физико-химической адсорбции на границе фаз.
3. Агломерация (топологический отбор)	1 – 100 мкм	Сросток кристаллов	1) Свободная поверхностная энергия системы. 2) Скорость адсорбции.
4. Самопроизвольное структурообразование	Макро-уровень	Цементирующее вещество	1) Плотность упаковки кристаллов. 2) Соотношение аморфной / кристаллической фаз. 3) Структура пористости.

Разрабатываемая комплексная добавка должна оказывать направленное влияние на несколько основных стадий этого маршрута. Основными принципами управления структурообразованием композиционных материалов, реализуемыми при их наномодифицировании являются нанотехнологические принципы «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Эффективная комплексная нанодобавка должна содержать в своем составе компоненты, результатом действия которых

будет совершенствование процессов структурообразования, гидратации (конденсации) и твердения системы в соответствии с кинетическим критерием и критерием качества получаемого материала, основанное на одновременной реализации обоих нанотехнологических принципов.

Концепции и основания технологии синтеза наноразмерных добавок

Технология синтеза нанодобавок для строительных композитов базируется на двух взаимодополняющих парадигмах.

1. Концепция «управляемой конденсации» – синтез должен быть направлен на создание частиц, способных активно включаться в процессы гетерогенного фазообразования на стадии зарождения и роста новообразований. Основанием служит понимание, что наномодификатор является не инертным наполнителем, а активным участником процесса твердения, снижающим энергию активации и изменяющим морфологию кристаллов.

2. Концепция «иерархической сборки» – технология синтеза должна обеспечивать возможность создания как отдельных наночастиц (5 – 50 нм), так и их контролируемых супраструктур (кластеры, агломераты размером 100 – 300 нм), которые будут выполнять разные функции в системе: отдельные наночастицы – центры кристаллизации, а микроразмерные кластеры – элементы, уплотняющие упаковку.

Таким образом, научные основания химического синтеза, должны включать:

- закономерности механо-химической активации – для синтеза добавок, работающих по принципу «сверху-вниз»;

- закономерности коллоидной химии и процессов самоорганизации – для добавок, работающих по принципу «снизу-вверх»;

- критерий величины удельной поверхности и поверхностной энергии – как ключевой параметр при обосновании степени дисперсности синтезируемых частиц.

На основе анализа литературных данных [5 – 8] предлагается многофакторная классификация нанодобавок, представленная в таблице 2.

Синергетический эффект при наномодифицировании достигается при комбинировании добавок из разных классов, что позволяет управлять процессом твердения на всех стадиях эволюционного маршрута.

Разработка методик синтеза эффективных наномодификаторов

На основе анализа литературы можно сформулировать два основных методических подхода к получению комплексных наноразмерных добавок.

Первый – это методика синтеза высокоактивных центров зародышеобразования (на примере нано-SiO₂). Целью является получение золя аморфного кремнезема с размером частиц 5 – 15 нм, с высокой удельной поверхностью (> 300 м²/г) и реакционной способностью. Реакция, на которой основан синтез – это гидролиз силикатов щелочных металлов или тетраалкилсиликатов в водно-спиртовой среде при контролируемом рН. Основными параметрами синтеза являются скорость добавления реагента, температура (25 – 40 °С), конечное значение рН (9 – 11), концентрация стабилизатора. Ожидаемый механизм действия в композите связан с непосредственным химическим участием частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений, ускорение выделения новой фазы из перенасыщенных растворов, структурообразующая роль.

Технологический эффект обусловлен образованием дополнительного количества низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция, уплотнением структуры, повышением физико-механических характеристик композита.

Второй – это методика создания кластерных нанодобавок на основе SiO₂. Целью является синтез стабильной суспензии, содержащей наноразмерные частицы SiO₂, закрепленных на более крупных носителях (микрокремнезем) или стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) (например, суперпластификатор (СП) Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE).

Методы и подходы включают с себя совместную механохимическую обработку компонентов, направленную на формирование композитных агломератов заданного размера (200 – 500 нм), а также золь-гель синтез в присутствии ПАВ. Ключевыми параметрами синтеза будут дозировки компонентов, режим

механохимической обработки (время, интенсивность), дисперсность получаемых частиц, вид ПАВ.

Ожидаемый механизм действия в композите будет связан с повышением плотности упаковки системы сложения дисперсных частиц, изменением структуры пористости материала, непосредственным химическим участием частиц в гетерогенных процессах фазообразования гидратных соединений. Технологический эффект связан с уплотнением структуры, повышением физико-механических характеристик композита.

Таким образом, разработка эффективных наномодификаторов требует четкого определения их целевой роли в эволюционном маршруте твердения. Современная методика синтеза — это целенаправленное конструирование многофункциональных агентов с заданными размерными характеристиками, поверхностными свойствами и синергетическим потенциалом, основанное на интеграции нанотехнологических принципов «сверху-вниз» и «снизу-вверх».

Рекомендации к технологическому регламенту синтеза комплексной нанодобавки

Наименование продукта: жидкая комплексная добавка «Нано2В1-ГС» для модифицирования гидротермально-синтезных систем твердения.

Назначение: повышение скорости структурообразования, плотности, прочности и долговечности строительных композитов за счет сочетания нанотехнологических принципов «сверху-вниз» и «снизу-вниз».

Область применения: добавка вводится в воду затворения при приготовлении изделий на основе извести и цемента с тонкодисперсными наполнителями.

Исходные сырьевые компоненты и требования к ним. Для синтеза комплексной жидкой нанодобавки «Нано2В1-ГС» используются следующие компоненты:

- 1) Прекурсоры для синтеза золя наноразмерного кремнезема:
 1. Раствор силиката натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 0,1 моль/л.
 2. Раствор соляной кислоты (HCl) с концентрацией 0,1 моль/л.
 3. Дистиллированная вода для приготовления растворов.

Классификация наномодификаторов по функциональной роли
в структурообразовании

Роль добавки в структуре композита	Размерный диапазон	Примеры	Основная роль в структурообразовании	Нанотехнологический принцип, механизм действия
Центры кристаллизации	1 – 20 нм	Нано-SiO ₂ (5 – 10 нм), золь Fe(OH) ₂ (5 – 10 нм), цеолитный золь (0,8 – 1,2 нм)	Инициирование и ускорение процесса зарождения новой фазы. Уменьшение энергии активации.	«Снизу-вверх»: прямое химическое участие в гетерогенных процессах.
Структурные модификаторы	20 – 100 нм	Золь Al(OH) ₂ (30 – 50 нм), нанотрубки хризотила (25 – 50 нм)	Изменение морфологии и топологии растущих кристаллов. Формирование определенного типа межкристаллитных контактов.	«Снизу-вверх»: направленная адсорбция на гранях растущих кристаллов.
Уплотнители и микронаполнители	100 нм – 1 мкм	Микрокремнезем (100 – 300 нм), «Астрален-С» (300 нм), природный монтмориллонит (< 1 мкм)	Повышение плотности упаковки системы. Заполнение межзернового пространства. Зонирование структуры.	«Сверху-вниз»: улучшение дисперсного состава системы сложения.
Армирующие элементы	1 нм – 10 мкм	Углеродные нанотрубки (2 нм), шунгит (0,1 – 10 мкм)	Дисперсное армирование. Повышение прочности и трещиностойкости за счет перераспределения напряжений.	Сочетание принципов: диспергирование («сверху-вниз») и формирование прочных связей с матрицей («снизу-вверх»).
Реологические модификаторы (ПАВ)	Молекулярный уровень – нанокластеры	Пластификаторы	Управление агрегативной устойчивостью системы, вязкостью, водопотребностью. Формирование фрактальной сети растворителя.	«Сверху-вниз»: изменение поверхностных свойств частиц на стадии приготовления смеси.

Назначение: получение золя аморфного нанокремнезема (SiO₂·nH₂O) с размером частиц 5 – 10 нм методом золь-гель синтеза.

2) Основные функциональные компоненты добавки:

1. Углеродные нанотрубки (УНТ) фуллероидного типа: многостенные, $d = 2 - 5$ нм, степень чистоты ≥ 90 %.

2. СП на основе поликарбоксилатных эфиров (Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE): водный раствор, содержание сухого вещества ~ 40 %.

Пример расчёта компонентов для получения 1 л добавки с содержанием ~ 10 % сухого остатка.

Объём золя нано-SiO₂ (5 % активного SiO₂): ~ 200 мл.

Масса УНТ: 0,5–1,0 г

Объём суперпластификатора Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE: ~ 50 мл.

Объём воды дистиллированной: до 1 л.

Раствор NaOH (10 %) для корректировки pH.

Технологический процесс синтеза включает в себя следующие стадии.

1 стадия: подготовка компонентов. Нано-SiO₂ используется в виде готового золя. УНТ подвергаются предварительной сухой механо-активации в высокоскоростном дисмембраторе (15 мин) для деагломерации (прием «сверху-вниз» для самой добавки).

2 стадия: приготовление дисперсионной среды. В реактор с мешалкой заливается расчетное количество деионизированной воды. При включенной мешалке (200 об/мин) постепенно вводится СП «Sika[®] ViscoCrete[®] 20 HE». Полученный раствор перемешивается 10 минут.

3 стадия: введение и диспергирование твердых компонентов. В дисперсионную среду при интенсивном перемешивании (500 об/мин) медленно вводится золь нано-SiO₂. Постепенно загружаются активированные УНТ. Полученный раствор перемешивается 20 минут. Далее включают ультразвуковой диспергатор (УЗ-обработка, 22 кГц, мощность 1 кВт) на 30 минут для достижения максимальной степени дисперсности и деагломерации УНТ. При этом поддерживается постоянная температура (не выше 40 °C).

4 стадия: стабилизация и гомогенизация. Доведение pH смеси до $10,5 \pm 0,5$ с помощью раствора NaOH. Финишная гомогенизация на роторно-

пульсационном аппарате в течение 15 минут. Отстаивание в течение 24 часов для удаления макропузырьков воздуха.

5 стадия: фильтрация и фасовка. Фильтрация через фильтр с размером ячеек 50 мкм для удаления случайных крупных агломератов. Фасовка в полиэтиленовые канистры или емкости с антикоррозионным покрытием.

Контроль качества и методы испытаний. Приемо-сдаточные испытания каждой партии включают контроль: внешнего вида (однородная жидкость серого цвета без видимых расслоений и осадка); плотности – 1,10 – 1,15 г/см³ (ареометр); рН = 10,0 – 11,0 (рН-метр); содержания сухого остатка 8 – 12 % (высушивание при температуре 105 °С).

Предъявляются следующие требования к безопасности, хранению и транспортировке. Безопасность: все работы, связанные с синтезом добавки проводить в вытяжном шкафу. Использовать резиновые перчатки, защитные очки, респиратор (особенно при работе с сухими УНТ). Избегать контакта с кожей и вдыхания аэрозолей. Хранение: в герметично закрытой таре, в защищенном от прямых солнечных лучей месте при температуре от + 5 °С до + 30 °С. Срок годности: 6 месяцев со дня изготовления. При расслоении допускается повторное перемешивание. Транспортировка любым видом транспорта в соответствии с правилами перевозки жидких химических продуктов.

Рекомендации по применению нанодобавки «Нано2В1-ГС». Разработанная комплексная нанодобавка «Нано2В1-ГС» предназначена для модифицирования известково-кремнезёмистых систем с целью управления их структурой и свойствами на всех стадиях эволюционного маршрута твердения. Для достижения прогнозируемых эффектов рекомендуется придерживаться следующих общих принципов применения (рис. 1).

1. *Способ введения и подготовка.* Добавка вводится в виде готовой жидкой суспензии непосредственно в воду затворения перед перемешиванием с сухими компонентами.

2. *Дозировка.* Оптимальная эффективная дозировка добавки составляет 0,5–1,5 % от массы вяжущего (цемента или извести). Конкретное значение рекоменду-

ется устанавливать в зависимости от требуемых технологических и эксплуатационных свойств конечного композита (подвижность смеси, сроки схватывания, целевая прочность) с помощью предварительных лабораторных испытаний.

3. *Совместимость и подбор состава.* Перед первым применением с конкретным видом вяжущего и комплексом других химических добавок (суперпластификаторы, ускорители, воздухововлекающие) обязательно проводится тест на совместимость для исключения негативных взаимодействий (неконтролируемое изменение сроков схватывания, потеря подвижности).

4. *Особенности твердения.* Введение добавки способствует ускоренному набору прочности на ранних стадиях. Это позволяет сокращать время тепловлажностной обработки изделий или, в ряде случаев, полностью отказываться от неё при нормальных температурных условиях (не ниже + 15 °С).

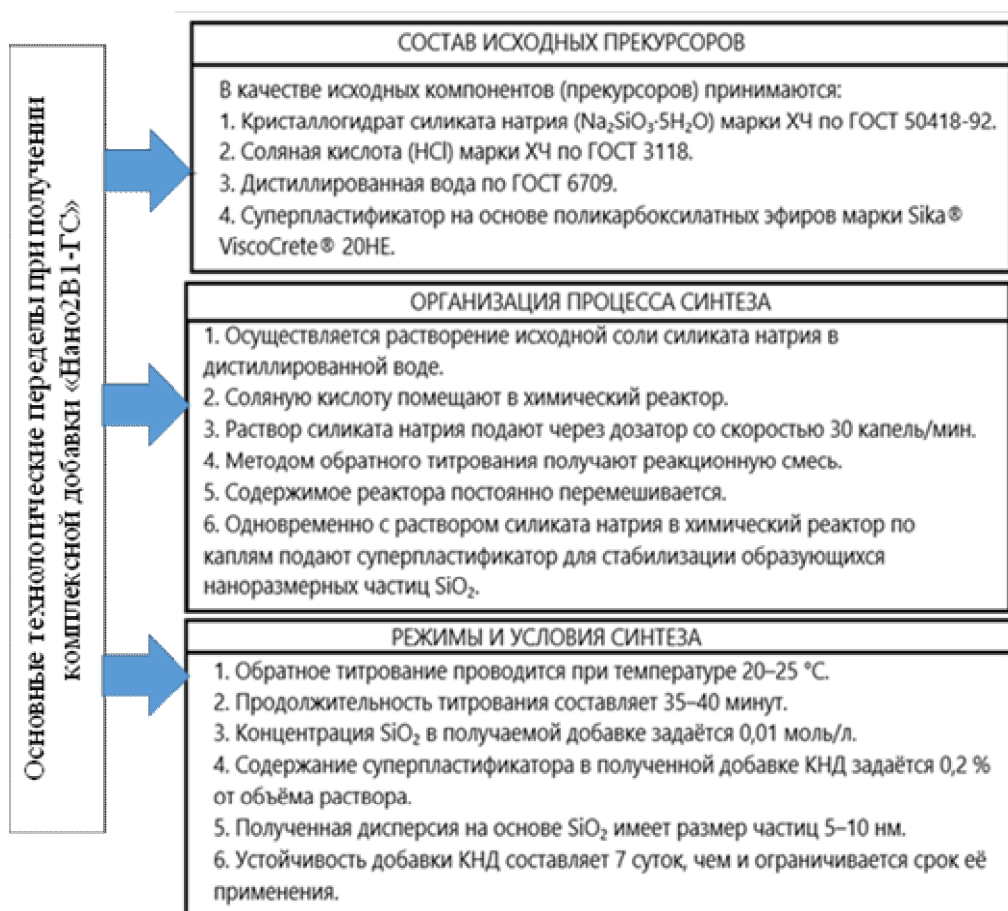


Рис. 1. Блок-схема основных технологических переделов при получении комплексной добавки «Нано2В1-ГС»

Заключение

Предполагается, что применение комплексной добавки «Нано2В1-ГС» в дозировке 0,5 – 1,5% от массы вяжущего в гидротермально-синтезных системах позволит: 1) по критерию скорости твердения (τ): сократить сроки достижения марочной прочности на 25 – 40 %; 2) по критерию качества (R): повысить марочную прочность на сжатие на 20 – 35 %, повысить плотность, снизить проницаемость композита; 3) по критерию энергоемкости (E): снизить энергозатраты за счет сокращения времени тепловлажностной обработки или возможности отказа от нее для достижения требуемых прочностных показателей; 4) по структурным критериям: сформировать упорядоченную, плотную, мелкокристаллическую структуру композита с элементами дисперсного армирования.

Список литературы

1. Sanchez F. Nanotechnology in concrete – A review // *Construction and Building Materials*. 2010. V. 24(11). P. 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>
2. Латышевская Н.И., Стрекалова А.С.. Экологические проблемы развития нанотехнологий // *Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 3: Экономика. Экология*. 2011. № 1(18). С. 224–230.
3. Королев Е.В. Нанотехнология в строительном материаловедении // *Вестник МГСУ*. 2017. Т. 12, № 7(106). С. 711-717
4. Потапов В.В., Гордеева Е.В., Шитиков Е.С., и др. Модифицирование цементных материалов малыми дозами гидротермального нанокремнезема и пластифицирующими добавками // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2021. № 3(48). С. 94–103.
5. Гусев, Б. В. Нанотехнологии в строительном материаловедении: краткий обзор // *Вестник науки и образования Северо-Запада России*. 2022. Т. 8, № 4. С. 9–19.
6. Толмачева Е.А., Мусакулова С.В., Грешняков Е.Д. Структурные особенности гибридного материала на основе функционализированных углерод-

ных нанотрубок и керамической нанокристаллической матрицы // Вестник Пермского университета. Физика. 2018. № 4(42). С. 25–30.

7. Кондаков А.И., Михалева З.А., Ткачев А.Г., и др. Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2014. Т. 6, № 4. С. 31–44.

8. Артамонова О.В. Основы наномодифицирования структуры неорганических систем твердения: монография. Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2024. 256 с.

9. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

10. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Чернышов Е.М. Эффективность применения комплексных наноразмерных добавок для цементных систем // Неорганические материалы. 2017. № 10. С. 1105–1110.

11. Артамонова О.В., Славчева Г.С., Шведова М.А. Эффективность применения добавок нанотубулярной морфологии для модифицирования цементных систем // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 110–116.

References

1. Sanchez F. Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. 2010. V. 24(11). P. 2060–2071.

2. Latyshevskaya N.I., Strekalova A.S. Ecological problems of nanotechnology development // Bulletin of Volgograd State University. Series 3: Economics. Ecology. 2011. No. 1(18). Pp. 224–230. (in Russian)

3. Korolev E.V. Nanotechnology in building materials science // Bulletin of MGSU. 2017. V. 12. No. 7(106). Pp. 711–717. (In Russian)

4. Potapov V.V., Gordeeva E.V., Shitikov E.S., and others. Modification of cement materials with small doses of hydrothermal nanosilicon and plasticizing addi-

tives // Bulletin of the Engineering School of the Far Eastern Federal University. 2021. No. 3(48). Pp. 94–103. (In Russian)

5. Gusev B.V. Nanotechnology in building materials science: a brief overview // Bulletin of Science and Education of the North-West of Russia. 2022. V. 8. No. 4. Pp. 9–19. (In Russian)

6. Tolmacheva E.A., Musakulova S.V., Greshnyakov E.D. Structural features of a hybrid material based on functionalized carbon nanotubes and a ceramic nanocrystalline matrix // Bulletin of the Perm University. Physics. 2018. No. 4(42). Pp. 25–30. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2018-4-25-30> (In Russian)

7. Kondakov A.I., Mikhaleva Z.A., Tkachev A.G., et al. Modification of the matrix of a building composite by functionalized carbon nanotubes // Nanotechnology in construction: scientific online journal. 2014. V. 6. No. 4. Pp. 31–44.

8. Artamonova O.V. Fundamentals of nanomodification of the structure of inorganic hardening systems: monograph. Moscow; Vologda: Infra-Engineering, 2024. 256 p. (In Russian)

9. Artamonova O.V. Synthesis of nanomodifying additives for the technology of building composites: monograph. Voronezh: VGASU, 2016. 100 p. (In Russian)

10. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Chernyshov E.M. Effectiveness of combined nanoadditives for cement systems // Inorganic Materials. 2017. V. 53. No. 10. P. 1080–1085.

11. Artamonova O.V., Slavcheva G.S., Shvedova M.A. Effectiveness of Nanotubular Additives in the Modification of Cement Systems // Inorganic Materials. 2020. V. 56. No. 1. P. 105–110.

Марков Сергей Михайлович – студент группы БМТ-231, факультет радиотехники и электроники, ВГТУ

Малюков Данил Юрьевич – студент группы БМТ-231, факультет радиотехники и электроники, ВГТУ

Левченко Юлия Вадимовна – студент группы БМТ-231, факультет радиотехники и электроники, ВГТУ

Шведова Мария Александровна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Артамонова Ольга Владимировна – д-р техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

УДК 574.5

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ
МИКРОПЛАСТИКОВ (ЧАСТЬ 2)**

О.Б. Рудаков¹, А.А. Лукин^{2,3}, А.Л. Вебер⁴

¹*Воронежский государственный технический университет, Россия,
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

²*Южно-Уральский государственный аграрный университет, Россия,
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 75*

³*Южно-Уральский государственный университет (национальный
исследовательский университет), Россия, 454080, Челябинск,
проспект Ленина, 76*

⁴*Омский государственный аграрный университет им. П.А. Столыпина,
Россия, 644008, г. Омск, Институтская пл., д. 1.*

**Адрес для переписки: Лукин Александр Анатольевич, e-mail: lukin3415@gmail.com*

Статья посвящена рассмотрению современных электрохимических методов идентификации микропластиков в окружающей среде. Описаны различные подходы, такие как амперометрия, вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия, применяемые для детекции и количественного анализа микропластиков. Приведен подробный анализ эффективности каждого метода, подчеркивая преимущества электрохимических устройств благодаря их простоте, скорости и удобству эксплуатации в полевых условиях.

Особое внимание уделено перспективным направлениям развития технологий, таким как комбинация электрохимической импедансной спектроскопии с проточной цитометрией и интегральные системы на основе микросенсоров. Рассмотрены проблемы точности и специфичности существующих методик, необходимость дальнейшего исследования взаимодействия микропластиков с различными матрицами среды и потенциальные пути улучшения

электрохимических платформ для надежного и точного мониторинга содержания микропластиков.

Ключевые слова: электрохимический анализ, микропластики, амперометрия, импедансная спектроскопия, биосенсоры, мониторинг загрязнения

ELECTROCHEMICAL METHODS OF MICROPLASTIC IDENTIFICATION (PART 2)

O.V. Rudakov¹, A.A. Lukin^{2,3}, A.L. Veber⁴

¹*Voronezh State Technical University, Russia, 394006, Voronezh, 20-letiya Oktyabrya St., 84*

²*South Ural State Agrarian University, Russia, 454080, Chelyabinsk, Lenin Ave., 75*

³*South Ural State University (National Research University), Russia, 454080, Chelyabinsk, Lenin Ave., 76*

⁴*Omsk State Agrarian University named after P.A. Stolypin, Russia, 644008, Omsk, Institutskaya Pl., Bldg. 1*

**Corresponding author: Aleksander A. Lukin, e-mail: lukin3415@gmail.com*

This article examines modern electrochemical methods for identifying microplastics in the environment. Various approaches, such as amperometry, voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy, used for the detection and quantification of microplastics are described. A detailed analysis of the effectiveness of each method is provided, highlighting the advantages of electrochemical devices due to their simplicity, speed, and ease of operation in the field. Particular attention is paid to promising areas of technological development, such as the combination of electrochemical impedance spectroscopy with flow cytometry and integrated microsensor-based systems. The article discusses the accuracy and specificity of existing methods, the need for further research into the interaction of microplastics with various environmental matrices, and potential avenues for improving electrochemical platforms for reliable and accurate monitoring of microplastic content.

Keywords: electrochemical analysis, microplastics, amperometry, impedance spectroscopy, biosensors, pollution monitoring

Введение

Несмотря на широкое применение электрохимических сенсоров для определения наличия загрязняющих веществ в окружающей среде, включая микропластик (МП), их использование для обнаружения непосредственно МП встречается сравнительно редко и получило распространение относительно

недавно. Разработка электрохимических датчиков, предназначенных для выявления МП, представляет особый интерес ввиду экономичности, оперативности, удобства применения и портативности электрохимических устройств. В отличие от традиционных аналитических подходов, электрохимические методы легко адаптируются для анализа различных образцов в полевых условиях, поскольку не требуют предварительной подготовки или очистки проб от МП.

Основная часть

К настоящему моменту для контроля и количественного определения МП применялись такие методы, как амперометрия, вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) без использования меток. С помощью датчика на основе ЭИС в сочетании с проточной цитометрией были идентифицированы частицы полиэтилена (PE). Детектор включал в себя ячейку ЭИС с платами, покрытыми золотом, на которых были размещены электроды с золотым покрытием, и цитометр для определения частиц (рис. 1).

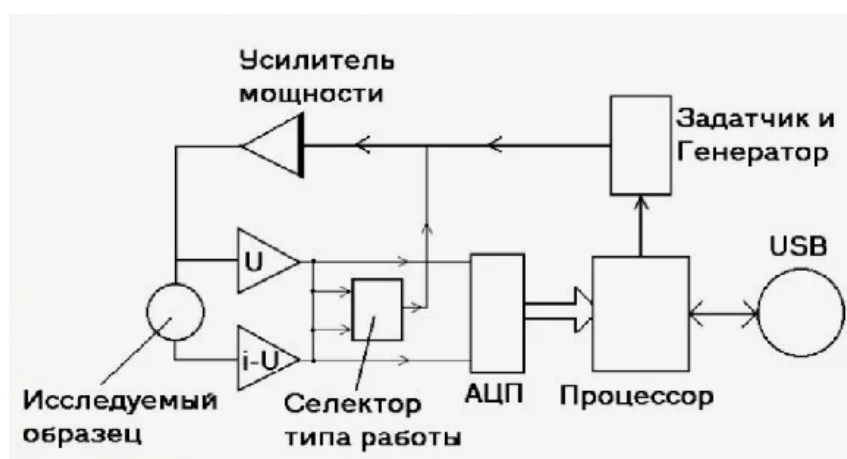


Рис. 1. Структурная схема импедансметра

Концепция данного подхода базируется на изменении реальной составляющей импеданса в зависимости от объема частицы на низких частотах. Таким образом, на низких частотах изменение импеданса пропорционально

объему частиц МП и обусловлено их прохождением через электроды (рис. 1). Этот метод позволяет различать пластиковые и биологические частицы на любой наблюдаемой частоте. Важно отметить, что МП вызывали положительное изменение импеданса, тогда как биологические частицы – отрицательное, что делает данную платформу подходящей для обнаружения МП в сложных матрицах [1 – 3].

Чувствительность датчика и его способность к выявлению и различению МП различных размеров оценивались в режиме реального времени посредством сравнения потока дистиллированной воды с водой, содержащей известные МП. При наличии МП в исследуемой жидкости импеданс изменяется, формируя пики, позволяющие определить размер частиц. Используя линейную зависимость между диаметром частиц и кубическим корнем фактического изменения импеданса, была установлена взаимосвязь между изменением импеданса и размером частиц. В результате, данный датчик способен измерять и определять, как РЕ (212–1000 мкм), так и микрочастицы (содержащие биологические компоненты, с размерами от 210 до 1200 мкм). Согласно данным, приведенным Colson В.С. и Michel А.Р.М., датчик демонстрировал степень восстановления более 90% для МП в диапазоне размеров 100–300 мкм и уровень ложноположительных результатов в 1% при идентификации биологических материалов как МП. Несмотря на успешное выявление МП с использованием ЭИС – подхода без меток – датчики следующего поколения должны быть ориентированы на обнаружение МП в полевых условиях, а также на дифференциацию различных типов МП, помимо РЕ [4].

Сферические микрочастицы РЕ размером 1–22 мкм также выявлялись с помощью вольтамперометрии ударных столкновений. Метод электродных столкновений часто применяется для изучения частиц, находящихся во взвешенном состоянии в растворе. При измерениях с применением хроноамперометрии регистрировался быстрый отклик тока, обусловленный взаимодействием частиц с микроэлектродом из углеродного волокна. В электрохимической ячейке с тремя электродами поддерживалось определенное напряжение для наблюдения за протеканием необходимой реакции.

Фиксация изменения сигнала происходила при столкновении частицы с электродом. На рисунке 2 показан переходный отклик тока, возникающий при столкновении частиц с электродом [4].

Форма пиков, происходящего при столкновении частиц с электродом изучалась для идентификации МП. На хроноамперограмме всплеск тока является следствием столкновения МП РЕ с рабочим электродом. Это связано с уменьшением количества кислорода в МП РЕ. Была обнаружена высокая корреляция ($R^2 = 0,96$) между концентрацией МП и частотой пиков, что демонстрирует потенциал данного метода.

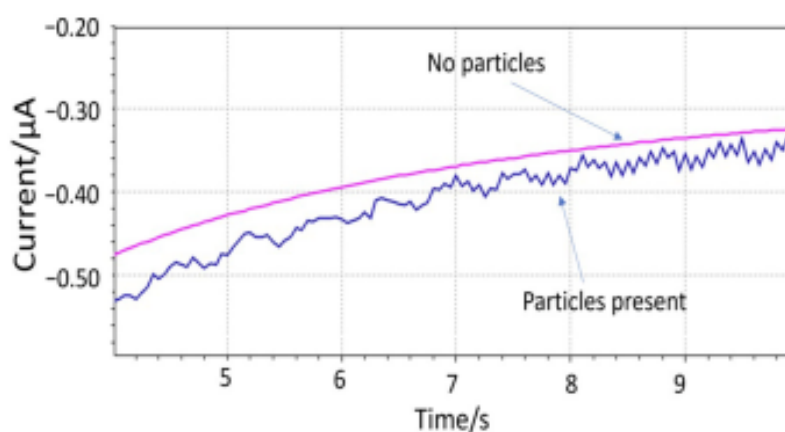


Рис. 2. Хроноамперограмма, изображающая переходный сигнал ток-время, возникающий в результате столкновения между МП и электродом

Данный метод по сравнению с альтернативными способами обнаружения, обеспечивает более высокую точность и стабильность измерений МП. Метод был продемонстрирован для обнаружения электроизолирующих МП, но может быть применим и для обнаружения проводящих частиц.

Альтернативный способ обнаружения МП – метод последовательной фарадеевской концентрационной поляризации ионов [5]. МП разделяются в зависимости от их электрофоретической подвижности под действием поляризации концентрации фарадеевских ионов. Взаимодействие МП с градиентами электрического поля определяется их электрофоретической подвижностью. Частицы с повышенной электрофоретической подвижностью концентрируются в об-

ластях с низким электрическим полем, в то время как частицы с более низкой подвижностью – в областях с более сильным электрическим полем. МП разделялись по отдельным каналам при помощи тройника с биполярными электродами. Зоны истощения ионов и градиенты электрического поля формируются поперек отверстия разделенного канала (BPE). Таким образом, происходит разделение МП: частицы с более высокой электрофоретической подвижностью направляются в нижний канал, а с более низкой – в верхний. Поток МП PS в тройном микроканале контролировался фарадеевской концентрационной поляризацией ионов. Благодаря этому подходу можно непрерывно фокусировать, сортировать и разделять МП. Разделение на группы возможно, поскольку МП взаимодействуют с градиентами электрического поля и различимы при помощи оптической и люминесцентной микроскопии в зависимости от скорости их перемещения в электрическом поле [6 – 9].

В тройниковых микроканалах МП сортировались по размеру и электрофоретической подвижности в направлении траектории перемещения МП градиентами электрического поля по мере приближения к катодному концу биполярных электродов (рис. 3).

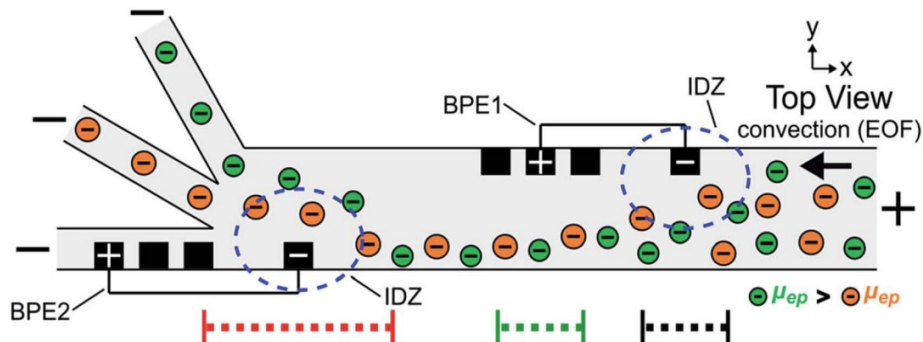


Рис. 3. Схема микрофлюидной конфигурации, используемой для серийных фарадеевских экспериментов по поляризации концентрации ионов

Помимо выделения или предварительного концентрирования различных МП по требованию, в обход мембранного разделения, этот подход еще больше упрощает технологию, позволяя непрерывно контролировать концентрацию МП в

водных системах в оперативном режиме. Важно отметить, что возможность сочетания фарадеевской концентрационной поляризации ионов с различными методами увеличивает возможности разработчиков сенсоров. Несмотря на это, данный потенциал в обнаружении МП до сих пор практически не использовался.

В последнее время многоцелевые Рамановские спектрометры послужили основой для создания недорогой и высокопроизводительной технологии [10 – 12]. В микрожидкостном датчике, созданном на основе серебряной проволоки, для определения изменений тока использовалась транслокация аналита (MG) через плотное сужение. Устройство применялось для обнаружения MG в чайных пакетиках и идентификации водорослей, что демонстрирует ценность данного метода для подсчета и выявления МЧ в присутствии биологических частиц, что до сих пор остается серьезной проблемой.

Изображения основных компонентов, чувствительной зоны, крышек и электродов представлены на рисунках 4 а–d.

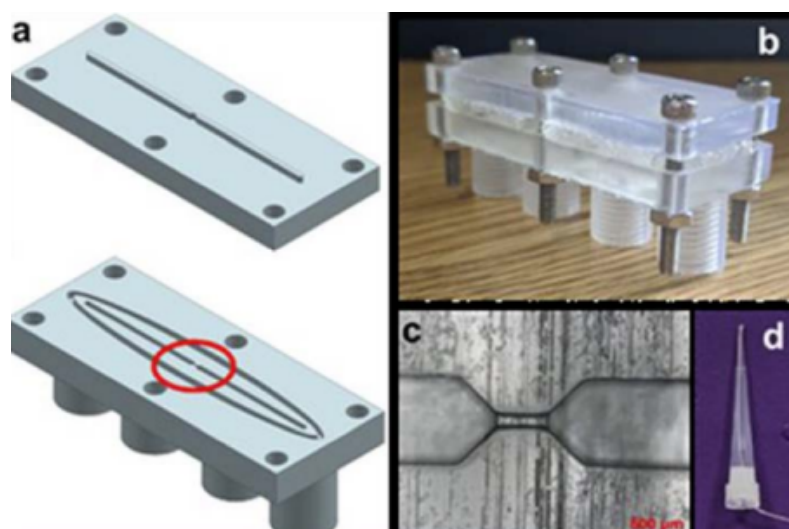


Рис. 4. (а) Конструкция устройства, (b) изображение устройства в собранном виде, (c) изображение чувствительных зон, сделанное оптическим микроскопом, (d) серебряная проволока, встроенная в наконечник пипетки

Крышки могут быть различной конструкции. Первый вариант представляет собой поверхность, напоминающую ацетатную пленку первого поколения. Устройство имеет напечатанную резьбу для подсоединения насосов, так как

оно разрабатывалось для интеграции в систему подачи. Вторым отличием от первого поколения помимо конструкции крышки является интеграция винтовой резьбы электродов. Устройство позволяет быстро анализировать жидкости объемом до 1 мл в минуту на предмет наличия водорослей и МП.

В дополнение к импедиметрическим и амперометрическим датчикам МП были разработаны другие модели двухрежимных датчиков [13 – 16]. Использование электроактивных бактерий в микробных электрохимических системах оказалось многообещающим в качестве энергоэффективного метода обнаружения МП в сточных водах. Биопленки подвергались воздействию МП для изучения их реакции, а также электрохимических характеристик, формы и микробиологической организации биопленок.

Микробные электролизные элементы (МЭЭ) могут применяться для оценки концентрации микропластика (МП) и характеристики полиэтилена МП (PE-MP) на основе экзоэлектрогенных биопленок. В перспективе, для расширения возможностей применения в естественных условиях, МЭЭ могут быть адаптированы для различения типов и размеров МП. Данный подход также подходит для извлечения МП в системах микроэлектрохимической очистки сточных вод. Несмотря на использование электрохимических методов для удаления МП, область разработки датчиков для их обнаружения остается недостаточно исследованной. Необходимо активизировать научные исследования и создать более совершенные датчики МП, несмотря на наличие успешно функционирующих электрохимических прототипов.

Заключение

Разнообразие подходов к очистке МП открывает широкие перспективы для создания инновационных инструментов анализа. К примеру, восстановление МП посредством анодного окисления или восстановления может служить косвенным методом сенсорного анализа, включая обнаружение коагуляции МП, выявление продуктов их распада, исследование взаимодействия МП с биопленками или другими биологическими веществами, а также идентифика-

цию и дифференциацию МП. Стандартизация методов выделения, характеристик, мониторинга в окружающей среде и отслеживания МП, а также их обнаружение в различных пробах (почва, почвенные воды, водоемы, сточные и промышленные воды, сельскохозяйственные угодья и воздух) являются актуальными задачами в развитии электрохимических датчиков для МП. Электрохимические устройства также могут обеспечить непрерывный мониторинг перемещения и преобразования МП в окружающей среде в реальном времени. Распад МП на более мелкие наночастицы (НЧ) является важным аспектом химии МП, поэтому требуется идентификация и мониторинг пластиковых частиц, образующихся после их разрушения. В связи со склонностью МП к взаимодействию и адсорбции других биомолекул, изучение этих взаимодействий электрохимическими методами способно открыть новые горизонты в процессах очистки и мониторинга МП.

Список литературы

1. Collard, F., Gilbert, B., Eppe, G., et al. Detection of Anthropogenic Particles in Fish Stomachs: An Isolation Method Adapted to Identification by Raman Spectroscopy // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2015. № 69. P. 331–339.
2. Shimizu, K., Sokolov, S.V., Kätelhön, E., et al. In situ Detection of Microplastics: Single Microparticle-electrode Impacts // *Electroanalysis.* 2017. № 29. P. 2200–2207.
3. Schuldt, T., Gkatzelis, G.I., Wesolek, C., et al. Electrochemical sensors onboard a Zeppelin NT: In-flight evaluation of low-cost trace gas measurements // *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 2022. № 20. P. 8–22.
4. Colson B.C., Michel A.P.M. Flow-Through Quantification of Microplastics Using Impedance Spectroscopy // *ACS Sensors.* 2021. № 6 (1). P. 238–244.
5. Okoffo, E.D., Ribeiro, F., Brien, J.W.O., et al. Identification and quantification of selected plastics in biosolids by pressurized liquid extraction combined with double-shot pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry // *Sci. Total Environ.* 2020. № 71(5). P. 136924.

6. Miller, M.E., Kroon, F.J., Motti, C.A. Recovering microplastics from marine samples: a review of current practices // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. № 12(3). P. 6–18.
7. Medrano, D., Leslie, H.A., Quinn, B. Microplastics in drinking water: A review and assessment // *Current Opinion in Environmental Science and Health.* 2019. № 7. P. 69–75.
8. Li, J., Liu, H., Paul Chen, J. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection // *Water Res.* 2018. № 137. P. 362–374.
9. Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs // *Water Res.* 2015. № 75. P. 63–82.
10. Pollard M., Hunsicker E., Platt M. A tunable three-dimensional printed microfluidic resistive pulse sensor for the characterization of algae and microplastics // *ACS Sensors.* 2020. № 5(8). P. 2578-2586.
11. Brazey, B., Cottet, J., Bolopion, A., et al. Impedance-Based Real-Time Position Sensor for Lab-on-a-Chip Devices // *Lab Chip.* 2018. № 18. P. 818–831.
12. Cabernard, L., Roscher, L., Lorenz, C., et al. Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment // *Environ. Sci. Technol.* 2018. № 52. P. 13279–13288.
13. Shimizu, K., Sokolov, S.V., Kätelhön, E., et al. In situ Detection of Microplastics: Single Microparticle-electrode Impacts // *Electroanalysis.* 2017. № 29. P. 2200–2207.
14. Elert A.M., Becker R., Duemichen E., et al. Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters? // *Environ. Pollut.* 2017. № 231. P. 1256–1264.
15. Löder M.G.J., Kuczera M., Mintenig S., et al. Focal Plane Array Detector-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging for the Analysis of Microplastics in Environmental Samples. *Environ // Chem.* 2015. № 12. P. 563–581

16. Zhang, X., et al. Rapid Monitoring Approach for Microplastics Using Portable Pyrolysis-Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2020. № 92. P. 4656–4662.

References

1. Collard, F., Gilbert, B., Eppe, G., et al. Detection of Anthropogenic Particles in Fish Stomachs: An Isolation Method Adapted to Identification by Raman Spectroscopy // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2015. № 69. P. 331–339.

2. Shimizu, K., Sokolov, S.V., Kästelhön, E., et al. In situ Detection of Microplastics: Single Microparticle-electrode Impacts // *Electroanalysis.* 2017. № 29. P. 2200–2207.

3. Schuldt, T., Gkatzelis, G.I., Wesolek, C., et al. Electrochemical sensors onboard a Zeppelin NT: In-flight evaluation of low-cost trace gas measurements // *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* 2022. № 20. P. 8-22.

4. Colson, B.C., Michel A.P.M. Flow-Through Quantification of Microplastics Using Impedance Spectroscopy // *ACS Sensors.* 2021. № 6 (1). P. 238-244

5. Okoffo E.D., Ribeiro F., Brien J.W.O., et al. Identification and quantification of selected plastics in biosolids by pressurized liquid extraction combined with double-shot pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry // *Sci. Total Environ.* 2020. № 71(5). P. 136924.

6. Miller M.E., Kroon F.J., Motti C.A. Recovering microplastics from marine samples: a review of current practices // *Mar. Pollut. Bull.* 2017. № 12(3). P. 6–18.

7. Medrano D., Leslie H.A., Quinn B. Microplastics in drinking water: A review and assessment // *Current Opinion in Environmental Science and Health.* 2019. № 7. P. 69–75.

8. Li J., Li H., Paul Chen J. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection // *Water Res.* 2018. № 137. P. 362–374.

9. Eerkes-Medrano D., Thompson R.C., Aldridge D.C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs // *Water Res.* 2015. № 75. P. 63–82.

10. Pollard M., Hunsicker E., Platt M. A tunable three-dimensional printed microfluidic resistive pulse sensor for the characterization of algae and microplastics // *ACS Sensors*. 2020. № 5(8). P. 2578-2586.
11. Brazey B., Cottet J., Bolopion A., et al. Impedance-Based Real-Time Position Sensor for Lab-on-a-Chip Devices // *Lab Chip*. 2018. № 18. P. 818–831.
12. Cabernard L., Roscher L., Lorenz C., et al. Comparison of Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Quantification of Microplastics in the Aquatic Environment // *Environ. Sci. Technol.* 2018. № 52. P. 13279–13288.
13. Shimizu K., Sokolov S.V., Kätelhön E., et al. In situ Detection of Microplastics: Single Microparticle-electrode Impacts // *Electroanalysis*. 2017. № 29. P. 2200–2207.
14. Elert A.M., Becker R., Duemichen E., et al. Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters? // *Environ. Pollut.* 2017. № 231. P. 1256–1264.
15. Löder M.G.J., Kuczera M., Mintenig S., et al. Focal Plane Array Detector-Based Micro-Fourier-Transform Infrared Imaging for the Analysis of Microplastics in Environmental Samples. *Environ // Chem*. 2015. № 12. P. 563–581.
16. Zhang, X., et al. Rapid Monitoring Approach for Microplastics Using Portable Pyrolysis-Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* 2020. № 92. P. 4656–4662.

Рудаков Олег Борисович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Лукин Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры пищевые и биотехнологии, ЮУрГУ (НИУ)

Вебер Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры продуктов питания и пищевой биотехнологии агротехнологического факультета, Омский ГАУ

УДК 666.982:620.179.1

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СПЕКТРЫ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ
КОМПЛЕКСОВ: УЛЬТРАЗВУКОВОЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНЫЕ
КОРРЕЛЯЦИИ**

*Э.Р. Кудоярова, Ю.В. Левченко, Д.Ю. Малюков, С.М. Марков,
С.А. Яровой, О.Б. Кукина*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84*

**Адрес для переписки: Кукина Ольга Борисовна, e-mail: okukina@cchgeu.ru*

В статье представлены результаты теоретического исследования, направленного на установление корреляции между структурой органо-минеральных комплексов (ОМК) на основе глин и их релаксационными характеристиками. Актуальность работы обусловлена потребностью в создании новых строительных материалов с программируемыми свойствами и прогнозируемым долговременным поведением. Проведен анализ механизмов модификации глинистых минералов органическими соединениями (адсорбция, интеркаляция, экзофолиация). В качестве ключевого метода диагностики обосновано применение ультразвуковой спектроскопии, позволяющей изучать релаксационные процессы в широком частотном диапазоне. Показано, что параметры ультразвукового поля (скорость распространения и затухание) несут информацию о прочности межфазных границ и общей структуре композита, что может быть использовано для неразрушающего контроля качества и прогнозирования эксплуатационных свойств материалов на основе ОМК.

Ключевые слова: органо-минеральные комплексы (ОМК), модифицированные глины, релаксационные характеристики, ультразвуковая спектроскопия, строительные материалы, структура, композиционные материалы.

**RELAXATION SPECTRA OF ORGANIC-MINERAL COMPLEXES:
ULTRASONIC ANALYSIS AND STRUCTURAL CORRELATIONS**

E.R. Kudoyarova, Y.V. Levchenko, D.Y. Malyukov, S.M. Markov, S.A. Yarovoy, O.B. Kukina

**Corresponding author: Olga B. Kukina, e-mail: okukina@cchgeu.ru*

The article presents the results of a theoretical study aimed at establishing a correlation between the structure of organo-mineral complexes (OMCs) based on clays and their relaxation characteristics. The relevance of the work is determined by the need to create new building materials with programmable properties and predictable long-term behavior. The analysis of the mechanisms of modification of clay minerals by organic compounds (adsorption, intercalation, exfoliation) is carried out. The use of ultrasonic spectroscopy, which makes it possible to study relaxation processes in a wide frequency range, is justified as a key diagnostic method. It is shown that the parameters of the ultrasonic field (propagation velocity and attenuation) carry information about the strength of the interfacial boundaries and the overall structure of the composite, which can be used for non-destructive quality control and prediction of the operational properties of materials based on OMCs.

Keywords: organo-mineral complexes (OMCs); modified clays; relaxation characteristics; ultrasonic spectroscopy; building materials; structure; composite materials.

Введение

История применения глиняных материалов в строительстве насчитывает несколько тысячелетий. Археологические находки свидетельствуют об использовании глины ещё в неолитический период при возведении первых постоянных жилищ. В цивилизациях Месопотамии глиняные кирпичи служили основным строительным материалом для монументальных сооружений, в Древнем Риме глину применяли для гидроизоляционных целей, а на Руси глинобитные строения демонстрировали замечательную долговечность. Однако традиционные материалы на глиняной основе отличались существенными недостатками, проявившимися в низкой устойчивости к воздействию воды, тенденцию к образованию трещин и ограниченной прочностными характеристиками.

Глины являются сложными полифункциональными системами, обладающими уникальным сочетанием физико-химических свойств: высокой удельной поверхностью, ионообменной способностью, сорбционной активностью. Эти характеристики делают их перспективной основой для создания новых по-

колений строительных материалов. Особый интерес представляют собой органо-минеральные комплексы (ОМК) – гетерогенные системы, возникающие при взаимодействии органических молекул (полимеров, биополимеров, поверхностно-активных веществ) с неорганическими матрицами (глинистыми минералами, оксидами металлов, цеолитами). Эти материалы обладают уникальными свойствами, сочетая механическую прочность минерального каркаса с функциональностью органического компонента, что обуславливает их применение в композиционных материалах, наноконтейнерах для доставки лекарств, катализе и экологических технологиях [3]. Ключом к управлению их свойствами является понимание релаксационной динамики, отражающей подвижность сегментов органических цепей, молекулярные взаимодействия на границе раздела фаз и структурную перестройку системы в целом. Ультразвуковая (УЗ) спектроскопия, измеряющая зависимость скорости и поглощения звука от частоты и температуры, является мощным неразрушающим методом исследования релаксационных процессов в таких сложных гетерогенных системах [4].

Целью настоящего исследования является установление взаимосвязей между составом, структурой органо-минеральных комплексов на основе глины и их релаксационными характеристиками, изучаемыми ультразвуковым методом.

Теоретические основы релаксационных спектров в гетерогенных системах

Релаксационный спектр в акустике – это проявление запаздывания установления равновесного состояния системы при воздействии проходящей звуковой волны. В ОКМ наблюдаются множественные релаксационные процессы, обусловленные:

- Структурной (альфа-) релаксацией: Связана с сегментальной подвижностью органических макромолекул, может быть подавлена или модифицирована взаимодействием с поверхностью минерала [5].

- Межфазной релаксацией: Обусловлена тепловыми и диффузионными процессами на границе органической и неорганической фаз. Этот процесс особенно важен для наноструктурированных комплексов с развитой удельной поверхностью [7].
- Конформационными переходами органических цепей, адсорбированных на поверхности.
- Релаксацией сольватных оболочек ионов в случае ион-обменных ОМК.
- Каждый процесс характеризуется своим временем релаксации (τ) и проявляется в виде максимума поглощения или дисперсии скорости звука в определенной частотно-температурной области [4, 7].

Особенности органо-минеральных комплексов как объектов исследования

Глинистые минералы представляют собой сложные алюмосиликаты со слоистой структурой, предполагающей наличие жесткой неорганической подложки, которая создает пространственные ограничения и выступает в роли многофункционального сшивающего агента. Степень набухания, тип структуры, ионообменная способность, тип минерала (монтмориллонит, каолинит, гидроксипатит и др.) кардинально влияют на релаксационную динамику.

Таблица 1

Параметр	Каолинит	Иллит	Монтмориллонит
Тип структуры	Двухслойная	Трехслойная	Трехслойная
Удельная поверхность, м ² /г	10-20	30-100	50-800
Способность к набуханию	Слабая	Умеренная	Очень сильная
Основной механизм модификации	Адсорбция	Адсорбция	Интеркаляция
Ключевое свойство для ОМК	Прочность	Стабильность	Высокая активность

Согласно табл. 1 можно наглядно увидеть, почему именно монтмориллонит является наиболее перспективной основой для органо-минеральных комплексов.

В современной классификации [2], основанной на особенностях кристаллической структуры, выделяют три основных класса глинистых минералов: ми-

нералы с двухслойной структурой (рис. 1, а), минералы с трехслойной структурой (рис. 1, б), минералы со смешаннослойной структурой.

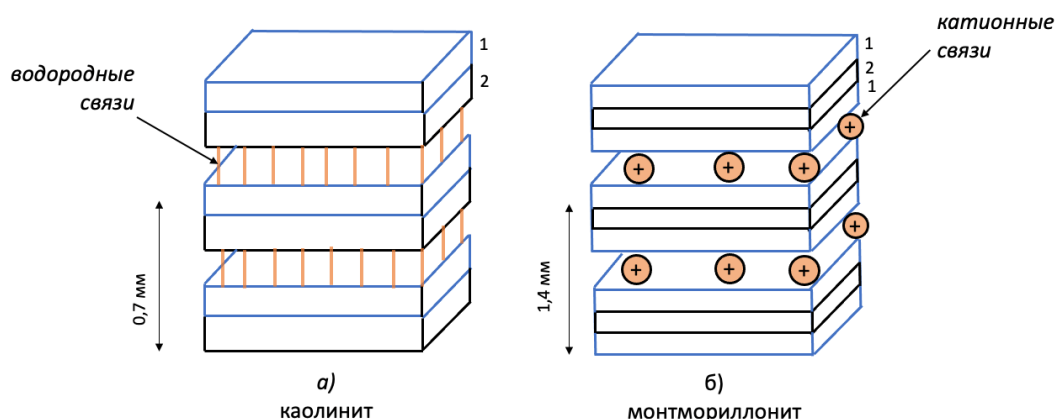


Рис. 1. Схема кристаллохимической структуры каолинита (а) и монтмориллонита (б)

Ионообменная способность – это является одно из ключевых характеристик глинистых минералов, которое кардинально влияет на их поведение и применение.

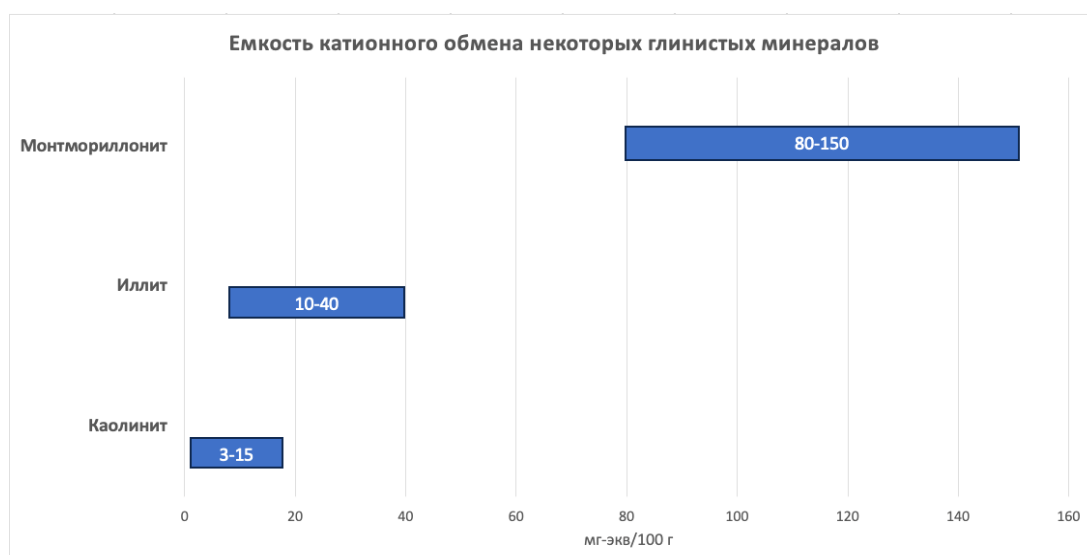


Рис. 2. Диаграмма диапазонов емкости катионного обмена некоторых глинистых минералов

По сути, она определяет их «реактивность» в окружающей среде. Исходя из рис. 2, можно увидеть, что величина емкости катионного обмена (ЕКО) для некоторых минералов существенно различается.

Структурные корреляции на основе данных ультразвукового анализа

Ультразвуковая спектроскопия, особенно в низкочастотном диапазоне (10 - 1000 кГц), позволяет изучать сравнительно медленные релаксационные процессы, характерные для макромолекулярных систем. Метод основан на измерении:

Коэффициента затухания (поглощения) ультразвука (α/f^2).

Скорости распространения ультразвука (c).

Путем варьирования температуры и частоты строится релаксационный спектр – совокупность пиков поглощения или ступеней на кривой скорости звука. Для их интерпретации используются релаксационные модели (например, модели Дебая, Коула-Коула, Хавра-Негарди), которые позволяют определить время релаксации, его распределение и кажущуюся энергию активации процесса [4, 7].

На основе данного теоретического исследования предложим следующие корреляции между параметрами релаксации и структурными характеристиками ОМК:

Степень межкаления и эксфолиации. Увеличение межслоевого расстояния в глинистых минералах, подтвержденное рентгенодифракционным анализом, часто коррелирует с изменением параметров релаксации. Полностью эксфолиированные структуры могут демонстрировать менее выраженную межфазную релаксацию из-за более однородного распределения наполнителя, но более сильное подавление сегментальной подвижности [8].

Прочность связывания органического компонента. Энергия активации релаксационного процесса, определенная из температурной зависимости времени релаксации, служит мерой энергии взаимодействия органической макромолекулы с поверхностью минерала. Более высокие значения энергии активации для связанных цепей указывают на сильное адсорбционное взаимодействие [5, 10].

Наличие доменной структуры. Раздельные релаксационные пики могут указывать на сосуществование в ОМК доменов с разной степенью связности полимера с минералом (связанный полимер, промежуточный слой, свободный полимер) [9].

Влияние гидратации. Для многих ОМК (особенно биоминеральных комплексов) ключевую роль играет вода. УЗ-методы чувствительны к релаксации связанной воды, что позволяет оценить ее состояние и роль в пластификации системы [6].

Заключение

Проведенный анализ литературных данных показал, что органо-минеральные комплексы на основе глин представляют значительный интерес как перспективные материалы для строительной индустрии. Уникальное сочетание свойств неорганической матрицы и органического модификатора открывает возможности для создания материалов с заданными характеристиками.

Исследование релаксационных характеристик ОМК является важным направлением, позволяющим прогнозировать их долговременное поведение в условиях эксплуатации. Комплексное использование ультразвуковых и реологических методов предоставляет возможности для получения всесторонней информации о релаксационных процессах на различных структурных уровнях.

Несмотря на значительное количество исследований, остаются недостаточно изученными вопросы, связанные с установлением количественных зависимостей между составом, структурой ОМК и их релаксационными характеристиками. Решение этих вопросов требует разработки новых методических подходов и совершенствования существующих методов исследования.

Перспективным направлением является создание математических моделей, описывающих взаимосвязь между составом, структурой и свойствами ОМК. Такие модели позволят осуществлять целенаправленное конструирование материалов с заранее заданными характеристиками.

Список литературы

1. Берг Л.Г., Воробьева Е.П. Термический анализ глин и каолинов. М.: Наука, 2018. 280 с.

2. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 2019. 210 с.
3. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. (Eds.). (2013). *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Syntheses, Characterization and Applications*. Wiley-VCH.
4. Piche L., Massines F. (2000). *Ultrasonic Spectroscopy in Polymer Physics*. In J. P. Runt, J. J. Fitzgerald (Eds.), *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials* (pp. 165–202). American Chemical Society.
5. Bershtein V.A., Egorova L.M. (2004). *Nanocomposites: Molecular Relaxation and Dynamics*. In J. H. Fendler (Ed.), *Nanoparticles and Nanostructured Films* (pp. 297–328). Wiley.
6. Shilov, V.V., & Karger-Kocsis J. Ultrasonic and dielectric study of interfacial relaxation in polymer layered silicate nanocomposites // *Polymer*. 2008. № 49(10). P. 2475–2481.
7. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. (1991). *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*. Dover Publications.
8. Ray S.S., Okamoto M. (2003). *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing* // *Progress in Polymer Science*. 2003. № 28(11). P. 1539–1641.
9. Kato M., Usuki, A., Hasegawa N. (2011). *Relaxation behavior of polymer/clay nanocomposites*. In M. Kontopoulou (Ed.), *Applied Polymer Science: 21st Century* (pp. 457–471). Elsevier.
10. Hedvig, P. (1977). *Dielectric Spectroscopy of Polymers*. Adam Hilger.
11. Litvinov V.M., Vasiliev V.P. *Study of molecular dynamics in poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites by ultrasonic spectroscopy* // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. № 117(5). P. 3028–3034.

References

1. Berg L.G., Vorobyeva E.P. *Thermal analysis of clays and kaolins*. Moscow: Nauka, 2018. 280 p. (In Russian)

2. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A. Microstructure of clay rocks. Moscow: Nedra, 2019. 210 p. (In Russian)
3. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. (Eds.). (2013). Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Syntheses, Characterization and Applications. Wiley-VCH.
4. Piche L., Massines F. (2000). Ultrasonic Spectroscopy in Polymer Physics. In J. P. Runt, J. J. Fitzgerald (Eds.), Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials (pp. 165–202). American Chemical Society.
5. Bershtein V.A., Egorova L.M. (2004). Nanocomposites: Molecular Relaxation and Dynamics. In J. H. Fendler (Ed.), Nanoparticles and Nanostructured Films (pp. 297–328). Wiley.
6. Shilov, V.V., & Karger-Kocsis J. Ultrasonic and dielectric study of interfacial relaxation in polymer layered silicate nanocomposites // Polymer. 2008. № 49(10). P. 2475–2481.
7. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. (1991). Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. Dover Publications.
8. Ray S.S., Okamoto M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Progress in Polymer Science. 2003. № 28(11). P. 1539–1641.
9. Kato M., Usuki, A., Hasegawa N. (2011). Relaxation behavior of polymer/clay nanocomposites. In M. Kontopoulou (Ed.), Applied Polymer Science: 21st Century (pp. 457–471). Elsevier.
10. Hedvig, P. (1977). Dielectric Spectroscopy of Polymers. Adam Hilger.
11. Litvinov V.M., Vasiliev V.P. Study of molecular dynamics in poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposites by ultrasonic spectroscopy // Journal of Applied Polymer Science. 2010. № 117(5). P. 3028–3034.

Кудоярова Эвелина Романовна – студент группы бМТ-231, кафедры ХХТМ, ФРТЭ, ВГТУ
Левченко Юлия Вадимовна – студент группы бМТ-231, кафедры ХХТМ, ФРТЭ, ВГТУ
Малюков Данил Юрьевич – студент группы бМТ-231, кафедры ХХТМ, ФРТЭ, ВГТУ
Марков Сергей Михайлович – студент группы бМТ-231, кафедры ХХТМ, ФРТЭ, ВГТУ
Яровой Сергей Анатольевич — студент группы бМТ-231, кафедры ХХТМ, ФРТЭ, ВГТУ
Кукина Ольга Борисовна – канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ

УДК 543.544

ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ С МАСС-СЕЛЕКТИВНЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ КАК МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ МИКРОПЛАСТИКА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Я.О. Рудаков¹, А.А. Лукин^{2,3}, А.В. Гриценко^{2,3}, О.Б. Рудаков^{1*}

¹*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

²*Южно-Уральский государственный аграрный университет, г. Челябинск, Россия,*

³*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия*

**Адрес для переписки: Рудаков Олег Борисович, e-mail: robi57@mail.ru*

Статья посвящена актуальной экологической проблеме загрязнения окружающей среды микропластиками и перспективам использования пиролитической газовой хромато-масс-спектрометрии (Py-GC/MS) для обнаружения и количественного анализа этих частиц. Наиболее распространённые полимеры, составляющие основу микропластиков - полиэтилен (PE), полипропилен (PP), поливинилхлорид (PVC) и полиметилметакрилат (PMMA). Приведён анализ литературных данных, подтверждающих негативное воздействие микропластиков на биоту и организм человека, включая канцерогенез, нарушение эндокринной системы и повышение риска заболеваний. Применение Py-GC/MS перспективно для детального изучения состава и происхождения микропластиков. Этот метод позволяет анализировать широкий спектр полимеров даже в сложных природных матрицах, повышая точность и надёжность результатов. Представлены механизмы образования характерных пиковых сигналов в процессе пиролиза, необходимые для последующей интерпретации и сравнения с эталонными стандартами. Рассмотрены ограничения и возможности развития Py-GC/MS, включая разработку стандартных протоколов анализа, использование новых методик обработки образцов и повышение чувствительности оборудования. Подчёркиваются преимущества комбинирования термоэкстракционной десорбции (TED) с Py-GC-MS для повышения эффективности идентификации смешанных микропластичных композиций. Сделан вывод о важности дальнейшего совершенствования аналитических подходов и создании единых стандартов для

мониторинга и контроля уровня микропластиков в окружающей среде, что позволит снизить риски для природы и здоровья человечества.

Ключевые слова: микропластик, окружающая среда, пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия

PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS-SELECTIVE DETECTION AS A METHOD FOR DETECTING MICROPLASTICS IN THE ENVIRONMENT

Ya. O. Rudakov¹, A. A. Lukin^{2,3}, A. V. Gritsenko^{2,3}, O. B. Rudakov^{1}*

¹Voronezh State Technical University,

20-letiya Oktyabrya St., 84, Voronezh, 394006, Russian Federation

²South Ural State Agrarian University, Chelyabinsk, Russia

³South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

**Corresponding author: Oleg B. Rudakov, e-mail: robi57@mail.ru*

This article addresses the pressing environmental issue of microplastic pollution and the potential for using pyrolytic gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) for detection and quantitative analysis of these particles. Polymers that form the basis of microplastics - polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), and polymethyl methacrylate (PMMA). An analysis of literature data confirming the negative impact of microplastics on biota and the human body, including carcinogenesis, endocrine disruption, and an increased risk of disease, is provided. The use of Py-GC/MS is promising for a detailed study of the composition and origin of microplastics. This method allows for the analysis of a wide range of polymers, even in complex natural matrices, increasing the accuracy and reliability of the results. The mechanisms of formation of characteristic peak signals during pyrolysis are presented, which are necessary for subsequent interpretation and comparison with reference standards. The limitations and potential for further development of Py-GC/MS are discussed, including the development of standard analytical protocols, the use of new sample processing techniques, and increased instrument sensitivity. The advantages of combining thermal extraction desorption (TED) with Py-GC/MS for improving the identification of mixed microplastic composites are highlighted. The importance of further improving analytical approaches and creating uniform standards for monitoring and controlling microplastic levels in the environment is concluded, thereby reducing risks to nature and human health.

Keywords: microplastics, environment, pyrolysis gas chromatography with mass spectrometry.

Глобальный рост численности населения обусловил значительное увеличение спроса на продовольствие, текстиль, товары для досуга и средства личной гигиены, что, в свою очередь, повлекло за собой масштабное производство различных видов пластмасс для удовлетворения этих потребностей. Ежегодный объем прироста производства пластика достигает приблизительно 3 миллионов тонн, при этом существенная часть данного объема трансформируется в пластиковые отходы [1]. В настоящее время загрязнение пластиковыми отходами представляет собой серьезную экологическую проблему, поскольку данные материалы подвержены деградации до микроскопических размеров, образуя микропластик, который может проникать в окружающую среду под воздействием различных факторов, таких как выветривание, механическое истирание и ультрафиолетовое излучение [2].

Микропластик определяется как пластиковая частица, размер которой не превышает 5 мм. Данные микроскопические частицы способны вызывать серьезные экологические проблемы, а также представлять угрозу для здоровья человека, включая онкологические заболевания, ухудшение репродуктивной функции, увеличение массы тела и другие негативные последствия [3]. Микропластик обнаруживается в различных средах, включая атмосферный воздух, почвенный покров, питьевую воду, пищевые системы, поверхностные водные объекты, а также в организмах водных обитателей и в организме человека [4]. Кроме того, значительное количество микропластика накапливается в морских экосистемах [5].

Микропластик классифицируется на два основных типа: первичный микропластик, характеризующийся размером менее 5 мм, и вторичный микропластик. Вторичный микропластик образуется при разрушении крупных пластиковых изделий или фрагментов в результате физических, химических и биологических процессов, а также под воздействием фотодegradации [6]. Первичный микропластик содержится в фармацевтических препаратах, текстильной продукции и средствах личной гигиены. Кроме того, он может попадать в пресноводные и морские экосистемы с поверхностным стоком, посредством переноса

ветром, речным транспортом и сбросами сточных вод с очистных сооружений. Анализ, проведенный Eriksen M. и др. (2013), показал, что значительная доля микропластика относится к вторичному типу [7]. Li J. и др. (2016) пришли к выводу о высокой вероятности фрагментации микропластика до наноразмеров под воздействием факторов окружающей среды [8].

Многочисленные исследования подтверждают потенциальную опасность загрязнения окружающей среды микропластиком [1-13 и цитируемая в них литература]. Эти мельчайшие частицы способны адсорбировать токсичные химические вещества, включая тяжелые металлы, органические загрязнители, антибиотики, компоненты средств личной гигиены, пестициды, инсектициды и другие вредные соединения. Наиболее распространенные типы микропластика, обнаруживаемые на очистных сооружениях сточных вод, включают полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полиэфиры, полистирол (PS), полиамид (PA), поливинилхлорид (PVC) и полиуретан (PU). Исследование, проведенное Long Z. и др. (2019), установило, что в составе микропластика на очистных сооружениях сточных вод преобладают PP – 31,6%, PE – 21,9% и PS – 10,1%. По форме микропластик представлен гранулами (41,1%), фрагментами (31,3%) и волокнами (23,7%) [9].

Verdú I. и др. (2023) в своем исследовании отметили, что перенос микропластика из PE, содержащего триклозан, оказывает значительное влияние на формирование биопленок, а определенные типы микропластика повышают смертность взрослых особей *Daphnia magna* по сравнению с воздействием чистого триклозана [10].

Идентификация микропластика имеет первостепенное значение для снижения его концентрации в окружающей среде. Существует несколько аналитических методов, используемых для идентификации микропластика, включая визуальное наблюдение [1], инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FTIR) [5], рамановскую спектроскопию [11], сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) [12], пиролитическую газовую хромато-масс-спектрометрию [13], жидкостную хроматографию [8]. Каждый из этих методов обладает своими преимуществами и ограничениями.

Классификация микропластиков. PE $[-C_2H_4-]_n$ – является одним из самых востребованных пластиковых материалов в мире. Ежегодное производство полиэтиленовых полимеров превышает 100 миллионов тонн. Учитывая статистику по обнаруженному составу микропластика, PE является его наиболее часто встречающимся поллютантом окружающей среды.

PP $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$ – пластик, обладающий жесткостью, гибкостью, легкостью и термостойкостью, также широко применяется в производстве разнообразных пластиковых изделий. Аналогично PE, количество микропластика из PP, обнаруживаемого в окружающей среде, демонстрирует тенденцию к увеличению.

PVC $(C_2H_3Cl)_n$ – третий распространённый из используемых пластиков в мировом масштабе. Этот полимер, впервые полученный путем воздействия солнечного света на герметичную трубку с газообразным винилхлоридом, в настоящее время производится с использованием оптимизированных технологий, минимизирующих образование побочных продуктов. Мировое производство PVC оценивается примерно в 40 миллионов тонн ежегодно. PVC используется в производстве труб, электрических проводов и кабельной изоляции.

Полиметилметакрилат (PMMA) также является важным компонентом микропластика. PMMA – это синтетический полимер, получаемый полимеризацией метилметакрилата и известный как «конструкционный пластик» благодаря своей прозрачности и жесткости. PMMA обладает рядом ценных физических свойств, включая высокую прочность на изгиб и растяжение, прозрачность и устойчивость к ультрафиолетовому.

Полиэтилентерефталат (PET) идет на изготовление пластиковой тары для пищевых систем, напитков, весьма распространён среди пластикового мусора.

Источники микропластиков. Микропластик попадает в окружающую среду из-за загрязнения пластиком. Источниками загрязнения являются бытовые отходы, деятельность человека, сточные воды больниц и сельскохозяйственная деятельность. Несмотря на частичную очистку микропластика на очистных сооружениях, стоки, попадающие в реки, моря и атмосферу, все еще содержат значительные объемы микропластика [14].

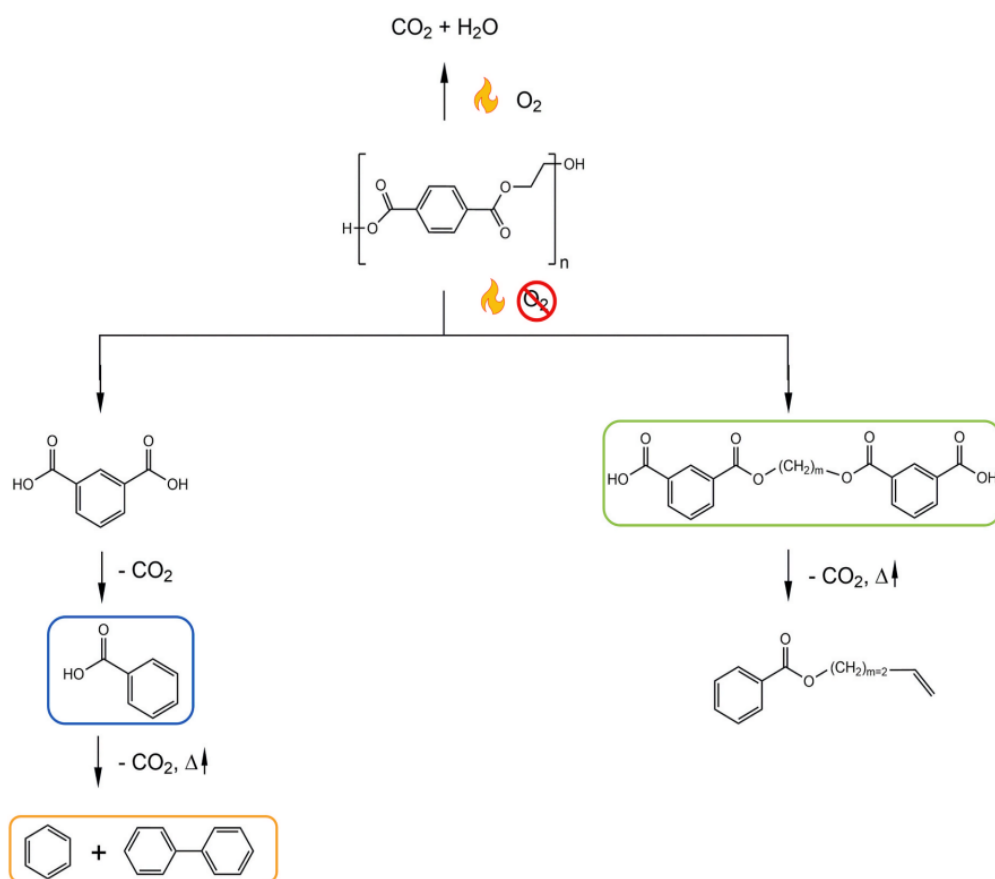
Первичные микропластики считаются основной причиной загрязнения. Ряд исследований посвящен изучению непреднамеренного загрязнения микропластиком. Исследование Piehl S. и коллег (2018) выявило наличие фрагментов и пленочных микропластиков в продуктах первичного микропластика [15]. Кроме того, Strady E. и коллеги (2021) обнаружили присутствие волокнистых микропластиков в двадцати одной водной среде [16]. Другие работы также указывают на серьезное загрязнение микропластиком, вызванное деятельностью человека [17]. Недавние исследования сфокусированы на влиянии загрязнения микропластиком на пресноводные системы, поскольку статистические данные подтверждают, что пресноводные источники оказывают наибольшее воздействие на загрязнение микропластиком [18]. Таким образом, выявление источников микропластика и оценка их количества играют важную роль в поддержании качества окружающей среды, что позволяет разрабатывать эффективные методы идентификации.

Пиролитическая газовая хромато-масс-спектрометрия. За последнее время пиролитическая газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (Py-GC/MS) стала признанным и эффективным инструментом для выявления микропластика в разнообразных средах. Данный способ основывается на исследовании продуктов пиролиза или ионов, образующихся при разложении полимеров. Отношение массы к заряду (m/z) этих фрагментов предоставляет существенную информацию о массовой концентрации микропластика в водных или почвенных образцах, выраженной на единицу объема.

Тем не менее, количество опубликованных исследований, всесторонне демонстрирующих возможности Py-GC-MS для точной идентификации и количественной оценки микропластика в различных типах окружающей среды, пока ограничено. Перспективность этого метода кроется в его потенциале к анализу комплексных экологических образцов, что может играть ключевую роль в расширении наших знаний о проблеме загрязнения микропластиком.

Применение Py-GC-MS при повышенных температурах (от 500 до 1000 °C) индуцирует химические трансформации в структуре образца, иници-

руя разрыв химических связей. Данный процесс затрагивает как наименее, так и наиболее прочные связи, что напрямую зависит от температурного режима. Ключевые реакции, протекающие в этих условиях, включают деполимеризацию (разложение полимера до мономеров или олигомеров), случайное фрагментирование (неупорядоченное образование более мелких фрагментов) и отщепление боковых групп с формированием двойных связей. Кроме того, не исключены реакции образования углеродистого остатка, сшивания, циклизации молекул, гидрирования, изомеризации и окисления. Рисунок ниже демонстрирует принципиальное различие между горением (процесс, происходящий в присутствии кислорода) и пиролизом (протекает в анаэробных условиях).



Сравнение процессов горения (в присутствии кислорода) и пиролиза
(в отсутствие кислорода) ПЕТ

Горение в присутствии кислорода приводит к образованию углекислого газа и воды. Пиролиз приводит к образованию различных типов пиков: маркер-

ные пики, специфичные для определенного полимера, неоднозначные для определенного полимера и неспецифичные для определенного полимера.

Пиролиз полимерных материалов может генерировать различные типы хроматографических пиков: специфические (характерные для конкретного полимера), условно специфические (неоднозначные для идентификации определенного полимера) и неспецифические (не позволяющие идентифицировать полимер), которые сопоставляются с данными, содержащимися в специализированных базах данных.

Для осуществления качественного и количественного анализа полимеров методом Py-GC-MS принципиально важным является идентификация специфических пиков, соответствующих анализируемым полимерам, а также наличие специализированных баз данных, обеспечивающих точное и достоверное сопоставление. Выявленные специфические пики могут быть использованы в качестве маркеров или индикаторов для проведения количественного анализа.

В недавнем исследовании Matsueda M. и др. разработали автоматизированный алгоритм, предназначенный для характеристики образцов, содержащих смеси из одиннадцати различных полимеров, на основе использования маркерных соединений, уникальных для каждого полимера [19].

Предварительная обработка образцов является обязательным этапом, так как метод предполагает прямое исследование твердого полимерного материала [20]. Осуществление данного метода возможно в ручном режиме с применением пинцета, при этом оптимальными размерами образцов считаются те, что превышают 500 мкм. Кроме того, данный метод термохроматографии дает возможность идентифицировать как тип полимера, так и сопутствующие ему органические добавки.

Однако, несмотря на способность Py-GC-MS идентифицировать полимер в каждом образце, он не позволяет установить количество, морфологию и тип микрочастиц, что обуславливает необходимость предварительной селекции с использованием оптических методов [21].

Более того, данный метод поддается модификации путем объединения термоэкстракции и десорбции (TED) с Py-GC-MS, что приводит к формированию термоэкстракционно-десорбционного газохроматографического масс спектроско-

пического метода (TED-GC-MS) [22]. Cho М.Н. и др. (2023) выделили преимущества TED-GC-MS, заключающиеся в возможности идентификации смешанных микрочастиц посредством использования различных механизмов дискриминации [23]. Образцы, полученные таким образом, характеризуются высокой чувствительностью и надежностью, а также позволяют избежать фонового загрязнения.

Таким образом, в настоящее время прилагаются значительные усилия для разработки стандартизированного протокола аналитического исследования, предназначенного для идентификации микропластика в образцах, полученных из различных объектов окружающей среды, с использованием метода Py-GC-MS. Однако, на текущий момент, общепринятая методика в научном сообществе отсутствует. Количественное определение полимеров в исследуемых образцах дополнительно осложняется тем, что образцы окружающей среды зачастую содержат несколько полимеров, что инициирует взаимодействие образующихся фрагментов в газовой фазе, включая реакции рекомбинации или кислотно-основные взаимодействия, которые протекают во время анализа Py-GC-MS. Это приводит к изменению выхода пиролитических продуктов, что, в свою очередь, негативно сказывается на точности количественного определения. Детектирование и идентификация продуктов пиролиза, возникающих в результате газофазных реакций смешанных полимерных образцов, могут служить индикаторными соединениями, указывающими на одновременное присутствие различных полимеров, что позволяет подтвердить наличие специфических полимерных смесей. Например, известно, что совместный пиролиз PET и PVC приводит к образованию газофазных продуктов реакции, таких как хлорированные производные бензойной кислоты и терефталевая кислота. Данные продукты образуются вследствие того, что PET разлагается при более высоких температурах, чем PVC, обеспечивая взаимодействие HCl с PET до начала его деструкции. В указанном контексте, 2-хлорэтилбензоат, 1,4-бензолдикарбоновая кислота и ди-2-хлорэтиловый эфир служат индикаторными соединениями, подтверждающими присутствие PET и PVC в полимерной смеси.

В дополнение к этому, концентрация полимеров в экологических пробах часто очень низка, что обуславливает необходимость построения градуировочных кривых в диапазонах крайне низких концентраций (до нг/л). Однако данный процесс осложняется ограничениями, связанными с чувствительностью доступного оборудования для взвешивания, а также квалификацией персонала, проводящего измерения. Зачастую анализируемое вещество взвешивается в большем диапазоне масс, а затем разбавляется растворителем. В этом контексте, используются методы разбавления жидкостью (с применением органических растворителей, таких как гексафтор-2-пропанол, дихлорметан или тетрагидрофуран) или разбавление твердой фазой (с использованием инертных материалов, таких как диоксид кремния, карбонат кальция, оксид алюминия, диоксид титана). При использовании Py-GC-MS остается открытым вопрос о потенциальном влиянии используемых разбавителей на результаты анализа.

Представленная работа направлена на создание теоретической базы для количественного анализа бинарных смесей полимеров с использованием Py-GC/MS.

Список литературы / References

1. Chen G., Fu Z., Yang H., Wang, J. An overview of analytical methods for detecting microplastics in the atmosphere // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2020. V. 130. P. 115981.
2. Shim W.J., Hong S.H., Eo, S.E. Identification methods in microplastic analysis: A review // *Analytical Methods*. 2017. V. 9(9). P. 1384–1391.
3. Deng X., Gui Y., Zhao L. The micro(nano)plastics perspective: exploring cancer development and therapy // *Molecular Cancer*. 2025. V. 24. P. 30.
4. Ragusa A., et al. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta // *Environment International*. 2021. V. 146. P. 106274.
5. Lee J.Y., Cha J., Jeong E., et al. Comment on Spatial distribution of microplastic concentration around landfill sites and its potential risk on groundwater // *Chemosphere*. 2021. V. 284.

6. Galgani F., Hanke G., Werner S., et al. Marine litter within the European marine strategy framework directive // *ICES Journal of Marine Science*. 2013. V. 70(6). P. 1055–1064.
7. Eriksen M. Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes // *Marine Pollution Bulletin*. 2013. No. 77(1–2). P. 177–182.
8. Li J. et al. Microplastics in mussels along the coastal waters of China' // *Environmental Pollution*. 2016. V. 214. P. 177–184.
9. Long Z. et al. Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China // *Water Research*. 2019. V. 155. P. 255–265.
10. Verdú I. et al. Biofilm formation strongly influences the vector transport of triclosan-loaded polyethylene microplastics // *Science of the Total Environment*. 2023. V. 859.
11. Rytelawska S., Dąbrowska A. The Raman spectroscopy approach to different freshwater microplastics and quantitative characterization of polyethylene aged in the environment // *Microplastics*. 2022. No. 1(2). P. 263–282.
12. Tran T.V., Jalil A.A., Nguyen T.M., et al. A review on the occurrence, analytical methods, and impact of microplastics in the environment // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2023. V. 102. P. 104248.
13. Prata J.C., Da Costa J.P., Duarte A.C., et al. Methods for sampling and detection of microplastics in water and sediment: A critical review // *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2019. V. 110. P. 150–159.
14. Shen M. et al. Removal of microplastics via drinking water treatment: Current knowledge and future directions // *Chemosphere*. 2020. V. 251. P. 126612.
15. Piehl S. et al. Identification and quantification of macro- and microplastics on an agricultural farmland // *Scientific Reports*. 2018. V. 8(1). P. 17950.
16. Strady E. et al. Baseline assessment of microplastic concentrations in marine and freshwater environments of a developing Southeast Asian country, Viet Nam // *Marine Pollution Bulletin*. 2021. V. 162. P. 111870.
17. Cole M., Lindeque P., Halsband C., Galloway T.S. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review // *Marine Pollution Bulletin*. 2011. V. 62(12). P. 2588–2597.

18. Gallitelli L., Cera A., Cesarini Get al. Preliminary indoor evidence of microplastic effects on freshwater benthic macroinvertebrates // *Scientific Reports*. 2021. V. 11(1). P. 720.
19. Matsueda M. et al. Preparation and test of a reference mixture of eleven polymers with deactivated inorganic diluent for microplastics analysis by pyrolysis-GC-MS // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. V. 154. P. 104993.
20. Kusch P. Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) // *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2017. V. 75. P. 169– 207.
21. Fries E., Dekiff J.H., Willmeyer J., et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy // *Environmental Science: Processes and Impacts*. 2013. No. 15(10). P. 1949–1956.
22. Fries E., Dekiff J.H., Willmeyer J., et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy // *Environmental Sciences: Processes and Impacts*. 2013. No. 15(10). P. 1949–1956.
23. Cho M.H., Song Y.J., Rhu C.J., et al. Pyrolysis Process of Mixed Microplastics Using TG-FTIR and TED-GC-MS // *Polymers*. 2023. No. 15(1).

Рудаков Ярослав Олегович – канд. хим. наук, ассистент кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ

Лукин Александр Анатольевич – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры пищевых и биотехнологий, ЮУрГУ (НИУ)

Гриценко Александр Владимирович – д-р техн. наук, профессор, «Передовая инженерная школа двигателестроения и специальной техники «Сердце Урала»», ЮУрГУ; профессор кафедры технического сервиса машин, оборудования и безопасности жизнедеятельности, ЮУрГАУ

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, зав. кафедрой химии и химической технологии материалов, ВГТУ

УДК 543.067:543.068

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ: АНАЛИЗ, ТЕНДЕНЦИИ
И РЕГИОНАЛЬНЫЙ ОПЫТ (ОБЗОР)**

*Д.Ю. Малюков, Е.А. Хорохордина**

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Хорохордина Елена Алексеевна, e-mail: chorochordina@mail.ru*

В обзоре представлен анализ современных (за последние пять лет) методов детектирования формальдегида. Систематизированы подходы на основе хроматографии (ГХ-МС, ВЭЖХ), спектроскопии (FTIR, DOAS, флуоресцентный анализ) и электрохимии. Отдельно рассмотрены экспресс-методы для полевого мониторинга, включая тонкослойную хроматографию с цифровой цветометрией и портативные электрохимические сенсоры. Проведено сравнительное сопоставление методов, проанализирована нормативная база и обозначены ключевые тенденции в развитии аналитики данного вещества.

Ключевые слова: формальдегид, экологический мониторинг, газовая хромато-масс-спектрометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, фурье-ИК спектроскопия, электрохимические сенсоры, нормативы ПДК.

**MODERN METHODS OF DETERMINING FORMALDEHYDE IN THE ENVIRONMENT:
ANALYSIS, TENDENCIES AND REGIONAL EXPERIENCE (REVIEW)**

D. Y. Malyukov, E. A. Khorokhordina

*Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394006, Voronezh,
ul. 20-letiya Oktyabrya 84.*

**Corresponding author: Elena A. Khorokhordina, e-mail: chorochordin@mail.ru*

The review presents an analysis of modern (over the past five years) methods for detecting formaldehyde. It systematizes approaches based on chromatography (GC-MS, HPLC), spectroscopy (FTIR, DOAS, fluorescence analysis), and electrochemistry. The review also discusses rapid methods for field monitoring, including thin-layer chromatography with digital colorimetry and portable electrochemical sensors. A comparative analysis of the methods was conducted, the regulatory framework was analyzed, and key trends in the development of this substance's analytics were identified.

Keywords: formaldehyde, environmental monitoring, gas chromatography-mass spectrometry, high-performance liquid chromatography, Fourier-IR spectroscopy, electrochemical sensors, MPC standards.

Введение

Формальдегид (НСНО) является высокотоксичным и химически активным веществом, которое постоянно обнаруживается в городской атмосфере, воздухе жилых и производственных помещений, а также в продуктах питания и питьевой воде [1]. Международное агентство по изучению рака (МАИР) официально классифицирует его как соединение, обладающее мутагенным и канцерогенным действием. В связи с этим мониторинг концентрации формальдегида представляет собой одну из ключевых задач в области экологической и гигиенической безопасности.

Широкий спектр источников поступления - от промышленных выбросов и автомобильных газов до продуктов распада строительных материалов - осложняет задачу его мониторинга. В этой связи современные методы анализа должны удовлетворять ряду ключевых критериев: обеспечивать сверхнизкие пороги обнаружения, соответствовать требованиям экспрессности и быть пригодными для применения как в стационарных лабораториях, так и непосредственно на месте.

Цель работы – провести сравнительный анализ современных методов определения формальдегида, оценить их возможности и ограничения, выделить перспективные направления развития аналитических платформ для его мониторинга.

Тонкослойная хроматография и фотометрические методы

Фотометрические методы, основанные на цветных реакциях с ацетилацетоном (метод Хантжика), хромотроповой кислотой или 4-амино-3-гидразино-5-меркапто-1,2,4-триазолом (АНМТ), остаются востребованными в силу простоты, быстроты и экономии средств. Они идеально подходят для разовых анализов и экспресс-тестирования.

Согласно исследованию экспертов ВНИИМС [2], была успешно аттестована методика с применением твердофазных тест-систем на основе хромотроповой кислоты, рекомендованных для производственного экологического контроля. Современные тенденции в этой области связаны с иммобилизацией реагентов на твердых носителях, производством тест-полосок и использованием наноматериалов (золотые наночастицы) для усиления сигнала и визуальной детекции [3].

Перспективным направлением является сочетание тонкослойной хроматографии (ТСХ) с цифровой цветометрией (ЦЦМ). Этот подход позволяет трансформировать качественный метод в количественный. После хроматографического разделения и проявления пятен формальдегида специфическим реагентом, их изображение фиксируется с помощью смартфона. Последующий анализ цветовых характеристик в модели RGB с построением корреляционных зависимостей позволяет проводить количественную оценку. Метод ТСХ+ЦЦМ расширяет возможности экспресс-контроля, делая его пригодным для оперативного применения в цеховых лабораториях или на месте отбора проб [4,5].

Газовая хроматография с масс-спектрометрией

Газовая хроматография с масс-спектрометрией (ГХ-МС) признана референсным методом для идентификации следовых количеств формальдегида. Его эталонный статус обусловлен исключительной избирательностью и чрезвычайно низкими пределами обнаружения, достигающими до 0,001–0,01 мкг/л. Главной стадией анализа является подготовка пробы, которая включает концентрирование на сорбентах и последующее получение производных для увеличения летучести и селективности детектирования.

Такие реагенты, как пентафторбензилоксиамин (PFBOA), дают возможность детектировать образующиеся оксиды в режиме отрицательного химического ионизации (NCI), что существенно повышает чувствительность. Исследование Кузнецовой и коллег [6] представляет собой детальный методологический анализ, в котором сопоставление производных с PFBNA и циклогексадионом выявило преимущества последнего с точки зрения хроматографического поведения и формы пиков.

Несмотря на неоспоримые достоинства, ГХ-МС обладает и серьёзными ограничениями: дорогостоящее оборудование и эксплуатация, трудоёмкость и продолжительность подготовки проб, потребность в высококвалифицированном персонале. Эти факторы сужают сферу его применения для рутинного оперативного контроля и делают малоприменимым в полевых условиях.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) лидирует в анализе водных сред. Наибольшее распространение получила методика с предварительным получением производных с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) и последующим УФ-детектированием образовавшегося гидразона при 360 нм. Применение тандемной масс-спектрометрии (ВЭЖХ-МС/МС) даёт возможность достоверно идентифицировать и количественно определять формальдегид в сложных средах, таких как пищевые продукты и атмосферные аэрозоли.

Исследование коллектива под руководством Иванова [7] демонстрирует успешное использование модифицированного оксида кремния в качестве сорбента для твёрдофазной экстракции, что позволило достичь порога обнаружения 0,01 мкг/л в питьевой воде и снизить мешающее влияние гуминовых кислот.

Хотя ВЭЖХ-ДНФГ является высокопроизводительным и надёжным методом, он имеет ряд проблем. ДНФГ-гидразон формальдегида подвержен фотолизу, а сам реагент может вступать в реакции с другими карбонильными

соединениями, что требует тщательного хроматографического разделения для исключения интерференций [8].

Спектроскопические методы

Фурье-ИК спектроскопия (FTIR) позволяет проводить прямой неразрушающий анализ формальдегида в газовой фазе. Чувствительность методики повышают с использованием многопроходных кювет, удлиняющих оптический путь. Метод является незаменимым для контроля промышленных выбросов. Работа учёных из Института спектроскопии РАН [9] позволила создать точные методы калибровки FTIR-спектрометров для анализа формальдегида в сложных смесях с учётом интерференции со стороны паров воды и метанола.

Дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия (DOAS) представляет собой мощный инструмент для дистанционного мониторинга приземной атмосферы. Методика базируется на измерении ослабления УФ-излучения в воздушном столбе и позволяет проводить измерения на дистанции до нескольких километров. Разработки Зуева и его команды [10] в области создания мобильных DOAS-комплексов для автомобильного мониторинга открыли перспективы для построения детализированных карт распределения формальдегида в городской среде.

Люминесцентные и флуоресцентные методы активно развиваются благодаря выдающейся чувствительности и возможностям для миниатюризации. В их основе лежит тушение или усиление свечения специальных зондов (например, на основе родамина) или наноматериалов (квантовые точки) при взаимодействии с формальдегидом. Специалисты РХТУ [11] разработали высокочувствительный сенсор на базе квантовых точек CdSe/ZnS, в котором контакт с формальдегидом вызывает тушение флуоресценции, что позволяет детектировать концентрации до 0,1 мкг/л в водных растворах. Перспективным направлением считается создание хемолюминесцентных методов, не требующих внешнего источника возбуждения. Изыскания Чень Л. и соавт. [12] продемонстрировали возможность применения системы люминол-пероксидаза для высокоселективного определения формальдегида в воздухе.

Электрохимические методы

Электрохимические сенсоры — это воплощение портативности и экономичности, что предопределяет их потенциально массовое использование в системах экспресс-контроля. Современные изыскания сосредоточены на синтезе новых наноструктурированных материалов для электродов (наночастицы благородных металлов, оксиды металлов, графен, проводящие полимеры), катализирующих окисление или восстановление формальдегида.

Работы НИИ химии СПбГУ [13] отражают тенденцию перехода от одиночных сенсоров к мультисенсорным системам типа «электронный нос». Комбинация сенсоров с перекрёстной чувствительностью и последующая математическая обработка данных (к примеру, методом главных компонент) даёт возможность частично нивелировать проблему селективности.

Основным «слабым звеном» электрохимических сенсоров остаётся их невысокая избирательность. Сигнал от формальдегида зачастую маскируется откликом на другие электроактивные вещества (спирты, СО, сероводород). Помимо этого, сенсоры склонны к дрейфу базовой линии и «отравлению» поверхности электрода, что вынуждает проводить частую калибровку и ограничивает их долгосрочную стабильность [14].

Пробоподготовка: ключевая стадия, определяющая достоверность анализа. Качество подготовки пробы является залогом надёжного результата. Методика варьируется в зависимости от типа анализируемой среды. Отбор проб атмосферного воздуха осуществляется путём пропускания через сорбционные трубки, часто пропитанные производными гидразина для химического связывания формальдегида.

Анализ водных сред требует тщательной стабилизации пробы, поскольку формальдегид может подвергаться биодеградации или участвовать в химических превращениях. Для ВЭЖХ получение производных часто проводят непосредственно после отбора пробы. Методические рекомендации Института биофизики [15] детально регламентируют процедуру отбора проб воздуха для последующего определения формальдегида и родственных карбонильных соеди-

нений, что подчёркивает важность стандартизации на этом этапе. Сравнительный анализ методов: выбор оптимальной стратегии. Для наглядного сопоставления ключевых аналитических характеристик методов определения формальдегида ниже представлена сводная таблица (см. табл.1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика методов определения формальдегида

Метод	Предел обнаружения	Преимущества	Недостатки	Основные области применения
ГХ-МС	0,001–0,01 мкг/л	Высокая точность и селективность, эталонный статус	Дороговизна, трудоёмкость, длительность	Арбитражные анализы, аттестация методик
ВЭЖХ-УФ/МС	0,01–1,0 мкг/л	Высокая производительность, надёжность	Проблемы селективности (УФ), фоторазложение	Рутинный анализ вод, пищевых продуктов
FTIR	1–10 миллиардных долей (в воздухе)	Прямой анализ, быстрота	Чувствителен к влаге, калибровка на матрицу	Мониторинг выбросов, газовые смеси
DOAS	0,1–0,5 миллиардных долей (в воздухе)	Дистанционность, интегральность	Зависимость от погоды, сложность обработки	Мониторинг городского воздуха
Флуоресценция	0,01–0,1 мкг/л	Исключительная чувствительность, миниатюризация	Матричные эффекты, фотообесцвечивание	Лабораторный и полевой анализ вод
Электрохимия	1–50 миллиардных долей (в воздухе)	Портативность, экономичность, скорость	Низкая селективность, дрейф сигнала	Экспресс-контроль воздуха помещений
Фотометрия	1–10 мкг/л	Простота, экономичность	Умеренная чувствительность и селективность	Экспресс-тесты, полевой скрининг

Российская нормативная база

Система контроля формальдегида в России регламентирована рядом документов:

ГН 2.1.6.3492-17 устанавливает ПДК в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населённых мест [16].

СанПиН 1.2.3685-21 определяет гигиенические нормативы содержания формальдегида в различных средах [17].

ГОСТ 3351-74 и другие стандарты регламентируют методы оценки качества воды [18].

Методические указания (МУК, РД), такие как РД 52.04.830-2015 [19], детально описывают процедуры измерений, например, флуориметрический метод в воде.

Практика мониторинга формальдегида в промышленных регионах (на примере г. Воронеж)

Крупные промышленные центры, такие как Воронеж, с развитым машиностроением, химической, радиоэлектронной и деревообрабатывающей отраслями, сталкиваются с необходимостью организации эффективной системы контроля за содержанием формальдегида в воздухе. Анализ практики мониторинга в регионе позволяет оценить реальное применение рассмотренных аналитических методов.

Нормативные рамки и организация контроля. Вся система контроля выстроена вокруг установленных нормативов. Предельно допустимая концентрация (ПДК) формальдегида в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 мг/м³. Контроль за соблюдением норм на рабочих местах осуществляет Роспотребнадзор, а за выбросами в атмосферу — Росприроднадзор. Предприятия обязаны иметь программу производственного экологического контроля (ПЭК).

Многоуровневая система мониторинга на предприятиях. На современных предприятиях формируется многоуровневая система мониторинга, сочетающая различные методы:

Стационарные автоматические системы контроля (АСК). Крупные предприятия (например, «Воронежсинтезкаучук») инвестируют в высокоточные стационарные датчики, встроенные в источники выбросов. Для формальдегида часто применяется лазерная спектроскопия (TDLAS), а для сопутствующего

угарного газа (CO) - недисперсионная инфракрасная спектроскопия (NDIR). Данные передаются в режиме реального времени на диспетчерский пульт.

Периодический инструментальный контроль. Для среднего и малого бизнеса (мебельные, деревообрабатывающие цеха) основным инструментом остаются периодические выездные проверки аккредитованных лабораторий с использованием переносных хроматографов, флуориметров или фотометрических систем.

Персональные и портативные средства. На особо опасных участках работники обеспечиваются индивидуальными электрохимическими газоанализаторами, подающими сигнал при превышении ПДК.

В статье [20] представлены результаты оценки загрязненности формальдегидом и общими летучими органическими веществами 5 объектов жилых и общественных помещений, находящихся в г. Воронеже. Полученные исследования позволили выявить закономерность увеличения концентрации формальдегида и других органических веществ в воздухе закрытых жилых и общественных помещений от насыщенности полимерными отделочными материалами. Все измерения проводились с помощью портативного детектора «Professional AIR TESTER WP6900», который позволяет быстро и оперативно провести санитарно-гигиенический анализ воздуха. В работе представлена метрологическая обработка полученных данных, рассчитана относительная ошибка эксперимента, которая не превышает 5%, что подтверждает достоверность полученных результатов эксперимента.

Технологические решения для разных задач. Выбор метода детекции на практике определяется спецификой задачи.

Для контроля технологических выбросов и создания автоматизированных постов на крупных источниках применяется TDLAS и FTIR.

Для арбитражных лабораторных измерений и проверок используются флуориметрия и газовая хроматография.

Для оперативного (в том числе персонального) контроля в цехах широко применяются электрохимические сенсоры, несмотря на их относительно низ-

кую селективность, что компенсируется калибровкой под конкретную производственную среду.

Практика Воронежского региона отражает общероссийские вызовы: неоднородность контроля: флагманские предприятия активно внедряют современные системы, в то время как на малых и средних производствах, особенно в старых промзонах, контроль часто остаётся фрагментарным.

Проблема прозрачности: данные с внутренних систем мониторинга предприятий редко являются публичными, что ограничивает возможности общественного контроля.

Движение к цифровизации: перспективы связаны с интеграцией данных разрозненных систем мониторинга в общедоступные экологические платформы, что повысит информированность и позволит строить более точные карты экологической нагрузки.

Таким образом, опыт Воронежа подтверждает тезис о нишевой специализации методов: точные, но дорогие и сложные лабораторные и стационарные системы используются для нормирования и контроля ответственных объектов, а портативные и экономичные сенсорные технологии — для повседневного оперативного контроля и обеспечения безопасности персонала.

Перспективные направления

Современные тенденции развиваются по нескольким основным путям: создание новых селективных материалов. Приоритет - разработка материалов с «искусственным» узнаванием молекулы формальдегида. Металлоорганические каркасы (МОК) демонстрируют огромный потенциал благодаря регулируемой пористости и высокой удельной поверхности [21, 22]. МОК используются как высокоэффективные сорбенты для пробоподготовки и как чувствительные слои в сенсорах.

Миниатюризация и создание платформ «лаборатория-на-чипе». Интеграция этапов пробоподготовки, разделения и детектирования в микрофлюидных

устройствах позволяет создавать полностью автоматизированные анализаторы для полевого применения [23].

Гибридизация методов и внедрение искусственного интеллекта. Алгоритмы машинного обучения используются не только для обработки сложных данных (например, с «электронного носа»), но и для компьютерного проектирования новых сенсорных материалов с заданными свойствами, что ускоряет их разработку.

Развитие биосенсоров. Использование ферментов (формальдегиддегидрогеназа) обеспечивает беспрецедентную селективность. Ключевая задача – повышение операционной стабильности биологического компонента и его иммобилизация на поверхности преобразователей [24].

Заключение

Ключевые выводы проведённого анализа можно сформулировать следующим образом.

Современные методы анализа формальдегида не столько конкурируют, сколько дополняют друг друга, занимая специфические ниши и демонстрируя тенденцию к конвергенции.

Хроматография-масс-спектрометрия остаётся безусловным «золотым стандартом», обеспечивая точность при валидации методик и решении сложных арбитражных задач.

Спектроскопические методы являются оптимальным решением для дистанционного и прямого экспресс-мониторинга.

Сенсорные технологии уверенно занимают сферу распределённого, быстрого и массового контроля, находя применение в концепциях «Интернета вещей» и гражданской науки.

Перспективы дальнейшего развития направления связаны с разработкой гибридных аналитических платформ. Интеграция селективности новых материалов, скорости сенсоров и подтверждающей способности хроматографии станет основой для перехода от эпизодических измерений к созданию интеллектуальных си-

стем непрерывного экологического мониторинга. Именно такой подход позволит обеспечить новый уровень безопасности окружающей среды и здоровья человека.

Список литературы

1. Петров С.А., Лебедева Т.Н. Сравнительный анализ эффективности фотометрических и флуориметрических методов при мониторинге формальдегида в атмосферном воздухе промышленных городов // Гигиена и санитария. 2022. Т. 101, № 4. С. 389–396.

2. Методические указания МУК 4.1.4257-2022. Измерение массовой концентрации формальдегида в воздухе рабочей зоны с применением индикаторных трубок и портативных фотометров. Москва: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2022. 32 с.

3. Волкова Т.С., Сергеев П.Д. Новые материалы на основе углеродных наноструктур для сенсоров формальдегида // Наноиндустрия. 2023. Т. 16, № 4 (86). С. 278–284.

4. Шаока З. А.Ч., Большаков Д. С., Амелин В.Г. Использование смартфона в химическом анализе, // Журнал аналитической химии. 2023. Т. 78. № 4. С. 317-353.

5. Чапленко А.А., Моногарова О.В., и др. Применение цифровой цветометрии в химическом и фармацевтическом анализе // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2: Химия. 2022. Т.63. №2. С. 87–97.

6. Кузнецова Н.В., Петрова А.Д. Современные подходы к дериватизации формальдегида в хромато-масс-спектрометрии для мониторинга атмосферного воздуха // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25, № 3. С. 234–245.

7. Иванов А.А., Семенова Е.К. Высокоэффективная жидкостная хроматография с тандемной масс-спектрометрией для определения формальдегида в водных средах: новые дериватирующие агенты // Вода: химия и экология. 2023. № 5. С. 18–26.

8. Тимофеев В.Н. Методические аспекты определения формальдегида в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматогра-

фии / В. Н. Тимофеев, Л. П. Кузнецова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86, № 12. – С. 60-66.

9. Смирнов С.П., Волков А.Ю. Применение FTIR-спектроскопии с многопроходными ячейками для online-контроля формальдегида в технологических выбросах // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131, № 2. С. 178–186.

10. Зуев В.В., Белан Б.Д. Мобильные DOAS-системы для картирования пространственного распределения формальдегида в урбанизированных агломерациях // Оптика атмосферы и океана. 2022. Т. 35, № 9. С. 710–718.

11. Калинина М.А., Савельев С.И. Флуоресцентные сенсоры на основе гибридных структур «квантовые точки — металлоорганические каркасы» для определения карбонильных соединений // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79, № 1. С. 45–55.

12. Чень Л., Ван Х., Ли Ю. Применение хемолуминесцентной системы люминол-пероксидаза для определения формальдегида в атмосферном воздухе // Аналитическая химия. 2023. Т. 78, № 5. С. 512–520.

13. Орлов А.В., Титов С.А. Мультисенсорные массивы на основе наноструктурированных полимерных пленок для распознавания летучих альдегидов в воздухе рабочей зоны // Электрохимия. 2023. Т. 59, № 6. С. 412–421.

14. Фролов Д.И., Козлов А.В. Металло-органические каркасы нового поколения на основе циркония и гафния для сорбции и сенсорного детектирования формальдегида // Доклады Российской академии наук. Химия. 2024. Т. 515, № 1. С. 67–75.

15. Руководящий документ РД 52.04.830-2020. Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика измерений флуориметрическим методом. Москва: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), 2020. 41 с.

16. ГН 2.1.6.3492-17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений: утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 22

декабря 2017 г. (с изм. от 21 июня 2021 г.). Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2021. 187 с.

17. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания : утв. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 28 января 2021 г. Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2021. 1072 с.

18. ГОСТ 3351-2021. Вода питьевая. Методы определения органолептических показателей. Введ. 2022-07-01. Москва: Стандартинформ, 2021. 18 с.

19. ГОСТ Р 58914-2020. Воздух атмосферный. Методы определения массовой концентрации формальдегида фотометрическими методами. Введ. 2021-07-01. Москва: Стандартинформ, 2020. 15 с.

20. Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Оценка загрязненности воздуха жилых и общественных объектов портативным детектором // Вода: химия и экология. 2025. № 2. С. 12-16.

21. Гаврилова Е.Л. Металло-органические каркасы в аналитической химии: сорбция, пробоподготовка и создание сенсоров для определения формальдегида // Успехи химии. 2023. Т. 92, № 10 С. 1125–1150.

22. Горбунов К.В., Лебедева А.М. Оптимизация условий отбора проб воздуха для определения формальдегида хроматографическими методами // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26, № 10. С. 58-63.

23. Попова А.Д., Васильев В.Г. Микрофлюидные системы «лаборатория-на-чипе» с интегрированной пробоподготовкой для экспресс-анализа формальдегида в воздухе помещений // Лаборатория на чипе. 2024. Т. 24, № 3. С. 234–248.

24. Свалова Т.С. Основы конструирования биосенсоров: учебное пособие / Т.С. Свалова, Н.Н. Малышева и др; под общ. ред. С.Ю. Сараевой; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2024. 132 с.

References

1. Petrov S.A., Lebedeva T.N. Comparative analysis of the effectiveness of photometric and fluorimetric methods in monitoring formaldehyde in the atmospheric air of industrial cities // *Hygiene and Sanitation*. 2022. Vol. 101, No. 4. P. 389–396. (in Russian)
2. Methodological Instructions MUK 4.1.4257-2022. Measurement of the mass concentration of formaldehyde in workplace air using indicator tubes and portable photometers. Moscow: Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing, 2022. 32 p. (in Russian)
3. Volkova T.S., Sergeev P.D. New materials based on carbon nanostructures for formaldehyde sensors // *Nanoindustry*. 2023. Vol. 16, No. 4 (86). P. 278–284. (in Russian)
4. Shaoka Z. A. Ch., Bolshakov D.S., Amelin V.G. Using a Smartphone in Chemical Analysis // *Journal of Analytical Chemistry*. 2023. Vol. 78. No. 4. P. 317–353. (in Russian)
5. Chaplenko A.A., Monogarova O.V., et al. Application of digital colorimetry in chemical and pharmaceutical analysis // *Vestn. Mosk. Un-ta. Series 2: Chemistry*. 2022. Vol. 63. No. 2. P. 87–97. (in Russian)
6. Kuznetsova N.V., Petrova A.D. Modern approaches to formaldehyde derivatization in chromatography-mass spectrometry for atmospheric air // *Analytics and Control*. 2021. Vol. 25, No. 3. P. 234–245. (in Russian)
7. Ivanov A.A., Semenova E.K. High-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry for formaldehyde determination in aqueous media: new derivatizing agents // *Water: Chemistry and Ecology*. 2023. No. 5. P. 18–26. (in Russian)
8. Timofeev V.N., Kuznetsova L.P. Methodological aspects of formaldehyde determination in atmospheric air by high-performance liquid chromatography // *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2020. Vol. 86, No. 12. P. 60–66. (in Russian)

9. Smirnov S.P., Volkov A.Yu. Application of FTIR spectroscopy with multipass cells for online control of formaldehyde in technological emissions // *Optics and Spectroscopy*. 2023. Vol. 131, No. 2. P. 178–186. (in Russian)
10. Zuev V.V., Belan B.D. Mobile DOAS systems for spatial mapping of formaldehyde distribution in urban agglomerations // *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2022. Vol. 35, No. 9. P. 710–718. (in Russian)
11. Kalinina M.A., Savelyev S.I. Fluorescent sensors based on hybrid "quantum dot – metal-organic framework" structures for the determination of carbonyl compounds // *Journal of Analytical Chemistry*. 2024. Vol. 79, No. 1. P. 45–55. (in Russian)
12. Chen L., Wang H., Li Y. Application of the chemiluminescent luminol-peroxidase system for the determination of formaldehyde in atmospheric air // *Journal of Analytical Chemistry*. 2023. Vol. 78, No. 5. P. 512–520. (in Russian)
13. Orlov A.V., Titov S.A. Multisensor arrays based on nanostructured polymer films for recognition of volatile aldehydes in workplace air // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2023. Vol. 59, No. 6. P. 412–421. (in Russian)
14. Frolov D.I., Kozlov A.V. Next-generation metal-organic frameworks based on zirconium and hafnium for sorption and sensor detection of formaldehyde // *Doklady Chemistry*. 2024. Vol. 515, No. 1. P. 67–75. (in Russian)
15. Guidance Document RD 52.04.830-2020. Mass concentration of formaldehyde in waters. Measurement procedure by fluorimetric method. Moscow: Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring (Roshydromet), 2020. 41 p. (in Russian)
16. GN 2.1.6.3492-17. Maximum permissible concentrations (MPC) of pollutants in the atmospheric air of urban and rural settlements: approved by the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation on December 22, 2017 (as amended on June 21, 2021). Moscow: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2021. 187 p. (in Russian)
17. SanPiN 1.2.3685-21. Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness of environmental factors for humans: approved by the Chief

State Sanitary Doctor of the Russian Federation on January 28, 2021. Moscow: Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, 2021. 1072 p. (in Russian)

18. GOST 3351-2021. Drinking water. Methods for determination of organoleptic characteristics. Introduced 2022-07-01. Moscow: Standartinform, 2021. 18 p.

19. GOST R 58914-2020. Ambient air. Methods for determination of mass concentration of formaldehyde by photometric methods. Introduced 2021-07-01. Moscow: Standartinform, 2020. 15 p. (in Russian)

20. Khorokhrina E.A., Rudakov O.B. Assessment of air pollution of residential and public facilities with a portable detector // *Water: chemistry and ecology*. 2025, No. 2. P. 12–16. (in Russian)

21. Gavrilova E.L., Terentiev A.A. Metal-organic frameworks in analytical chemistry: sorption, sample preparation, and sensor development for formaldehyde determination // *Russian Chemical Reviews*. 2023. Vol. 92, No. 10. P. 1125–1150. (in Russian)

22. Gorbunov K.V. Optimization of air sampling conditions for the determination of formaldehyde by chromatographic methods / K. V. Gorbunov, A. M. Lebedeva // *Ecology and Industry of Russia*. 2022. Vol. 26, No. 10. P. 58-63. (in Russian)

23. Popova A.D., Vasiliev V.G. Microfluidic lab-on-a-chip systems with integrated sample preparation for express analysis of formaldehyde in indoor air // *Laboratory on a Chip*. 2024. Vol. 24, No. 3. P. 234–248. (in Russian)

24. Svalova T.S. Fundamentals of biosensor design: a textbook / T.S. Svalova, N.N. Malysheva and others; under the general editorship of S.Y. Saraeva; Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Ural Federal University. Yekaterinburg: Ural Publishing House. University. 2024. 132 p. (in Russian)

Малюков Данил Юрьевич – студент группы БМТ-231, факультета радиотехники и электроники, ВГТУ

Хорохордина Елена Алексеевна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

УДК 628.147.22

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛИ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

А.М. Хорохордин^{}, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков*

*Воронежский государственный технический университет,
Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

**Адрес для переписки: Хорохордин Алексей Митрофанович, e-mail: a_horohordin@mail.ru*

В работе представлена методика и результаты экспериментального определения скорости коррозии сталей (марки: 12X18H10T, 12X18H10Б). Фактическая величина потери массы на единицу площади ($\Delta m/S$) установлена в результате лабораторных испытаний образцов в моделируемых агрессивных средах (77 % H_3PO_4 , фосфорная кислота экстракционно упаренная, осветленная) в течение 48 часов. На основе полученных данных рассчитаны количественные показатели скорости коррозии. Результаты показали, что испытанная сталь относится к группе «стойкая» с величиной скорости коррозии (V) от 0,0098 до 0,0217 мм/год. Определение фактических параметров $\Delta m/S$ и V является ключевым для прогнозирования долговечности и выбора материалов для работы в агрессивных средах.

Ключевые слова: коррозия, скорость коррозии, потеря массы, удельная потеря массы, коррозионная стойкость, испытания стали.

ASSESSMENT OF CORROSION RESISTANCE OF STEEL IN PHOSPHORIC ACID ENVIRONMENTS

A.M. Khorokhordin^{}, E.A. Khorokhordina, O.B. Rudakov*

*Voronezh State Technical University, Russian Federation, 394006, Voronezh,
ul. 20-letiya Oktyabrya 84*

**Corresponding author: Aleksey M. Khorokhordin, e-mail: a_horohordin@mail.ru*

The paper presents a methodology and the results of experimental determination of the corrosion rate of steels (brands: 12X18N10T, 12X18N10B). The actual value of mass loss per unit area ($\Delta m/S$) was determined as a result of laboratory tests of samples in simulated aggressive environments (77% H_3PO_4 , phosphoric acid extracted and evaporated, and clarified) for 48 hours. Based on the obtained data, quantitative indicators of the corrosion rate were calculated. The results showed that the tested steel belongs to the "resistant" group with a corrosion rate (V) ranging from 0,0098 to 0,0217 mm/year. Determining the actual parameters of $\Delta m/S$ and V is crucial for predicting durability and selecting materials for similar conditions.

Keywords: corrosion, corrosion rate, mass loss, specific mass loss, corrosion resistance, steel testing.

Введение

Стальные конструкции остаются основным материалом для строительства зданий, мостов и ответственных инженерных сооружений благодаря высокой несущей способности и технологичности [1]. Однако их долговечность напрямую лимитируется коррозионными процессами, которые, по данным мировых исследований, ежегодно наносят ущерб в размере до 3,5 % мирового ВВП [2]. Особую опасность коррозия представляет для объектов с длительным сроком эксплуатации, где постепенное снижение сечения элементов может привести к внезапному обрушению без видимых внешних признаков.

Ключевым диагностическим показателем, позволяющим прогнозировать остаточный ресурс конструкции, является скорость коррозии. Точное определение этого параметра в реальных условиях эксплуатации дает возможность перейти к обслуживанию объектов по фактическому состоянию, предотвращая как аварийные ситуации, так и неоправданные затраты на преждевременный ремонт. Существующие нормативные подходы зачастую оперируют усредненными данными и не учитывают локальные особенности агрессивного воздействия среды, что снижает точность прогнозов.

Таким образом, актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью совершенствования методов определения скорости коррозии стальных конструкций для повышения достоверности оценки их технического состояния.

Цель работы – определение фактической величины потери массы на единицу площади поверхности образцов и расчет скорости коррозии для испытанных образцов на коррозионную стойкость.

Экспериментальная часть

Объекты испытаний – две марки образцов стали, изготовленные из деталей насоса (корпус и вал): 1) марка стали (12X18Н10Т); 2) марка стали (12X18Н10Б). Общее количество исследуемых образцов равно 8.

На первом этапе исследования определили размеры образцов с помощью штангенциркуля ШЦЦ-I-150-0,01 с точностью 0,1 мм. Результаты измерения представлены в табл.1, рис.1.

Таблица 1

Результаты определения фактических размеров образцов для испытаний

Марка стали	№ обр.	Длина, мм	Ширина, мм	Высота, мм	Диаметр круга, мм	Площадь поверхности образца, м ²
12X18Н10Т	1.1	-	-	7,83	29,80	0,002127
12X18Н10Т	1.2	-	-	7,82	29,80	0,002126
12X18Н10Т	1.3	-	-	7,82	29,81	0,002127
12X18Н10Т	1.4	-	-	7,81	29,79	0,002124
12X18Н10Б	2.1	49,70	19,97	2,68	-	0,002358
12X18Н10Б	2.2	49,69	19,99	2,66	-	0,002357
12X18Н10Б	2.3	49,70	20,00	2,67	-	0,00236
12X18Н10Б	2.4	49,71	20,00	2,67	-	0,002361

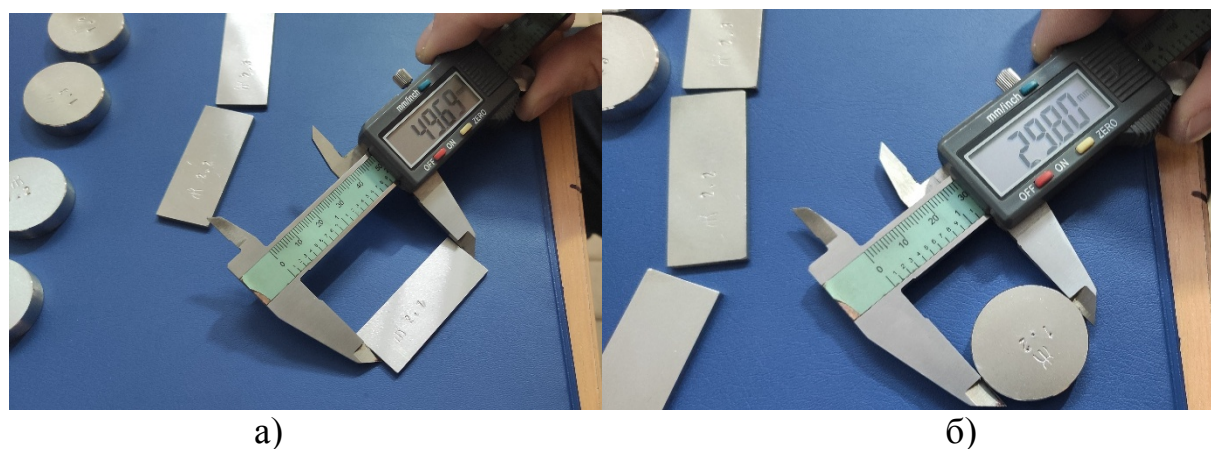


Рис. 1. Фотофиксация процесса измерений фактических размеров образцов:

а) прямоугольных; б) цилиндрических

На втором этапе исследования определяли фактические массы образцов, с помощью весов неавтоматического действия марки HR-100AG. Результаты определения массы образцов представлены в табл. 2, фотофиксация измерений на рис. 3

Таблица 2

Результаты определения фактической массы образцов перед испытанием

Марка стали	№ образца	Масса образца перед испытанием, г
12X18H10T	1.1	43,372
12X18H10T	1.2	43,319
12X18H10T	1.3	43,314
12X18H10T	1.4	43,280
12X18H10Б	2.1	21,315
12X18H10Б	2.2	21,241
12X18H10Б	2.3	21,289
12X18H10Б	2.4	21,273



Рис. 2. Фотофиксация процесса измерения массы образцов

На третьем этапе исследования, была произведена подготовка «испытательной среды». В качестве «испытательной среды 1» использовали ортофосфорную кислоту «Х.Ч.» 87%-ная [3], разбавляя ее дистиллированной водой до концентрации 77%. Концентрация ортофосфорной кислоты величиной 77 %

определена по плотности, которую контролировали по ареометру [4]. В качестве «испытательной среды 2» использовали фосфорную кислоту экстракционную упаренную осветленную [5].

На четвёртом этапе, исследуемые образцы погружали в «испытательные среды» и помещали в климатическую камеру М-60/100-1000 КТВХ при температуре 50 °С в течении 48 часов.

На пятом этапе, по истечению 48 часов провели измерения массы исследуемых образцов.

Все экспериментальные испытания данных образцов были проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования им. Ю.М. Борисова ВГТУ.



Рис. 3. Фотофиксация процесса испытаний образцов в разных «испытательных средах» при температуре 50 °С в течении 48 часов в климатической камере М-60/100-1000 КТВХ

Результаты и их обсуждение

Массу образцов после испытаний в «испытательных средах» при температуре 50 °С в течении 48 часов определяли с помощью весов неавтоматического действия HR-100AG.

Фактическую величину потери массы на единицу площади поверхности испытываемых образцов (г/м^2) и расчет скорости коррозии (мм/год) определяли в соответствии с рекомендациями [6]. Результаты определения характеристик испытываемых образцов представлены в табл.3.

Таблица 3

Результаты определения фактической величины потери массы на единицу площади поверхности испытываемых образцов (г/м^2) и расчет скорости коррозии (мм/год)

Марка стали по проекту	№ образца	Испытательная среда	Масса образца до испытания, г	Масса образца после испытания, г	Потеря массы на единицу площади поверхности образца (г/м^2)	Скорость коррозии, мм/год
12X18Н1 0Т	1.1	1	43,372	43,372	0,000	0,0000
12X18Н1 0Т	1.2	1	43,319	43,319	0,000	0,0000
12X18Н1 0Т	1.3	2	43,314	43,312	0,940	0,0217
12X18Н1 0Т	1.4	2	43,280	43,279	0,471	0,0109
12X18Н1 0Б	2.1	1	21,315	21,315	0,000	0,0000
12X18Н1 0Б	2.2	1	21,241	21,240	0,424	0,0098
12X18Н1 0Б	2.3	2	21,289	21,287	0,847	0,0196
12X18Н1 0Б	2.4	2	21,273	21,272	0,424	0,0098

Таким образом, все исследуемые образцы соответствуют требованию по скорости коррозии, которое должно быть не более 0,1 мм/г. Результаты показали, что испытанная сталь относится к группе «стойкая».

По результатам лабораторных испытаний 8 образцов стали изготовленные из деталей насоса (корпус и вал) следует:

1) у образцов №1.1, №1.2, №2.1, выдержанных в «испытательной среде 1» отсутствует потеря массы на единицу площади и соответственно скорость коррозии в данных условиях не наблюдается, у образца №2.2 потеря массы на еди-

ницу площади составляет $0,424 \text{ г/м}^2$ и соответственно расчетная скорость коррозии составляет $0,0098 \text{ мм/год}$.

2) у образцов №1.3, №1.4, №2.3, №2.4 выдержанных в «испытательной среде 2» потеря массы на единицу площади составляет от $0,424 \text{ г/м}^2$ до $0,940 \text{ г/м}^2$ и соответственно расчетная скорость коррозии в данных условиях составляет от $0,0098$ до $0,0217 \text{ мм/год}$.

По итогам проведенной работы предложено внедрить данную методику испытаний стали в Центре коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова ВГТУ и использовать ее на практических занятиях студентов по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Список литературы

1. Даринцева А.Б. Коррозия и защита металлов: учебник для вузов. Москва: Издательство «Юрайт», 2025. 89 с.
2. «России нужна общенациональная программа борьбы с коррозией, чтобы минимизировать ущерб экономике» - Ведомости. Северо-Запад: https://spb.vedomosti.ru/press_releases/2023/05/03/rossii-nuzhna-obschenatsionalnaya-programma-borbi-s-korroziei-chtobi-minimizirovat-uscherb-ekonomike (дата обращения 15.02.2026).
3. ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Москва: Межгосударственный стандарт, 2003. 8 с.
4. Лазарева А.И. Харламова И.П., Яковлева П.Я., и др. Справочник химика-аналитика. М. «Металлургия», 1976. 184 с.
5. ТУ 2143-002-34179766-97 Орто-фосфорная кислота 85 % предоставленная ООО «САФ-НЕВА».
6. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. - Москва: Межгосударственный стандарт, 1985. 17 с.

References

1. Darintseva A.B. Corrosion and Protection of Metals: Textbook for Universities. Moscow: Yurayt Publishing House, 2025. 89 p. (in Russian)
2. "Russia needs a national corrosion control program to minimize economic damage" - Vedomosti. North-West: https://spb.vedomosti.ru/press_releases/2023/05/03/rossii-nuzhna-obschenatsionalnaya-programma-borbi-s-korroziei-chtobi-minimizirovat-uscherb-ekonomike (accessed 15.02.2026). (in Russian)
3. Lazareva A.I., Kharlamova I.P., Yakovleva P.Ya., et al. Spravochnik khimika-analitika. M. «Metallurgiya», 1976. 184 p. (in Russian)
4. GOST 6552-80 Reagents. Orthophosphoric Acid. Moscow: Interstate Standard, 2003. 8 p. (in Russian)
5. TU 2143-002-34179766-97 Orthophosphoric acid 85% provided by SAF-NEVA LLC. (in Russian)
6. GOST 9.908-85 Unified System for Protection against Corrosion and Aging. Metals and Alloys. Methods for Determining Corrosion and Corrosion Resistance. Moscow: Interstate Standard, 1985. 17 p. (in Russian)

Хорохордин Алексей Митрофанович – начальник Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова, ВГТУ

Хорохордина Елена Алексеевна – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Рудаков Олег Борисович – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, ВГТУ

УДК 669.01

ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ОЦИНКОВАННЫХ БАЛОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИЧИН КОРРОЗИИ

Е.Г. Рубцова*, С.Ю. Беляева, О.Б. Кукина

Воронежский государственный технический университет, Российская Федерация, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

**Адрес для переписки: Рубцова Елена Григорьевна, E-mail: erubzova@cchgeu.ru*

Для определения причин брака цинковых покрытий на балках для дорожных ограждений был проведен ряд исследований согласно ГОСТ 9.307-2021 и дополнительные исследования по требованию организации-заказчика. Был установлен ряд нарушений технологических параметров при подготовке стальной поверхности к горячему цинкованию, не соблюдение режимов цинкования и химического состава расплава. Даны рекомендации по устранению причин коррозии.

Ключевые слова: горячее цинкование, металлография, рентген-флуоресцентный элементный анализ, рентгенофазовый анализ

STUDIES OF SAMPLES OF GALVANIZED BEAMS TO DETERMINE THE CAUSES OF CORROSION

E.G. Rubtsova*, S.Y. Belyaeva, O.B. Kukina

*Voronezh State Technical University, 84 20th Anniversary of October str.,
Voronezh, 394006, Russian Federation*

**Corresponding author: Elena G. Rubtsova, E-mail: erubzova@cchgeu.ru*

To determine the causes of defective zinc coatings on beams for road fences, a number of studies were conducted in accordance with GOST 9.307-2021 and additional studies at the request of the customer organization. A number of violations of technological parameters were found dur-

ing the preparation of the steel surface for hot-dip galvanizing, non-compliance with galvanizing modes and the chemical composition of the melt. Recommendations are given on how to eliminate the causes of corrosion.

Keywords: hot-dip galvanizing, metallography, X-ray fluorescence element analysis, X-ray phase analysis.

Введение

Химико-термическая обработка (ХТО) широко применяется для повышения прочности, коррозионной стойкости, износостойкости и долговечности поверхности деталей и конструкций, придания им повышенных товарных и эстетических качеств. Технологии ХТО постоянно совершенствуются, разрабатываются новые методики, используются новые металлы и соединения с целью повышения эффективности, понижения нагрузки на экологию, придания более высоких механических и декоративных свойств покрытиям. Вместе с тем и некоторые традиционные методы ХТО не утрачивают своей актуальности и широко используются для определенных групп деталей и строительных конструкций. Например, открытая еще в XIX веке технология горячего цинкования, проведение которой регламентирует ГОСТ 9.307-2021 [1]. Согласно ГОСТ предварительно подготовленную стальную деталь опускают в ванну с расплавленным цинком и выдерживают определенное время. В результате взаимодействия железа и цинка на поверхности изделия образуются последовательные слои, состоящие из интерметаллидов, чистого цинка и оксида цинка, которые и придают стальной поверхности повышенную коррозионную стойкость и не требуют дополнительной обработки лакокрасочными покрытиями. В этом соединении – железо-цинк – образуется так называемая гальваническая пара. В ней сталь имеет меньшую степень электроотрицательного заряда, а цинк – большую.

При цинковании, под воздействием на материал агрессивной среды, кислорода, солей или влажности, коррозии подвергается цинк, а сталь не корродирует до тех пор, пока цинковое покрытие полностью не разрушится. В тех же местах, где цинк почти разрушился, он все еще продолжает выступать в каче-

стве анода – очень медленно растворяется, таким образом, продолжая защищать поверхность стали от электрохимической коррозии

Адгезия железа с цинком будет прочной, если до процесса цинкования изделие прошло предварительную подготовку, которая включает:

- Очистку и обезжиривание поверхности от грязи, масляных разводов и других веществ.
- Промывку поверхности для того, чтобы удалить использовавшиеся при обезжиривании химикаты.
- Просушивание мокрых мест и устранение лишней влаги.
- Травление конструкции в растворе соляной кислоты.
- Удаление растворов и солей с изделия при помощи промывки под напором воды или окунания в несколько емкостей.
- Флюсование – отделение от металла солей и оксидов. Процедура выполняется при температуре порядка плюс 60 °С при помощи раствора из хлоридов аммония и цинка.
- Просушивание в специальной камере, в которой создается температура от 100 до 120 °С.

Оцинкованная сталь, благодаря небольшой стоимости и прочности широко используется при строительстве. Из нее изготавливают металлочерепицу, настилы, кровельные профилированные листы, ворота и звенья для заборов, несъемные опалубки, трубы для воздуховодов, вентиляций и дымоходов. Широко используют оцинкованную углеродистую сталь для изготовления дорожных ограждений.

Для определения причин коррозии оцинкованного покрытия заказчиком был представлен образец дорожного ограждения, вырезанный из стальной оцинкованной балки. Марка стали СтЗсп, метод нанесения покрытия – горячее цинкование по ГОСТ 9.307-2021 [1] в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52607-2006 (п. 7.5) [2]. Также заказчиком представлены: паспорт изделия № 120-Б-10 и Технические условия ТУ 5262-020-56506912-2005 «Ограждения дорожные удерживающие для автомобилей, боковые, первого типа, металлические» [3]. Контроль

качества оцинкованной поверхности проводился по ГОСТ 9.307-2021, также по требованию заказчика проводились дополнительные исследования.

Методика исследования включала внешний осмотр, металлографические исследования при помощи микроскопа МИМ-7, оценку прочности методом нагрева в печи СНОЛ, Элементный анализ выполнен на рентген-флуоресцентном спектрометре VRA-30. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в центре коллективного пользования приборами ВГУ.

Внешний осмотр. Контроль внешнего вида проводился визуальным осмотром невооруженным глазом при освещенности не менее 300 лк на расстоянии 25 см от контролируемой поверхности по ГОСТ 9.307-2021 (п. 4.1.).

Цвет покрытия белесо-серый, матовый с небольшими участками серебристо-блестящего, с наличием темных вкраплений, поверхность шероховатая. На внешних сгибах профиля наблюдается частичное отслоение покрытия. Покрытие неравномерное. На внешней части балки (ок. 10 %) наблюдаются очаги «пожелтения» - коррозия железа на поверхности покрытия – что свидетельствует о недостаточной толщине цинкового покрытия, также наблюдается точечная коррозия железа (рис.).



Внешний вид образца из оцинкованной балки

Примерно 50 % внешней поверхности покрыто продуктами реакции белого цвета. На корродированной поверхности цинковое покрытие частично отсутствует. Подлежащий слой темного цвета, что свидетельствует о некачественной подготовке стальной поверхности к цинкованию.

Металлографические исследования. Контроль толщины покрытия проводился металлографическим методом по п. 4.2.2 ГОСТ 9.307-2021 с применением металлографического микроскопа МИМ-7 с окуляр-микрометром. Подготовка микрошлифов – стандартная.

Толщина покрытия на участках с неповрежденным слоем цинка неравномерная, колеблется от 30 до 90 мкм, т.е. в среднем около 65 мкм, что не соответствует ГОСТ 9.307-2021, ГОСТ Р 52607-2006 и ТУ на изделие.

На границе сплавления покрытие-основной металл наблюдается тонкий темный слой, возникший, вероятно, из-за недостаточного травления (флюсования) стальной подложки.

Толщина корродированного покрытия меньше 30 мкм, покрытие местами отсутствует (рис.).

Оценка прочности сцепления покрытия с основой. Для контроля прочности сцепления покрытия использовался метод нагрева (ГОСТ 9.307-2021 п. 4.4.3). Образец нагревали в камерной печи СНОЛ до температуры 190 °С, выдерживали 1 час при данной температуре и охлаждали на воздухе.

На контролируемой поверхности наблюдалось увеличение очагов «пожелтения», частичное отделение с наружной корродированной поверхности продуктов реакции, частичное отслаивание покрытия до основного металла. При увеличении до 24-х раз (микроскоп МПБ-2) на поверхности наблюдается сетка тонких разветвленных трещин длиной до 1 мм, более густая на поврежденных участках.

Рентген-флуоресцентный элементный анализ и рентгенофазовый анализ. Дополнительные исследования образцов стальной оцинкованной балки включали рентген-флуоресцентный элементный анализ и рентгенофазовый анализ.

По результатам рентген-флуоресцентного элементного анализа корродировавшей части покрытия стальной балки в образце присутствуют:

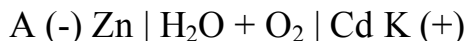
Цинк (≈ 98 вес. %)

Кадмий ($\approx 0,8$ вес. %).

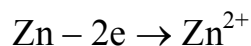
Согласно ГОСТ 3640-94. «Цинк» [4] - количество кадмия в цинке может колебаться от 0,002% (марка ЦВ00) до 0,2% (марка Ц3). Таким образом, количество кадмия в цинковом покрытии образца превышает норму в 4 раза. Повышенное количество кадмия может явиться причиной коррозии цинкового покрытия.

По результатам рентгенофазового анализа основной фазой в образце является ZnO с примесью Zn(OH)₂ и ZnCO₃.

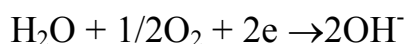
Стандартный электродный потенциал цинка соответствует значению – 0,76 В, а кадмия – 0,40 В. Это означает, что в условиях повышенной влажности металлическое покрытие из цинка, имеющее повышенное количество кадмия, будет подвергаться электрохимической коррозии, сопровождающейся работой коррозионного элемента по следующему механизму:



На анодном участке (Zn) идет реакция окисления (разрушения) цинка:



На катодном участке (Cd) идет реакция восстановления агрессивной окружающей среды:



Таким образом, продукты химических реакций на электродах взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой, в результате чего образуются Zn(OH)₂ и ZnCO₃.

При хранении или транспортировании предприятием-изготовителем предусмотрены климатические условия Ж1 или Ж2 (ТУ 5262-020-56506912-2005 п. 6.1) [3], что соответствует условиям У1 и Т2 по ГОСТ15150-69 [5]. При эксплуатации дорожных ограждений климатические условия могут быть гораздо жестче, с воздействием абразивного износа, промышленной атмосферы и в ТУ эти факторы должны учитываться.

Заключение

Возможными причинами потери оцинкованной балкой товарных и антикоррозийных свойств являются:

1. Нарушение технологического процесса подготовки стальной поверхности балки к горячему цинкованию.
2. Недостаточная толщина слоя цинкового покрытия.
3. Нарушение химического состава расплава для цинкования (недопустимое количество кадмия в цинковом покрытии).

По результатам исследований заказчику были выданы рекомендации по возврату оцинкованных изделий на предприятие-изготовитель для удаления поврежденного оцинкованного слоя и повторного горячего цинкования с соблюдением режимов технологического процесса. Возможна дополнительная обработка после горячего цинкования лакокрасочными покрытиями по ГОСТ 9.104-79 [6] с целью повышения коррозионной стойкости ограждений.

Список литературы

1. ГОСТ 9.307-2021. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия цинковые горячие. Общие требования и методы контроля. М.: Изд-во стандартов, 2021, 7 с.
2. ГОСТ Р 52607-2006. Ограждения дорожные удерживающие боковые для автомобилей. Общие технические требования. М.: Стандартинформ, 2007, 15 с.
3. Технические условия ТУ 5262-020-56506912-2005 «Ограждение дорожные удерживающие для автомобилей, боковые, первого типа, металлические», 135 с.
4. ГОСТ 3640-94. Цинк. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2011, 8 с.
5. ГОСТ 15150-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия экс-

плуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. М.: ИПК Изд-во стандартов. 1971, 104 с.

6. ГОСТ 9.104-79. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации. М.: Стандартинформ. 2006, 25 с.

References

1. GOST 9.307-2021. A unified system of protection against corrosion and aging. The zinc coatings are hot. General requirements and control methods. Moscow: Publishing House of Standards, 2021, 7 p. (in Russian)

2. GOST R 52607-2006. Road retaining side fences for cars. General technical requirements. Moscow: Standartinform, 2007, 15 p. (in Russian)

3. Technical specifications of TU 5262-020-56506912-2005 "Road retaining fences for cars, side, first type, metal", 135 p. (in Russian)

4. GOST 3640-94. Zinc. Technical specifications. Moscow: Standartinform, 2011, 8 p. (in Russian)

5. GOST 15150-69 Machines, devices and other technical products. Applications for different climatic regions. Categories, conditions of operation, storage and transportation in terms of exposure to climatic factors of the external environment. Moscow: IPK Publishing House of Standards. 1971, 104 p. (in Russian)

6. GOST 9.104-79. A unified system of protection against corrosion and aging. Paint and varnish coatings. Groups of operating conditions. Moscow: Standartinform. 2006, 25 p. (in Russian)

Елена Григорьевна Рубцова – канд. техн. наук, доцент кафедры металлических и деревянных конструкций, ведущий инженер центра подготовки, переподготовки и повышения квалификации специалистов сварочного производства, ВГТУ

Светлана Юрьевна Беляева - канд. техн. наук, доцент кафедры металлических и деревянных конструкций, ВГТУ

Ольга Борисовна Кукина - канд. техн. наук, доцент кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

УДК 662.749.33

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВ С РАЗЛИЧНЫМИ
ТЕМПЕРАТУРАМИ РАЗМЯГЧЕНИЯ**

Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин*

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Российская Федерация, 650000, г. Кемерово, пр. Советский, 18*

**Адрес для переписки: Ковалев Родион Юрьевич, e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

Каменноугольные пеки как остаток разгонки каменноугольной смолы на фракции, имеют важное применение в качестве связующих в производстве электродов. Особый интерес представляют пеки, полученные разгонкой до 360 °С каменноугольных смол высокотемпературного (каменноугольная смола) и низкотемпературного пиролиза (смолы полукоксования). Технологии получения пеков из смолы полукоксования, а также изучение их свойств имеют прикладной и фундаментальный характер. Также важно исследование получения высокотемпературных пеков, путем термообработки среднетемпературных и электродных пеков. В данной статье рассмотрены и приведены технологии получения мягких и высокотемпературных пеков. Показаны результаты отработки методик получения мягких пеков из каменноугольных смол. Из смолы полукоксования пеки получали как путем разгонки до температуры 360 °С, так и путем экстрагирования с помощью толуола из смолы полукоксования. Выход пека из смолы полукоксования углей, при ее разгонке до $T = 360$ °С составлял величину (11,3 – 19,7 %) соответственно. Полученные пеки, как при разгонке смолы полукоксования, так и при экстрагировании из нее были мягкими. Показаны результаты отработки технология получения высокотемпературного пека, путем термоокисления электродного пека марки В ($T_p = 91$ °С). Приведен обзор результатов, проделанных ранее работ по получению высокотемпературного пека, методом термоокисления электродного пека в реакторе с большим газовым пространством, методом термической обработки пека, методом термоокисления каменноугольной смолы.

Ключевые слова: смола полукоксования, каменноугольная смола, мягкий пек, фракционный состав пека, термоокисление, температура размягчения, выход пека, высокотемпературный пек.

PRODUCTION OF PITCH WITH DIFFERENT TEMPERATURES OF SOFTENING

R. Yu. Kovalev*, A.P. Nikitin

*Federal State Budget Scientific Centre «The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry
SB RAS, av. Sovetsky, 18, Kemerovo, 650000, Russian Federation*

**Corresponding author: Rodion Yu. Kovalev, e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

Coal tar pitches as a residue of coal tar distillation into fractions, have an important application as binders in the production of electrodes. Of particular interest are pitches obtained by distillation up to 360 °C of coal tar resins of high-temperature (coal tar) and low-temperature pyrolysis (semi-coking resins). Technologies for obtaining pitches from semi-coking resin, as well as the study of their properties, are of an applied and fundamental nature. It is also important to study the production of high-temperature pews by thermally treating medium-temperature and electrode pews. This article discusses and provides technologies for producing soft and high-temperature pews. The results of developing methods for producing soft pews from coal tar resins are presented. Pitches were produced from semi-coking tar both by distilling it to a temperature of 360°C and by extracting it with toluene. The yield of pitch from coal semi-coking resin, when it was distilled to $T = 360\text{ °C}$, was (11.3 – 19.7 %) respectively. The resulting pitches, both during the distillation of coal semi-coking resin and during its extraction, were soft. The results of the development of a technology for producing high-temperature pitch by thermo-oxidation of electrode pitch grade C ($T_{sp} = 91\text{ °C}$) are shown. The article provides an overview of the results of previous work on the production of high-temperature pitch, the method of thermo-oxidation of electrode pitch in a reactor with a large gas space, the method of thermal treatment of pitch, and the method of thermo-oxidation of coal tar.

Key words: semi-coking resin, coal tar, soft pitch, fractional composition of pitch, thermo-oxidation, softening point, yield of pitch, high-temperature pitch.

**Corresponding author: Rodion Yu. Kovalev, E-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

Введение

Каменноугольная смола—является побочным продуктом коксования каменных углей. Большое научное и прикладное значение имеет, исследование переработки каменноугольной смолы, а также получение путем ее разделения на фракции (пек), и ее переработка. Каменноугольный пек (далее просто пек) применяется в получении конструкционных и функциональных материалов. Например, пек может применяться как сырье в получении анизотропных углеродных волокон [1], пек в сочетании с каменноугольной смолой и бамбуковыми листьями в изготовлении сверхлегкого сетчатого пеноуглерода [2]; пек как сырье в получении искусственного графита [3].

Особый интерес представляет применение пеков в получении конструкционных материалов. В работе [4], пек как один из компонентов применялся в получении леточной массы. Добавки пека (2 – 4 %) применяли при получении огнеупорной массы [5]. В работе [5], предложен состав леточной массы, премикс которой готовился на основе фенольной смолы с содержанием отвердителя и растворителя (22,5 – 44,6 %), а также пластификатора (6 – 15 %), тяжелого кубового остатка нефтепереработки (50 - 63 %) и остальное его растворитель, шихту готовили на основе поверхностно-активного вещества (0,5 – 2 %), углеродосодержащего материала (9 – 15 %) в виде мелкодисперсной пыли < 100 мкм и крупной фракции 1 – 3 мм в соотношении друг к другу 1:(1,5 – 3,0), пек (1 – 3 %), карбид кремния 6 – 9 % и остальное оксидные огнеупорные материалы. Премикс готовят при 40 – 65 °С, с дальнейшим дозированием и перемешиванием с шихтой [5]. Полученная леточная масса имела предел прочности 9 – 18 мПа после термообработки при 180 °С [5].

По своей температуре размягчения T_p пеки делятся на мягкие пеки, среднетемпературные и высокотемпературные пеки. Из работ [6 – 7], установлено, что мягкие пеки имеют перспективы применения в качестве пропиточного пека в производстве огнеупорных материалов. В работе [7], показано, что мягкие пеки имели пропиточную способность, которая выше по показателям в сравнении с показателями среднетемпературных пеков. Мягкие пеки получают путем дистилляции (раз-

гонки) смолы низкотемпературного пиролиза твердого топлива (смола полукоксования) до 360 °С [8 – 10]. Пеки полученные из смол полукоксования могут применять в получении вяжущих материалов в дорожном строительстве [11]. На примере сланцевой смолы полукоксования, методом масс-спектрологии исследован состав смол полукоксования, который представлен следующими соединениями: насыщенные алифатические, алифатические с одной кратной связью, насыщенные циклические, содержащие систему сопряженных двойных связей, ароматические соединения [12]. В работе [13], установлен состав смол полукоксования, который представлен нейтральными маслами – 76 – 98,8 %, карбоновыми кислотами – 0,4 – 7,0 %, основаниями – 0,1 – 3,4 %, фенолы – 1,0 – 13,8 %. Молекулярная структура смол полукоксования представлена неароматическими углеводородами – 12,2 – 20,2 %; одноядерные ароматические – 5,3 – 11,7 %; конденсированные ароматические – 23,1 – 35,9 %; нейтральные гетероатомные соединения – 33,7–40,4 %; кислотные соединения – 3,2 – 19,4 % [14]. Хроматографический анализ генераторной сланцевой смолы полукоксования показал, что 55,3 % соединений смолы представлено гетероциклическими соединениями и состоящих на 8,2 – 9,3 % из кислорода, также смола содержала парафины, парафино-олефины и олефины (10,4 %), 23 % – содержание полициклических ароматических углеводородов, 7,9 – моноциклические ароматические углеводороды [15]. Элюат (ацетон : толуол : хлороформ = 1 : 6 : 13) смолы полукоксования бурого угля Подмосковского угольного бассейна содержал фенольные группы, спиртовые, кетонные, сложноэфирные, карбонильные, алкоксильные, гетероциклический кислород [16]. Элюаты смолы полукоксования бурого угля Березовского разреза содержат би-, три-, тетра- и пентациклические ароматические структуры линейного типа с малым вкладом гидрированных колец, в углеродный скелет входят пиррольные, пиридиновые, фурановые, пириновые, тиофеновые гетероциклы, 5 или 6–членное кетонное кольцо [17]. Из обзора по химическому и молекулярному составу смол полукоксования, можно прийти к выводу, что преобладание в молекулярной структуре данных смол фенольных групп, а также наличие парафинов и низкое содержание полиароматических углеводородов и объясняет низкую температуру размягчения для получаемых

из данных смол пеков. Особый интерес для исследования представляет смола полукоксования каменных углей и оценка перспективы применения выделенных из нее пеков в качестве компонентов в производстве различных материалов.

В качестве связующего для производства доменных огнеупоров [18] и сырья для пекового кокса [19 – 20] применяют высокотемпературные пеки. Для получения высокотемпературных пеков в основном используют метод высокотемпературного термоокисления (выше 300 °С) среднетемпературных или электродных пеков [21, 22], но существуют работы, где высокотемпературные пеки получали методом низкотемпературного термоокисления (до 300 °С), с увеличенным временем процесса и расхода воздуха [23 – 25]. Из результатов работы [26], установлено, что продувка воздухом пека вызывает полимеризацию кислородных радикалов и превращает ароматические соединения в более стабильные молекулярные соединения посредством радикальных реакций, что может приводить к увеличению T_p в конечном продукте.

В данной работе показаны результаты по применению отработанных технологий получения мягких пеков из смолы полукоксования (СПК) различных марок углей и из промышленной каменноугольной смолы (КУС). Определены характеристики полученных продуктов. Показаны результаты методик получения высокотемпературного пека (ВТП). Показаны основные характеристики высокотемпературных пеков. Полученные данные по рассмотрению методик и технологий по получению мягких и высокотемпературных пеков, а также рассмотрение их состава и коксующих свойств, дает перспективу получения новых вяжущих для производства конструкционных материалов. Данный факт определяет актуальность данной работы.

Цель работы: Провести сравнительный анализ полученных ранее мягких и высокотемпературных пеков в зависимости от технологии и исходного сырья.

Описание материалов и методик исследования

1. Описание установки разгонки СПК на фракции [27 – 29]. В первой части показаны результаты проведенных ранее в [27 – 29] серии экспериментов, где отработывали методику получения пеков как остатков разгонки смол, так и

пеков, полученных методом экстрагирования растворителем из СПК с последующим определением и исследованием фракционного состава полученных пеков. Для получения пеков, использовалась СПК полученная путем низкотемпературного (650 °С) коксования в инертной среде углей марок ГЖ, Ж [27], СПК полученная путем полукоксования углей марок ГЖ и К при 700 °С [28], а также промышленная каменноугольная смола, полученная на АО ЕВРАЗ ЗСМК [29]. Разгонку СПК осуществляли с помощью аппарата АРН-Лаб-03 (рис.1).

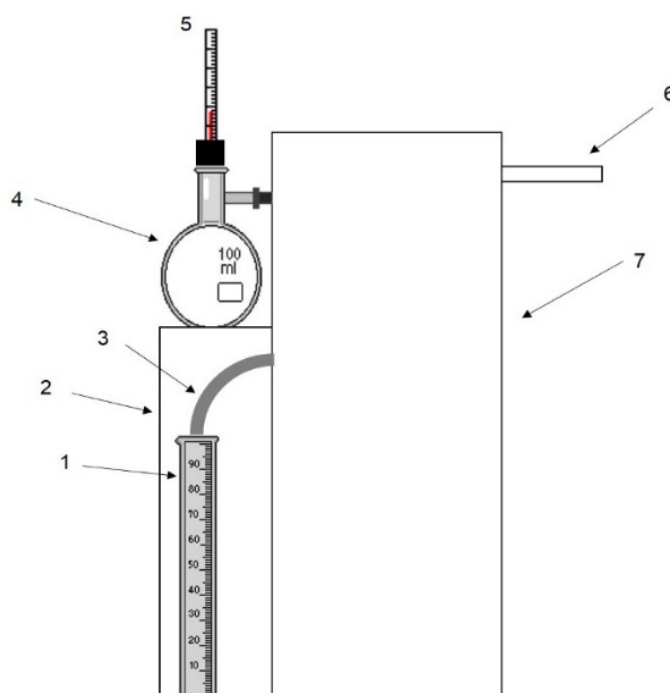


Рис. 1. Схема получения остатков (пеков), путем разгонки СПК на фракции с помощью аппарата АРН-ЛАБ 03 (вид сбоку) [27]. Обозначено: 1 – приемник; 2 – блок управления со встроенным в него нагревателем; 3 – кран для вывода дистиллятов; 4 – колба Вюрца с СПК, отводная труба которой вставлена в отверстие холодильника; 5 – термометр с фиксирующей пробкой; 6 – труба для поступления холодной воды в холодильник; 7 – холодильник

Установка по получению пеков как путем разгонки СПК на фракции, так и методом экстрагирования из нее состоит из блока управления со встроенным колбонагревателем в виде спирали нагрева (2), холодильником (7). В холодиль-

ник поступала вода через трубу (6). Для получения пека СПК наливалась в колбу Вюрца (4) к горлу которой крепился термометр (5) для определения температуры газов, далее происходил нагрев смолы в колбе с помощью электронагревательной системы (2) и охлаждением газов до жидкого состояния (фракций СПК) в холодильнике (7) и улавливанием фракций СПК в мерном цилиндре (1). После отделения фракций, с колбу извлекали из аппарата, снимали термометр и выливали содержимое в металлический противень. Определяли выход пека W как процентное отношение массы полученного пека к массе смолы. Для полученных пеков измеряли температуру размягчения метод «Кольцо и Стержень» (ГОСТ 9950-83), содержание нерастворимых в толуоле веществ α -фракция (ГОСТ 7847-2020), определение содержания нерастворимых в хинолине веществ α_1 -фракция методом центрифугирования (ГОСТ-10200-2017), содержание γ -фракции проводилось по аналогии методики ГОСТ 7847-2020- путем растворения пека в изооктане. Содержание β -фракции, определяли по формуле $\beta=(1-(\alpha+\gamma))*100\%$. Выход летучих веществ X , определяли согласно ГОСТ Р 70547-2022, зольность определяли по ГОСТ 7846-73.

3.Методика получения ВТП [30 – 34]. Во второй серии экспериментов по получению высокотемпературного пека, электродный пек (ЭП) марки В полученный на АО Алтай-Кокс, с $T_p = 91^\circ\text{C}$, термически обрабатывали воздухом при $T=260-360^\circ\text{C}$, на установке, показанной на рис. 2.

В реактор (5) объемом 4 л., помещали навеску пека массой 250 г, нагрев реактора осуществляли с помощью электрической печью (3). Температура в реакторе измеряли термопарой (6) значение которой регистрировалось терморегулятором (10). При достижении температуры 260°C в реакторе, подавался компрессором (1) воздух, скорость которого задавалась и регулировалась ротаметром (2). Подача воздуха к расплавленному пеку (11) в реактор производилась с помощью окислительной трубки (4). Отработанные газы и дистилляты выводились из отверстия крышки (7) реактора и попадали в сборник дистиллятов (9), который охлаждали с помощью обратного холодильника (8). При достижении конечной температуры, подача воздуха прекращалась вместе с нагре-

вом, реактор извлекался из электропечи и остывал в течение 30 минут до комнатной температуры. Далее пек извлекали из реактора, и измеряли выход пека W как процентное отношение массы пека после термоокисления к массе исходного пека. Также для полученного пека измеряли T_p согласно ГОСТ 9950-83 (метод Кольцо и Стержень), выход летучих (ГОСТ Р 70547-2022), зольность (ГОСТ 7846-73).

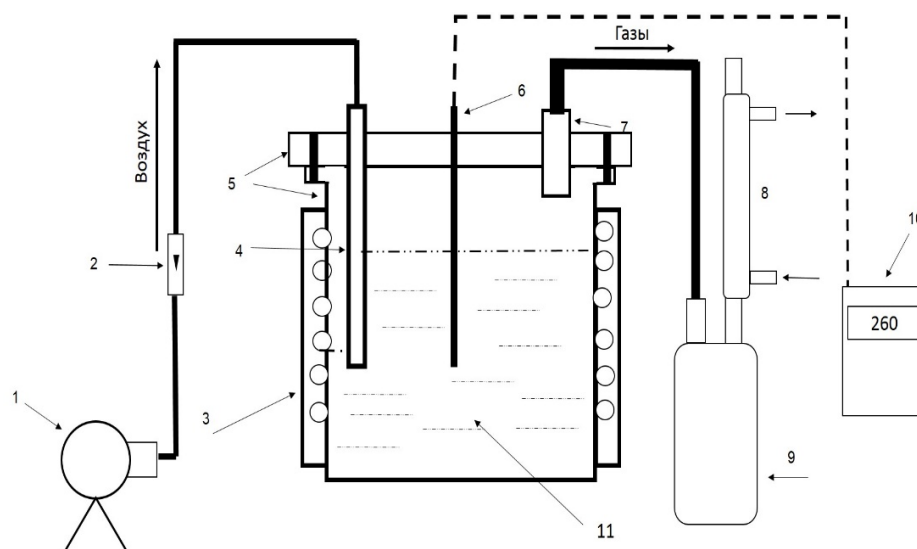


Рис. 2. Схема установки по получению высокотемпературного пека [34].

Обозначено: 1 – компрессор; 2 – ротаметр; 3 – электропечь; 4 – окислительная труба (диаметр 9 мм); 5 – реактор; 6 – термопара; 7 – труба для выхода отработанных газов; 8 – обратный холодильник; 9 – сборник дистиллятов; 10 – терморегулятор; 11 – пек

Результаты экспериментов по получению низкотемпературного пека

Для этого использовалась смола полукоксования (СПК), углей марок ГЖ, Ж и К. Разгон СПК на фракции, осуществляли на аппарате АРН-Лаб- 03 (рис.1). Выход пеков, а также их фракционный состав представлен в табл.1.

Обозначили пек-1 (Пек как остаток разгонки фракций СПК Ж), пек-2 (Пек экстрагированный из СПК ГЖ (1/2)), пек-3 (Пек экстрагированный из СПК К), пек-4 (Пек из КУС (АО ЕВРАЗ ЗЗСМК)). Из таблицы 1 видно, что пек

из КУС имел высокий выход и высокое значение T_p , и низкий выход летучих веществ по сравнению с пеками из СПК. Для пеков 1 – 3, полученных из СПК характерно низкое содержание α_1 (0,3 – 0,5 %) и α (4,1-13,4 %) – фракций, а также высокий выход летучих веществ 57,5 – 67,5 % по сравнению с пеком – 4 полученном из КУС. Также пек из КУС имел более высокие коксующие свойства по сравнению с пеком из СПК. Например, выход карбонизата $K_{850\text{ }^\circ\text{C}} \sim 46,5$ % для КУС выше по значению выхода карбонизата $K_{550\text{ }^\circ\text{C}} = 34,4$ % для пека из СПК угля марки ГЖ [29, 35]. Данный факт может быть связан с высоким содержанием α и α_1 -фракций для пека-4 согласно результатам работы [36].

Таблица 1

Характеристики получаемых низкотемпературных пеков

№	Название	W, %	T_p , °C	γ , %	β , %	α , %	α_1 , %	X, %	Зольность, %	Источник
1	Пек – 1	11,3	51	30,4	62,1	4,1	0,5	57,5	0,17	[27]
2	Пек – 2	19,7	36	33,8	58,1	11,5	0,5	72,6	0,04	[28]
3	Пек – 3	5,0	46	-	-	13,4	0,3	67,5	0,07	[28]
4	Пек – 4	66,0	50	37,1	34,8	28,1	9,0	53,3	-	[29]

На рис.3 показано распределение содержания вяжущей β – фракции по полученным пекам.

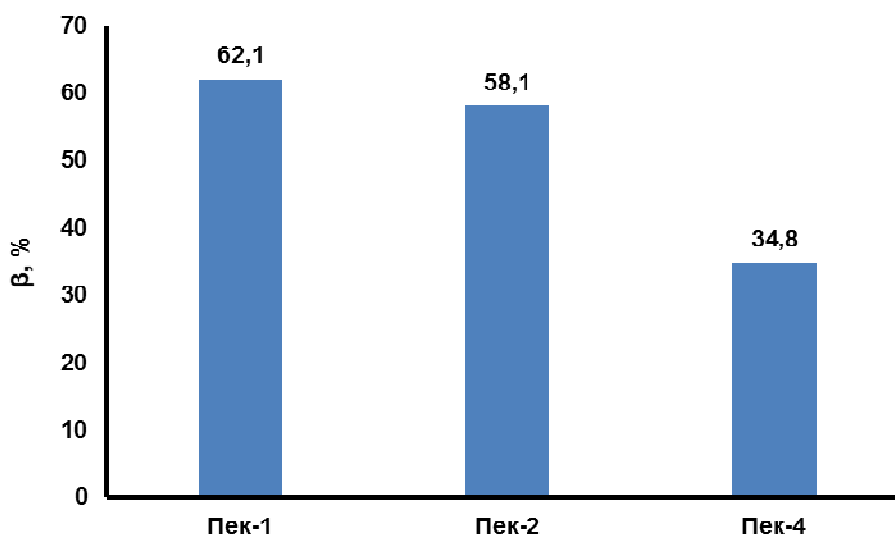


Рис. 3. Распределение содержания вяжущей β –фракции по пекам

Из рисунка 3 видно, что для пеков 1 и 2 полученных из СПК, содержание вяжущей β – фракции выше, чем для пека – 4 полученного из КУС.

На рис.4 показано распределение содержание вяжущей α_2 – фракции по полученным пекам.

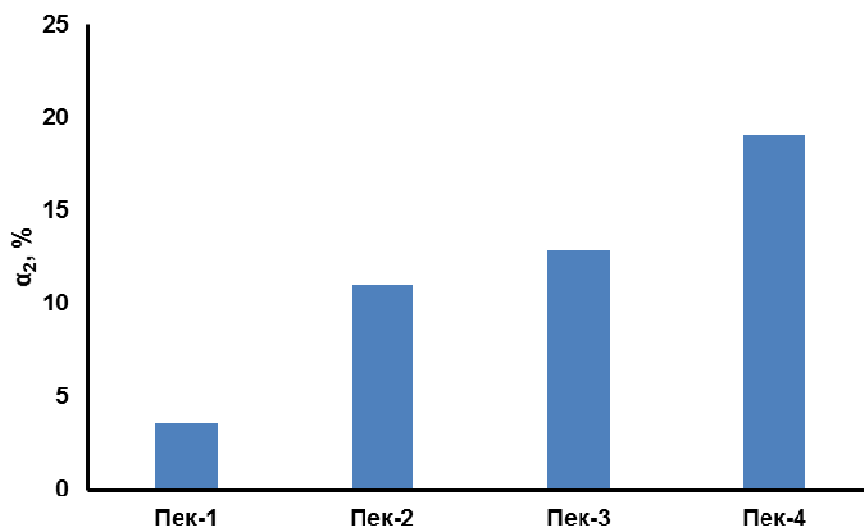


Рис. 4. Распределение содержания вяжущей α_2 – фракции по пекам

Максимальное содержание вяжущей α_2 -фракции характерно для пека-4, полученного из КУС, для пеков 2 и 3 содержание α_2 – фракции 11,0 – 12,9 %. На рис.5 показано распределение содержание суммарной вяжущей $\beta+\alpha_2$ – фракции по полученным пекам.

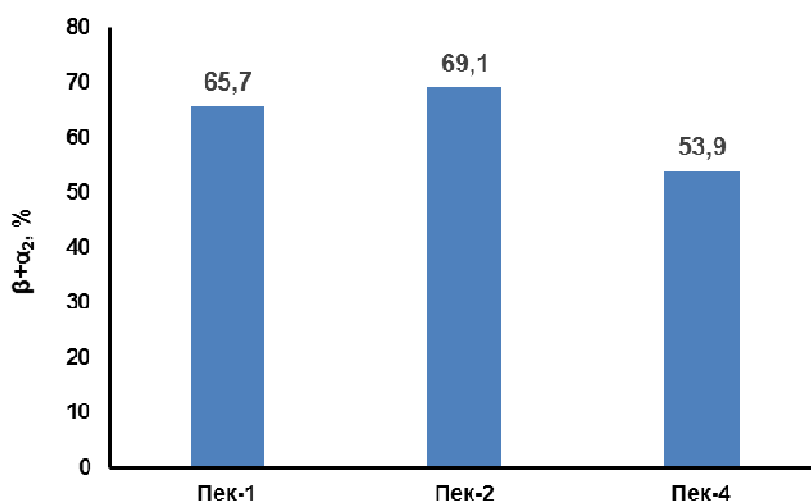


Рис. 5. Распределение содержания суммарной вяжущей $\beta+\alpha_2$ –фракции по пекам

Из рис. 5 видно, что пеки 1 и 2, имели максимальные значения содержания вяжущих фракций $\beta + \alpha_2$. Данный факт определяет перспективу применения пеков из СПК в качестве низкотемпературных вяжущих материалов.

Результаты экспериментов по получению высокотемпературного пека

В таблице 2 представлены характеристики полученных ВТП.

Таблица 2

Характеристики получаемых высокотемпературных пеков

№	Название	Режим ТО	W, %	T _p , °C	K _{850 °C} , %	Источник
1	ВТП-1	260 – 360 °C, t = 180 мин.	77	148	63,2	[30,37]
2	ВТП-2	260 – 380 °C, t = 35 мин.	89	150	67,0	[31, 38]
3	ВТП-3	260 – 360 °C, t = 110 мин.	80	136	59,0	[32]
4	ВТП-4	445 °C, t=60 мин.	67	140	60,4	[33]
5	ВТП-5	260 – 360 °C, t=110 мин.	57,1	128	59,0	[29]

Пеки ВТП -1 и ВТП-2 получены на установке (рис.1) путем термоокисления электродного пека марки В, с T_p=91 °C (АО Алтай-Кокс). Высокое значение T_p и K_{850 °C} связано с высокой конечной температурой процесса термоокисления и высокой скорости расхода воздуха установленной в [31]. Также данные пеки имели высокие значения T_p и K₈₅₀. Пек ВТП-3 получали путем термоокисления электродного пека марки В, в реакторе с большим газовым пространством. Данный пек имел низкое значение T_p и K_{850 °C} по сравнению с пеками ВТП-1 и ВТП-2 полученных также как и ВТП-3 путем термоокисления электродного пека марки В. Данный факт связан с тем, что при термоокислении в реакторе с большим газовым пространством были в основном газофазные реакции типа: $\gamma \rightarrow \alpha_2$ и отдувка летучих веществ [32]. Данные процессы не приводили к существенному росту α – фракции и K_{850 °C}.

Пек ВТП-4 получен из электродного пека марки Б с T_p=71,5 °C (АО Алтай-Кокс), пек ВТП-5 получен из КУС (АО ЕВРАЗ ЗСМК). Для пеков ВТП-1 и ВТП-2 определены выходы карбонизатов K_{950 °C} при более высокой температуре 950 °C. Для пека ВТП-1 значение K_{950 °C} = 57,3 %, а для пека ВТП-2 значение K_{950 °C} = 59,3 % [39]. ВТП-4 имел низкое значение T_p, высокий выход летучих веществ X = 44,1 % и низкий W по сравнению с ВТП-1 (X = 42,6 %) и ВТП-2

($X = 36,0 \%$). Данный факт может быть связан с низкой категорией электродного пека Б, где значение T_p меньше чем для пека марки В и значение $X = 61,1 \%$ для пека марки Б выше чем для пека марки В ($X = 53 \%$). Также может объясняться низкой скоростью расхода воздуха 30 л/ч в [33], по сравнению с экспериментами, проведенными в работах [30 – 31], где скорость воздуха 80 и 100 л/ч. Различия W объясняются расположением окислительных трубок на термоокислительной установке [33] где они упираются далеко в глубину образца, по сравнению с установкой на рис.1, где трубка находится на границе раздела фаз и способствует увеличению реакций дистиллятов с воздухом в газовой фазе, тем самым увеличивая значения W . Однако термоокисление электродного пека марки Б снижало X на 17 %, что соизмеримо с ВТП-1 и больше, чем для ВТП-2. Для ВТП-3 значение $\alpha_2 = 37,4 \%$ и $\alpha_1 = 8 \%$, а для ВТП-5 значение $\alpha_2 = 31,8 \%$ и $\alpha_1 = 16,1 \%$ и данные показатели давали одинаковый выход пекового кокса – 59 %. Для пека ВТП-5, низкое значение T_p , но факт получения такого пека с высоким выходом из КУС дает перспективу применения термоокисления для получения ВТП напрямую из смолы. Описанное выше и определяет эффективность использования установки на рис.1 для получения ВТП методом термоокисления ЭП. Полученные ВТП имели высокий выход пекового карбонизата (~ 60 %) и определяет актуальность использования ВТП как сырья для получения пекового кокса. Пеки ВТП-1, ВТП-2, ВТП-3 и ВТП-4 по значению T_p и низкой зольности соответствуют высокотемпературному согласно ГОСТ Р 59045-2020. Высокий выход кокса для получаемых пеков и определяет перспективу использования их в качестве связующего с высокими коксующими свойствами для получения конструкционных материалов, так и связующего для доменных огнеупоров.

Заключение

Установлено, что мягкие пеки, полученные из каменноугольной смолы, имели высокие коксующие свойства по сравнению с пеком из смолы полукоксования. Пеки полученные из смол полукоксования имели высокие значения по содержанию вяжущих фракций β и $\beta + \alpha_2$ фракций по сравнению с пеком из каменноугольной смолы. Показана эффективность использования показанной в

работе установки и отработанной технологии в получении высокотемпературного пека.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН временный номер регистрации проекта № 1023032300042-4-1.4.3.

Список литературы

1. Chandrachur B., Vimal K.Ch., Pratik S.D. Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021. V. 158. P.105272.
2. Yu M., Ao X., Chen Q. Fabrication of ultralight reticulated carbon foams for thermal insulation from raffinate pitch of low-temperature coal tar // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022. V. 163. P.105494.
3. Cho J.H., Im J.S Fabrication of Binder Pitches Allowing for Low-Temperature Formation and High Coking Values and Examination of Mechanical Properties of Artificial Graphite Blocks Made of Binder Pitches //ASC Omega. 2022. V.7. P. 7845-7852.
4. Пат. № 2267472 РФ. Огнеупорная масса для футеровки желобов доменных печей/ Гришпун Е. М., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Дониц Р. А.; заявл. 20.01.2004; опубл. 10.01.2006.
5. Пат. № 2203250 РФ. Способ получения леточной массы (варианты)/ Сидоров Е. О., Рожков Е. В.; заявл. 24.07.2001; опубл. 27.04.2003.
6. А. С. № 2776545 СССР. Состав для пропитки огнеупорных изделий / О. Ф. Сидоров, В. В. Мочалов, К. В. Симонов [и др.]; заявл. 04.06.1979; опубл. 30.06.1981.
7. Сычева Л.И., Плевин Г.В., Петренко Л.П., и др. Специальные каменноугольные пеки в качестве пропитывающих материалов // В сб. науч. тр. Сырьевые материалы электродного производства. М.: НИИ Графит, 1986. С. 90 – 96.

8. Лапидус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., и др. Исследование пека и кокса, полученных из смолы полукоксования высокосернистых горючих сланцев волжского бассейна // Химия твердого топлива. 2020. № 1. С. 26 – 29.

9. Иманбаев С.Ш., Байкенов М.И., Халикова З.С., и др. Расчёт структурно-химических показателей для каменноугольной смолы // Вестник Карагандинского университета. 2010. № 2(58). С. 148 – 153

10. Пат. № 2601766 Р.Ф. Способ получения компаундного электродного пека для изготовления углеродных материалов и изделий из них/Фризоргер В. К., Пингин В. В., Маракушина Е. Н и др.; заяв.25.06.15; опубл. 11.10.16. Бюл. № 31. С.10.

11. Пактер М.К., Братчун В.И., Беспалов В.Л., и др. Перспективы получения дорожных органических вяжущих на основе твердых горючих ископаемых. II. Смолы полукоксования // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2011. № 1(87). С. 26 – 39.

12. Арро Я.В. Грюннер Э.Г, Халдна Ю.Л., и др. Состав нейтральной тяжелой смолы полукоксования сланца- кукерсита. 3. Определение ключевых фракций при помощи факторного анализа // Горючие сланцы. 1986. № 3/4. С. 426–432.

13. Фомина А.С., Наппа Л. О роли углеводных составляющих в образовании фенолов при полукоксовании горючих ископаемых // Горючие сланцы. 1984. № 1/4. С. 189 – 199.

14. Высоцкая В.В., Уров К.Э., Горький Ю.И., и др. Влияние минерального субстрата на выход и состав продуктов полукоксования горючего сланца Туровского месторождения Белорусской ССР // Горючие сланцы. 1985. № 2/4. С. 409 – 417.

15. Салусте С.Я., и др. Исследование горючих сланцев Сысокольского месторождения Коми АССР.3. Групповой состав смолы полукоксования // Горючие сланцы. 1985. № 2/4. С. 329-341.

16. Платонов В.В., и др. Структура и химический состав углеводородов смолы полукоксования бурого угля Подмосковного бассейна // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. Вып. 2. С. 303-314.

17. Платонов В.В., и др. Химическая структура асфальтеновой смолы полукоксования бурого угля Канско-Ачинского бассейна (Березовское месторождение) // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. Вып. 10. С. 1729-1736.
18. Базегский А.Е., Школлер М.Б. Исследование процесса термического растворения угля с целью получения связующего для огнеупорных масс. Сообщение 1. Получение связующего // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 59, № 8. С. 517-522.
19. Шеррюбле В.Г., Селезнев А.Н. Пековый кокс в углеродной промышленности. Челябинск: Изд-во Татьяны Лурье. 2003. 295 с.
20. Степаненко М.А., Брон Я.А., Кулаков Н.К. Производство пекового кокса. Харьков: Металлургиздат. [Укр. отд-ние], 1961. 311 с.
21. Воробьева Л.А. Отработка технологии получения высокотемпературного пека для нужд доменного цеха // Кокс и химия. 1996. №3. С.24-25.
22. Петровых А.П., и др. Анализ и сравнение свойств термоокисленных и термопрепарированных пеков // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 26-33.
23. Machnikowski J., et al. Structural modification of coal-tar pitch fractions during mild oxidation—relevance to carbonization behavior // Carbon. 2002. V. 40, I. 11. P.1937-1947.
24. Martin Y.A., et al. Study of the Polymerization and Condensation Reactions during the Heat Treatment of Pitches under Gas-Blowing Conditions //Energy Fuels. 2000. V. 14. P.380-392.
25. Blanco C.A., et al. Comparative study of air-blown and thermally treated coal-tar pitches // Carbon. 2000. V. 38, I. 4. P. 517-523.
26. Choi K.H., et al. Molecular-level investigation of coal-tar pitch treated by air blowing: Revealing the restructure of aromatic compounds via radical reactions // Carbon. 2023. V. 203. P. 377-385.
27. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Получение пека из смолы полукоксования // Химия, физика и механика материалов. 2024. № 3(42). С. 61-70.

28. Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Никитин А.П. Получение пеков из смол полукоксования углей и исследование их состава // Кокс и химия. 2024. № 11. С. 51-56.

29. Ковалев Р.Ю. Сравнительный анализ фракционного состава пеков, полученных из каменноугольной смолы в зависимости от технологии получения // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2024. № 4(58). С. 147-158.

30. Гаврилюк О.М., и др. Отработка технологии получения высокотемпературного пека // ХимРеактор-25: Сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам, Тюмень, 08–13 октября 2023 года. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2023. С. 306-307.

31. Ковалев Р.Ю., Гаврилюк О.М. Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации»: Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. С. 356-357.

32. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование продуктов термоокислительной обработки каменноугольного электродного пека в реакторе с большим газовым пространством // Кокс и химия. 2025. № 1. С. 19-24.

33. Ковалев Р.Ю. Исследование влияния термообработки среднетемпературного электродного пека на выход карбонизата // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, № 4. С. 35-42.

34. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Установка по получению высокотемпературного пека // Инновационные технологии и решения в промышленности: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), Ишимбай, 16–18 апреля 2024 года. Ишимбай-Стерлитамак: ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», 2024. С. 396-398.

35. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Свойства пеков из смолы полукоксования // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, № 2. С. 79-87.

36. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2024. Т. 32, № 6. С. 839-844.

37. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Термическая обработка электродных каменноугольных пеков и смесей на их основе // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2025. № 1(51). С. 63-71.

38. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Влияние наноструктурированной добавки на выход карбонизата пеков // *Наука и творчество: вклад молодежи: Сборник материалов международной молодежной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Махачкала, 19–20 ноября 2024 года*. Махачкала: Типография ФОРМАТ (ИП Тагиев Р.Х.), 2024. С. 207-209.

39. Ковалев Р.Ю. Карбонизация высокотемпературных пеков // *Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы I международной VII Всероссийской конференции, Кемерово, 27–29 ноября 2024 года*. Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2025. С. 221.1-221.3.

References

1. Chandrachur B., Vimal K.Ch., Pratik S.D. Recent advancement in coal tar pitch-based carbon fiber precursor development and fiber manufacturing process // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. V. 158. P. 105272.

2. Yu M., Ao X., Chen Q. Fabrication of ultralight reticulated carbon foams for thermal insulation from raffinate pitch of low-temperature coal tar // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2022. V. 163. P.105494.

3. Cho J.H., Im J.S. Fabrication of Binder Pitches Allowing for Low-Temperature Formation and High Coking Values and Examination of Mechanical Properties of Artificial Graphite Blocks Made of Binder Pitches //2022. ASC Omega. V. 7. P. 7845-7852.

4. Pat. No. 2267472 of the Russian Federation. Refractory mass for lining the chutes of blast furnaces/ Grishpun E. M., Gorokhovskiy A. M., Karpets L. A., Donich

R. A.; applied on 20.01.2004; published on 10.01.2006. (In Russ).

5. Pat. No. 2203250 of the Russian Federation. Method for producing a blast furnace mass (versions)/ Sidorov E. O., Rozhkov E. V.; applied for 24.07.2001; published on 27.04.2003. (In Russ).

6. A. C. No. 2776545 USSR. Composition for impregnating refractory products / O. F. Sidorov, V. V. Mochalov, K. V. Simonov [et al.]; filed on 04.06.1979; published on 30.06.1981. (In Russ).

7. Sycheva L.I., Plevin G.V., Petrenko L.P., and Arkhipova E.V. Special Coal Tar as Impregnating Materials/ L.I. Sycheva, G.V. Plevin, L.P. Petrenko, and E.V. Arkhipova // In the collection of scientific papers. Raw materials for electrode production. Moscow: Research Institute of Graphite, 1986, pp. 90-96. (In Russ).

8. Lapidus A.L., Beilina N.Yu., Khudyakov D.S., et al. Study of pitch and coke obtained from the resin of semi-coking of high-sulfur oil shale from the Volga basin // Chemistry of Solid Fuels. 2020. No. 1. Pp. 26-29. (In Russ).

9. Imanbaev S.Sh., Baykenov M.I., Khalikova Z.S., et al. Calculation of structural and chemical indicators for coal tar // Bulletin of Karaganda University. 2010. 2(58). P. 148-153. (In Russ).

10. Pat. No. 2601766 RF. A method for producing a compact electrode pitch for the manufacture of carbon materials and products thereof/ Frizorger V.K., Pingin V.V., Marakushina E.N, et al.; application.25.06.15; publ.11.10.16. Bull. No.31. P.10. (In Russ).

11. Pakter M.K., et al. Prospects for obtaining road organic binders based on solid combustible minerals. II. Semi-coke resins // Bulletin of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. 2011. No. 1(87). Pp. 26-39. (In Russ).

12. Arro Y.V., et al. Composition of neutral heavy tar of semi-coke of shale-kukersita. 3. Determination of key fractions by means of factor // Combustible shale. 1986. No. 3/4. Pp. 426-432. (In Russ).

13. Fomina A.S., Nappa L. On the Role of Carbohydrate Components in the Formation of Phenols during Semi-Coking of Fossil Fuels // Combustible Shale. 1984. No. 1/4. Pp. 189-199. (In Russ).

14. Vysotskaya V.V., et al. Influence of the Mineral Substrate on the Yield and

Composition of the Products of Semi-Coking of the Turovskoye Deposit of the Belorussian SSR // Combustible Shale. 1985. No. 2/4. Pp. 409-417. (In Russ).

15. Saluste S.Ya., et al. Research of the Sysokolskoye deposit of the Komi ASSR.3. Group composition of the semi-coke tar // Combustible shale. 1985. No. 2/4. Pp. 329-341. (In Russ).

16. Platonov V.V., et al. Structure and chemical composition of hydrocarbons in the semi-coking tar of brown coal from the Moscow region // Journal of Applied Chemistry. 1999. Vol. 72. Issue 2. Pp. 303-314. (In Russ).

17. Platonov V.V., et al. Chemical structure of asphaltene tar of semi-coking of brown coal of the Kansk-Achinsk basin (Berezovskoye deposit) // Journal of Applied Chemistry. 1998. T. 71. Issue 10. Pp. 1729-1736. (In Russ).

18. Bazegsky A.E., Shkoller M.B. Research of the process of thermal dissolution of coal in order to obtain a binder for refractory masses. Report 1. Obtaining a binder // Izvestiya of Higher Educational Institutions. Ferrous Metallurgy. 2016. Vol. 59, No. 8. Pp. 517-522. (In Russ).

19. Sherruble V. G., Seleznev A.N. Tar Coke in the Carbon Industry. Chelyabinsk: Tatyana Lurie Publishing House. 2003. 295 p. (In Russ).

20. Stepanenko M.A., Bron Ya.A., Kulakov N.K. Tar Coke Production. Kharkiv: Metallurgizdat. [Ukr. ed-tion], 1961. 311 p. (In Russ).

21. Vorobyova L.A. Development of technology for obtaining high-temperature pitch for the needs of the blast furnace shop // Coke and Chemistry. 1996. No. 3. Pp. 24-25. (In Russ).

22. Petrovykh A.P., et al. Analysis and Comparison of the Properties of Thermally Oxidized and Thermally Prepared Coke // Coke and Chemistry. 2015. No. 1. Pp. 26-33. (In Russ).

23. Machnikowski J., et al. Structural modification of coal-tar pitch fractions during mild oxidation—relevance to carbonization behavior // Carbon. 2002. V. 40, I. 11. P.1937-1947.

24. Martin Y.A., et al. Study of the Polymerization and Condensation Reactions during the Heat Treatment of Pitches under Gas-Blowing Conditions // *Energy Fuels*. 2000. V. 14. P.380-392.
25. Blanco C.A., et al. Comparative study of air-blown and thermally treated coal-tar pitches // *Carbon*. 2000. V. 38, I. 4. P. 517 – 523.
26. Choi K.H., et al. Molecular-level investigation of coal-tar pitch treated by air blowing: Revealing the restructure of aromatic compounds via radical reactions // *Carbon*. 2023. V. 203. P. 377-385.
27. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Production of Tar from Semi-Coking Resin // *Chemistry, Physics and Mechanics of Materials*. 2024. No. 3(42). Pp. 61-70. (In Russ).
28. Kovalev R.Yu., et al. Production of Tar from Semi-Coking Resin of Coals and Study of Its Composition // *Coke and Chemistry*. 2024. No. 11. Pp. 51-56. (In Russ).
29. Kovalev R.Yu. Comparative analysis of the fractional composition of pitches obtained from coal tar depending on the production technology // *Bulletin of Tver State University. Series: Chemistry*. 2024. No. 4(58). Pp. 147-158. (In Russ).
30. Gavrilyuk O.M., Kovalev R.Yu., Ismagilov Z.R. Development of Technology for Producing High-Temperature Tar // *KhimReaktor-25: Collection of Abstracts of the XXV International Conference on Chemical Reactors, Tyumen, October 08–13, 2023*. Novosibirsk: G. K. Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2023. Pp. 306-307. (In Russ).
31. Kovalev R.Yu., Gavrilyuk O.M. Optimization of the Technology for Producing High-Temperature Tar // *Kuzbass: Education, Science, and Innovation: Proceedings of the XII Innovative Convention, Kemerovo, February 8, 2024*. Kemerovo: Kemerovo State University, 2024. Pp. 356-357. (In Russ).
32. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Investigation of the Products of Thermoxidative Processing of Coal-Based Electrode Tar in a Reactor with a Large Gas Space // *Coke and Chemistry*. 2025. No. 1. Pp. 19-24. (In Russ).
33. Kovalev R.Yu. Research of the Influence of Heat Treatment of Medium-Temperature Electrode Tar on the Yield of Carbonizate // *From Chemistry to Technology Step by Step*. 2024. Vol. 5, No. 4. Pp. 35-42. (In Russ).

34. Kovalev R. Yu., Nikitin A.P. Installation for Producing High-Temperature Pitch // Innovative Technologies and Solutions in Industry: Collection of Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference (with International Participation), Ishimbay, April 16–18, 2024. Ishimbay-Sterlitamak: FSBRO GR "Ufa University of Science and Technology", 2024. P. 396-398. (In Russ).

35. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Properties of Pecks from Semi-Coking Resin // From Chemistry to Technology Step by Step. 2025. Vol. 6, No. 2. Pp. 79-87. (In Russ).

36. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Investigation of the Effect of Electrode Pitch Heat Treatment on the Yield of Carbonisation Products // Chemistry for Sustainable Development. 2024. Vol. 32, No. 6. P. 817-822.

37. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Thermal treatment of carbon-based electrode tars and mixtures based on them // Bulletin of the Siberian State Industrial University. 2025. No. 1(51). Pp. 63-71. (In Russ).

38. Kovalev R.Yu., Nikitin A.P. Influence of a nanostructured additive on the yield of carbonizate of pitch // Science and Creativity: Contribution of Youth: Collection of Materials of the International Youth Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduate Students, and Young Scientists, Makhach-Kala, November 19–20, 2024. Makhachkala: FORMAT Printing House (IP Tagiev R.Kh.), 2024. Pp. 207-209. (In Russ).

39. Kovalev R.Yu. Carbonization of High-Temperature Tar // Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects: Materials of the I International VII All-Russian Conference, Kemerovo, November 27–29, 2024. Kemerovo: Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, 2025. Pp. 221.1-221.3. (In Russ).

Ковалев Родион Юрьевич– канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

Никитин Андрей Павлович– канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН

ПЕРСОНАЛИИ

ЮБИЛЕЙ ШЕЛЕХОВОЙ ТАМАРЫ МИХАЙЛОВНЫ



15 декабря 2025 г. исполнилось 85 лет российскому ученому, специалисту в области фундаментальных и прикладных проблем алкогольной промышленности, кандидату технических наук Шелеховой Тамаре Михайловне, основоположнику внедрения газохроматографических методов в своей отрасли.

Шелехова Т.М. родилась в семье военнослужащих, что, вероятно, заложило основы дисциплины и целеустремленности в её характере. После окончания Московского технологического института пищевой промышленности в 1963 г. она поступила на работу во Всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии (ВНИИПБТ).

Научный путь Тамары Михайловны начался под руководством Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора технических наук, профессора Виктора Львовича Яровенко и доктора технических наук, профессора Бориса Алексеевича Устинникова. Под их руководством были проведены ее первые теоретические и экспериментальные исследования в области технология сбраживания ме-

лассы, выращивания пекарских дрожжей, получения и сбраживания диффузионных соков, очистки концентрированных стоков меласно-спиртовых заводов. Особую значимость имели исследования, направленные на изучение состава продуктов, полупродуктов и отходов спиртового производства с применением бумажной и тонкослойной хроматографии.

Одной из первых Тамара Михайловна оценила перспективность хроматографии для изучения химического состава многокомпонентных смесей, образующихся в результате биокаталитической и биосинтетической конверсии полимеров зернового сырья в этанол. В 1967 г. ВНИИПБТ были приобретены газовые хроматографы «Цвет 2-65» и «Цвет 100», разработанные ОКБА г. Дзержинска. Для освоения современного аналитического оборудования в рамках профессиональной стажировки Шелехова Т.М. была командирована в г. Дзержинск, где прошла обучение работе на газовых хроматографах под руководством начальника НТК «Хроматография» Яшина Якова Ивановича.

Важным этапом профессионального становления Шелеховой Т.М. стало знакомство с научными разработками доктора технических наук, профессора Калмановского Владимира Ильича и доктора химических наук, профессора Яшина Якова Ивановича, что и определило дальнейший вектор формирования её научно-профессиональной траектории. Интеграция полученных знаний и опыта в собственную исследовательскую практику позволила Шелеховой Т.М. существенно расширить горизонты научного поиска и внести весомый вклад в развитие инструментального контроля качества и безопасности алкогольной продукции.

В 1968 г. Тамара Михайловна была зачислена в очную аспирантуру по специальности «Технология продуктов брожения и безалкогольных напитков». Цель исследований состояла в разработке технологии очистки меласной барды с использованием различных физико-химических и биологических методов.

При разработке технологии очистки меласной барды Тамарой Михайловной были использованы физико-химические методы коагуляции и ионного обмена, показана возможность очистки меласной барды на ионнообменных

установках с получением технической воды, при этом эффект очистки составил по ХПК 96,9 %, по БПКп 99,4%. В ходе исследований разработана технология физико-химической очистки меласной барды с получением технической воды, которая может быть использована при проектировании заводов с комплексной переработкой мелассы при создании безотходного производства.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение возможности биологической очистки меласной барды с использованием бактерий активного ила. В результате проведенных исследований и производственных испытаний был разработан «Пусковой регламент на производство гранулированного дрожже-бактериального кормового продукта». В промышленных условиях осуществлена наработка опытной партии в количестве 200 тонн гранулированного дрожже-бактериального продукта для проведения совместных исследований с медицинским институтом им. Академика А.А. Богомольцева по изучению на нескольких поколениях сельскохозяйственных животных общефармакологических и патогенных свойств бактериальной биомассы, выращенной на меласной барде. Было установлено, что полученная Тамарой Михайловной биомасса бактерий может быть использована в рационе сельскохозяйственных животных.

Таким образом, в результате проведенных теоретических исследований и производственных испытаний Шелеховой Т.М. впервые разработана и внедрена на АО Биохим (Расказовский биохимический завод) инновационная «Технологическая схема биотехнологической очистки меласной барды с получением кормового белка». Разработанная технология рекомендована для применения в промышленности.

Создание технологии полной утилизации меласной барды продолжались на протяжении 15 лет. В 1984 г. под руководством доктора технических наук, профессора Яровенко В.Л. Шелехова Т.М. защитила кандидатскую диссертацию по теме «Разработка технологии биохимической очистки меласной барды с получением кормового белка». В результате проведенных исследований была решена проблема полной утилизации барды, впервые созданы технологии, обеспечивающие повышенный выход кормового продукта, достигнуто наибо-

лее полное использование сухих веществ барды для производства кормового белка микробного происхождения, разработан «Опытно-промышленный регламент на производство дрожже-бактериального продукта».

Научная деятельность Тамары Михайловны в области развития инструментального контроля алкогольной продукции и заложила основу для последующих исследований в данном векторе. В период с 1967 по 1995 год Тамара Михайловна проводила исследования в области разработки хроматографических методик определения компонентного состава продукции и промежуточных продуктов спиртового и ликёроводочного производства. Были разработаны и успешно внедрены в практику предприятий, производящих алкогольную продукцию, инновационные методики анализа с применением насадочных колонок на базе отечественных хроматографических систем.

В 1995 году Шелехова Т. М. была назначена заведующей Лаборатории хроматографии ВНИИПБТ, что стало логическим продолжением её профессионального пути. Дальнейшая научная деятельность Тамары Михайловны была направлена на совершенствование аналитических возможностей хроматографического метода. В период с 1995 по 2015 гг. при непосредственном участии Тамары Михайловны Лаборатория хроматографии ВНИИПБТ была оснащена современным аналитическим и вспомогательным оборудованием отечественного и зарубежного производства, в том числе: 7 газовыми хроматографами, 2 хромато-масс-спектрометрами, 3 системами капиллярного электрофореза отечественного и зарубежного производства.

Весомым вкладом Тамары Михайловны в развитие алкогольной отрасли стало создание комплекса инструментальных аналитических методик, обеспечивающих замену традиционных методов «мокрой химии» в контроле качества и безопасности алкогольной продукции. Разработанные методики позволили существенно повысить точность и оперативность аналитического контроля, что способствовало модернизации производственных процессов в алкогольной промышленности.

Под руководством Шелеховой Тамары Михайловны и при ее непосредственном участии был достигнут значительный научный прорыв в области аналитического контроля алкогольной продукции. На основе методов газовой хроматографии, капиллярного электрофореза, хромато-масс-спектрометрии, Лабораторией хроматографии ВНИИПБТ впервые были разработаны и внедрены более чем на 250 предприятиях отрасли экспрессные методики определения химического состава продуктов, полупродуктов и отходов спиртового и ликероводочного производства, которые легли в основу 14 межгосударственных и национальных стандартов, в том числе: ГОСТ Р 52363-2005 «Спиртосодержащие отходы спиртового и ликероводочного производства. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей», ГОСТ 31684-2012 «Спирт этиловый-сырец из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей», ГОСТ 31811-2012 «Спирт этиловый и спиртосодержащая продукция. Газохроматографический метод определения содержания кротонового альдегида (денатурирующей добавки)», ГОСТ 31724-2012 «Водки, водки особые и вода для их приготовления. Определение массовой концентрации катионов, аминов, анионов неорганических и органических кислот методом капиллярного электрофореза», ГОСТ 31810-2012 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Определение массовой концентрации азотистых летучих оснований методом капиллярного электрофореза», ГОСТ 31811-2012 «Спирт этиловый и спиртосодержащая продукция. Газохроматографический метод определения содержания кротонового альдегида (денатурирующей добавки)», ГОСТ Р 55792-2013 «Бражка из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих органических примесей», ГОСТ 30536-2013 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей», ГОСТ 32039-2013 «Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности», ГОСТ 32070-2013 «Водка и спирт этиловый из пищево-

го сырья. Газохроматографический метод определения содержания летучих кислот и фурфурола», ГОСТ 33833-2016 «Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта», МИ 10-262.43-03 «Идентификация летучих органических примесей в продуктах и полупродуктах спиртового и ликероводочного производства методом хромато-масс-спектрометрии».

Разработанные национальные и межгосударственные стандарты нашли широкое применение не только на территории Российской Федерации, но и Армении, Азербайджана, Белоруссии, Вьетнама, Казахстана, Киргизии, Монголии, Молдовы, Таджикистана, Узбекистана и других государств, что свидетельствует о высоком уровне разработанных стандартов и их международной значимости. Вышеперечисленные разработки не только способствовали развитию алкогольной отрасли, обеспечивая технический прогресс, но и решали задачи, связанные с индустриализацией страны.

Актуальность проблемы обеспечения достоверности и прослеживаемости результатов, полученных с применением инструментальных методов анализа, сохраняется в современной аналитической практике по настоящее время. Под научным руководством и при непосредственном участии Тамары Михайловны, в целях обеспечения единства измерений и требуемой точности измерений посредством градуировки, метрологического контроля средств измерения, контроля точности результатов измерений, валидации методик измерения, в 2003 г. были проведены исследования в области метрологического обеспечения единства измерений, результатом которых стало создание государственных стандартных образцов (ГСО) состава растворов токсичных микропримесей: ГСО РС 8404-2003 (МСО 1748:2011) и ГСО РВ 8405-2003 (МСО 1749:2011). Разработанные ГСО получили статус межгосударственных стандартных образцов (МСО) и были зарегистрированы в Реестре МСО. Разработанные МСО используются для градуировки газовых хроматографов, поверки, контроля точности результатов и аттестации методик измерений.

Внедрение разработанных инновационных методик и МСО для анализа алкогольной продукции стало масштабным проектом международного уровня. География внедрения охватывала не только предприятия России, но зарубежные государства. Для внедрения разработанных межгосударственных и национальных стандартов и пропаганды хроматографического метода, Тамара Михайловна лично выезжала в командировки на предприятия отрасли как в нашей стране, так и за рубежом, где устанавливала методики и обучала специалистов работе на газовых хроматографах и системах капиллярного электрофореза. Таким образом, на предприятиях, выпускающих алкогольную продукцию, методы «мокрой химии» были заменены на инструментальные методы анализа.

В результате внедрения на спиртовых и ликероводочных предприятиях методик, разработанных руководством и при непосредственном участии Тамары Михайловны, метод газовой хроматографии получил статус «золотого стандарта отрасли». Достижения Шелеховой Т.М. в области разработки хроматографических методов анализа не только способствовали прогрессу в спиртовой и ликёроводочной промышленности, но и обогатили научную базу хроматографического анализа в целом. За выдающиеся достижения в области разработок хроматографических методов анализа Тамара Михайловна Шелехова была удостоена Почётной медали имени М.С. Цвета «За заслуги в развитии хроматографии» от ассоциации им. М.С. Цвета, что является свидетельством признания её вклада научным сообществом.

В рамках реализации научно-просветительской деятельности Т.М. Шелехова активно участвует в международных и всероссийских научно-практических конференциях, где представляет результаты собственных исследований и разработок и осуществляет консультационную, методическую и техническую поддержку, проводит обучение сотрудников производственных лабораторий работе на газовых хроматографах, хромато-масс-спектрометрических системах, системах капиллярного электрофореза.

Высокий профессионализм и накопленные знания нашли отражение в многочисленных научных трудах, имеющих высокую теоретическую и практи-

ческую значимость. Шелехова Тамара Михайловна автор более 160 научных работ, в том числе опубликованных в ведущих отечественных и международных изданиях, 10 патентов на изобретения, 16 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ, 1 монографии. Материалы работ по газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и капиллярному электрофорезу экспонировались на российских и международных выставках и отмечены дипломами, 10 золотыми и 1 серебряной медалями.

Научный стаж Тамары Михайловны во ВНИИПБТ составляет 62 года, где она прошла путь от инженера до заведующей Лабораторией хроматографии. Тамара Михайловна пользуется заслуженным авторитетом и уважением среди коллег, зарекомендовала себя высококвалифицированным специалистом, обладающим выдающимися организаторскими способностями руководителем, признанным экспертом в области газовой хроматографии и биотехнологии бродильных производств, ее вклад в развитие методологии контроля качества и безопасности алкогольной продукции получил высокую оценку в научных кругах.

Шелехова Т.М. за многолетний и добросовестный труд награждена Почетной грамотой в связи с 90-летием ВНИИПБТ, медалью «Ветеран труда», за значительные заслуги в сфере науки награждена Юбилейной медалью «80 лет Победы в Великой Отечественной войне 1942-1945 гг.», за заслуги и достигнутые результаты в области идентификации качества и безопасности алкогольной продукции Правительством Москвы Департаментом потребительского рынка и услуг Тамара Михайловна награждена Благодарностью, за многолетний и добросовестный труд в системе агропромышленного комплекса Шелехова Т.М. награждена Почетной грамотой Российской академии сельскохозяйственных наук и Почетной грамотой министерства сельского хозяйства РФ.

Редколлегия журнала «Химия, физика и механика материалов» поздравляет Тамару Михайловну с юбилеем и желает крепкого здоровья, благополучия, успехов в работе, новых творческих и научных достижений.

Рудаков Олег Борисович – доктор хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Небольсин Валерий Александрович – доктор техн. наук, профессор кафедры химии и химической технологии материалов, ВГТУ

Перцев Виктор Тихонович – доктор техн. наук, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций, ВГТУ

Научное издание

ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Выпуск № 1(48), 2026

Научный журнал

В авторской редакции

*Дата выхода в свет: 31.03.2026.
Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 14,8. Уч.-изд. л. 10,5.
Тираж 25 экз. Заказ № 47
Цена свободная*

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84