

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Воронежский государственный аграрный университет
имени императора Петра I»

ОТЧЕТ

по научно – исследовательской работе за 2017 г.

Тема 7 «Разработка инновационных технологических процессов производства и переработки сельскохозяйственного сырья, оценка качества и безопасности продовольственных товаров и объектов окружающей среды»;

Раздел 7.1. Разработка методов экологического мониторинга окружающей среды, методов очистки вод и природных объектов от примесей

Исполнители: кафедра химии

ВОРОНЕЖ 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел 7.1 Разработка методов экологического мониторинга окружающей среды, методов очистки вод и природных объектов от примесей

7.1.1 Разработка методов определения токсичных и взрывоопасных газов с повышенной чувствительностью, селективностью и стабильностью.

7.1.2 Исследование строения, селективности и транспортных свойств природных и синтетических ионообменных материалов и использование их при водоподготовке и других технологических процессах

7.1.3 Создание новых сорбентов для очистки воды

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Подразделы 7.1.1. Разработка методов определения токсичных и взрывоопасных газов с повышенной чувствительностью, селективностью и стабильностью.

Исполнители: профессор Шапошник А. В., доцент Звягин А.А., аспиранты: Чигерева К.С.

В течение 2017 были продолжены работы по выполнению количественного и качественного анализа газов с использованием единичного металлоксидного сенсора. За отчетный период был разработан метод селективного определения угарного газа.

Для решения этой задачи были созданы газочувствительные слои на основе высокодисперсного порошок диоксида олова, полученный из оловянной кислоты. Для улучшения сенсорных свойств газочувствительного материала к нанодисперсному диоксиду олову добавляли катализаторы. В качестве допантов использовали нитрат тетраамминплатины (+2) и нитрат тетраамминпалладия (+2). Далее порошок с допантами смешивали с вязким наполнителем, раствором метилцеллозольва в амиловом спирте, для получения пасты, которую наносили на диэлектрическую подложку, содержащую платиновые электроды и платиновый нагреватель. Подложка с нанесенным на нее тонким слоем нагревалась до температуры 750°C , в результате чего из пасты формировался высокодисперсный хрупкий гель. Платина и палладий, содержащиеся в комплексных соединениях, восстанавливались до металлов. После формирования газочувствительного слоя сенсор припаивался к корпусу.

На рис. 1 показан сенсорный отклик по отношению к угарному газу при стационарной температуре 433°C . Отклик сенсора (снижение электрического сопротивления) связан со взаимодействием угарного газа и хемосорбированными анионами кислорода.

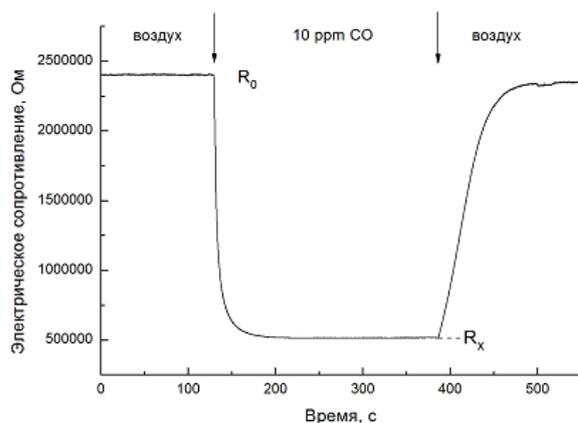


Рис. 1. Сопротивление сенсора на основе SnO_2 с добавками палладия и платины при температуре 433°C при напуске 10 ppm CO .

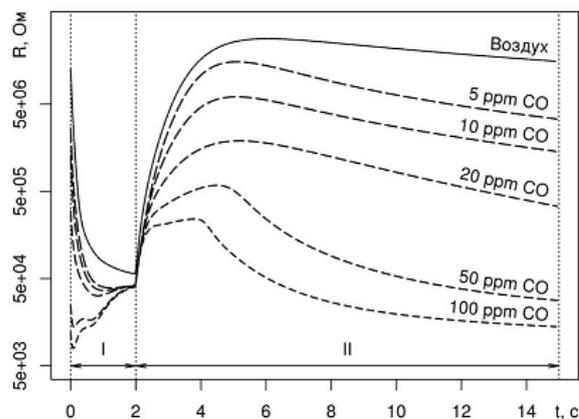


Рис. 2. Зависимость сопротивления сенсора от времени на протяжении одного цикла при нестационарном температурном режиме.

Аналогичные зависимости наблюдаются для других концентраций и для других газов-восстановителей, поэтому подобные исследования малопригодны для качественного анализа.

Кроме того, в наших исследованиях использовался нестационарный режим: нагрев до 450°C в течение 2 секунд (фаза I) и охлаждение до 100°C в течение 13 секунд (фаза II). Таким образом, один цикл измерений продолжался 15 секунд. Нестационарный температурный режим позволяет выявить природу газа-аналита. На рис. 2 показаны зависимости сопротивления сенсора на основе диоксида олова с добавками палладия и платины от времени в нестационарном режиме. На протяжении каждого цикла проводилось 750 измерений электрического сопротивления сенсора.

Характер кривых при различных концентрациях угарного газа индивидуален для каждой концентрации аналита, показанной на рис. 2 длиной штрихов: самые длинные штрихи соответствуют 0 ppm CO, а самые короткие – 100 ppm CO. При этом нетрудно заметить, что для любого момента времени рост концентрации CO приводит к падению сопротивления сенсора.

С геометрической точки зрения каждая выборка объемом 750 значений сопротивления может быть представлена как точка в 750-мерном пространстве. В таком случае задача идентификации разновидности аналита может быть сформулирована как задача кластерного анализа, а задача определения концентрации аналита — как задача регрессии по облаку точек, принадлежащих к одному кластеру. Однако непосредственное решение данной задачи в исходном 750-мерном пространстве не слишком рационально, поскольку его отдельные компоненты неупорядочены по информационной значимости, а размах их значений может превышать три порядка. В подобных условиях в статистическом анализе данных обычно используются методы редукции размерности, например, метод главных компонент [2].

Для обработки экспериментальных данных была использована библиотека «chemometrics», разработанная К. Varmuza и Р. Filzmoser для свободной системы статистического анализа данных R [3]. Указанное программное обеспечение доступно на условиях свободной лицензии GNU GPL-3 на сайте CRAN [4]. На рис. 3 показаны результаты анализа полученных

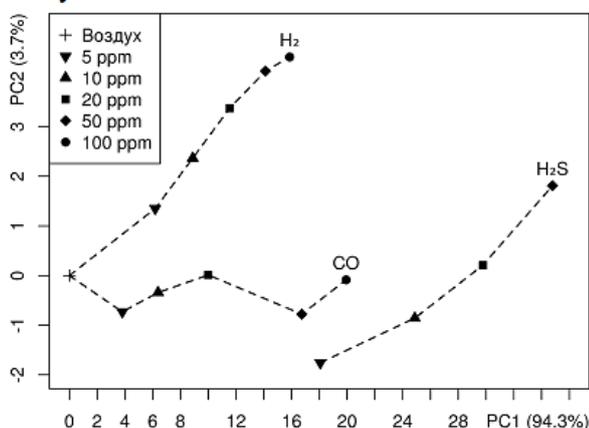


Рис. 3. Главные компоненты при определении угарного газа, водорода и сероводорода одиночным сенсором в нестационарном температурном режиме.

данных методом главных компонент.

Нетрудно видеть, что линии, соответствующие трем из выбранных аналитов, не пересекаются, что предоставляет принципиальную возможность для качественного анализа газовой среды. Для проведения количественного анализа можно использовать как градуировочные зависимости, построенные по исходным значениям сопротивления сенсора, так и по первой паре главных компонент.

7.1.2. Исследование строения, селективности и транспортных свойств природных и синтетических ионообменных материалов и использование их при водоподготовке и других технологических процессах

Исполнители: профессор Котов В.В., доцент Соколова С.А., доцент Дьяконова О.В.

На основе полиимидов получены полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) олеиновой и пальмитиновой кислот. Синтез ПМО осуществляли методом двухступенчатой термической обработки раствора полиамидокислоты (ПАК) - сополимера диангидрида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с ди(4-амино)фениловым эфиром в диметилформамиде с добавлением растворов олеиновой и пальмитиновой кислот в бутаноле. ПМО представляли собой тонкие полиимидные пленки, характеризующиеся повышенной устойчивостью к высоким температурам и агрессивным средам. Идентификацию жирных кислот проводили с использованием пьезоэлектрических сенсоров, модифицированных полиимидом, ПМО олеиновой кислоты и ПМО пальмитиновой кислоты. Пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО жирных кислот испытаны при

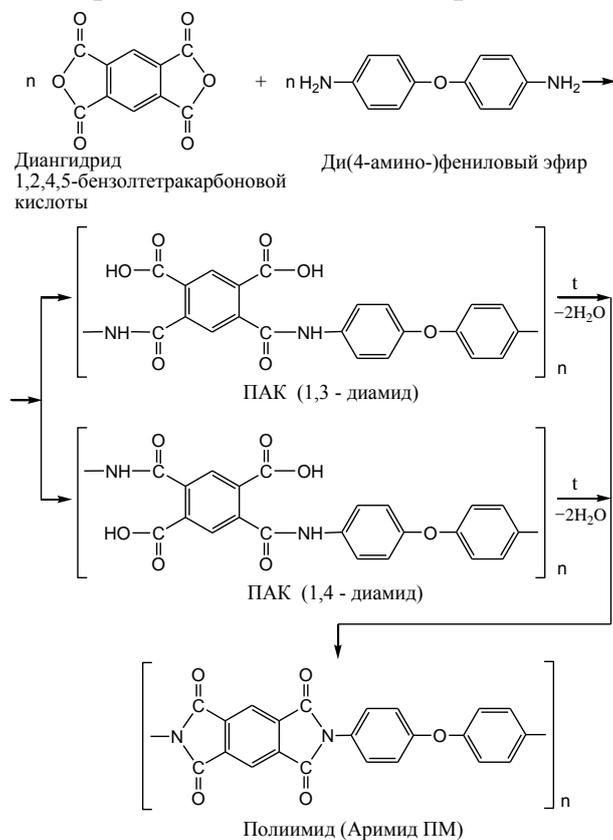


Рис. 1. Схема получения полиимида

анализе подсолнечного, кукурузного, оливкового, льняного и рапсового масел промышленного производства. Выявлены линейные зависимости резонансной частоты от логарифма концентрации жирной кислоты в спиртовом растворе с высоким коэффициентом детерминации для градуировочных графиков, построенных для ПМО, а также высокие значения импринтинг-фактора и коэффициентов селективности при определении той жирной кислоты, которая использовалась в качестве шаблона при синтезе ПМО.

Правильность определения олеиновой и пальмитиновой кислот проверено способом "введено - найдено". В качестве метода сравнения использована хромато-масс-спектрометрия (комплекс Agilent Technological 7890B GC Systems с масс-селективным детектором Agilent Technological 5977A MSD). Установлено, что разность результатов определения кислот пьезоэлектрическим сенсором и методом хромато-масс-спектрометрии не превышает 10%. Разработанные пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО олеиновой и пальмитиновой кислот, могут быть реализованы как недорогие аналитические приборы для экспрессного определения выше указанных жирных кислот в составе различных растительных масел.

Работа выполнена совместно с кафедрой агрохимии ВГАУ и кафедрой аналитической химии ВГУ.

Дегидратация мяса виноградной улитки «helix pomatia» при исследовании методами ИК-спектроскопии и термического анализа

Исполнители: доцент Перегончая О.В.

Виноградная улитка «Helix pomatia» является сырьем с уникальным набором аминокислот, ценным для биопереработки. Высокая влажность этого продукта приводит к необходимости такого этапа переработки как высушивание. Поэтому выбор температурных условий сушки является актуальным. В работе представлены результаты исследования термолиза мяса виноградной улитки «Helix pomatia» методами инфракрасной абсорбционной спектроскопии (ИКС) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование методом ИКС показало, что нагревание образцов до 60-70 °С не сопровождается изменением их белковой структуры. Термолиз при более высоких температурах приводит к разрушению вторичной структуры белка и частичному разложению органических компонентов. Исследование образцов методом ДСК позволило провести кинетический анализ дегидратации продукта. Определен формальный механизм процесса, вычислены значения эффективных энергий активации стадий дегидратации. Показано, что высушивание до постоянной массы приводит к практически полному удалению воды из мяса виноградной улитки. Для сохранения биологической ценности сырья и качества пищевого продукта реализацию сушки данного объекта целесообразно осуществлять при температурах до 60 °С.

7.1.3. Создание новых сорбентов для очистки воды

Исполнители: профессор Котов В.В., старший преподаватель Данилова Г.Н., зав. лабораторией Горелов И.С.

В 2017 году проводилась работа по синтезу сорбента, обладающего повышенной обменной емкостью по отношению к ионам железа (3+). Для этого сначала получали диоксид кремния обработкой силиката натрия серной кислотой. Полученный аморфный осадок $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обезвоживали при 150°C и измельчали на коллоидной мельнице. Параллельно измельчали активированный уголь БАУ. Синтез наночастиц серебра производили обработкой глюкозой аммиачного раствора азотнокислого серебра, совмещенного с 0,1% раствором крахмала. Далее при перемешивании совмещали наночастицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и БАУ, и к смеси добавляли частицы серебра. Смесь концентрировали до глинообразного состояния, гранулировали, гранулы высушивали при 100°C , а затем прокаливали при $750\text{-}800^\circ\text{C}$ без доступа воздуха. Для повышения селективности ионообменного материала его дополнительного модифицировали FeSO_4 (массовая доля железа 5%). После синтеза гранулы обрабатывались хлороводородной кислотой до отрицательной реакции на ионы железа.

На рис. 1 показаны электронно-микроскопические фотографии сорбента (образца №1). Материал обладает развитой поверхностью и проницаем для жидкости из которой может проходить сорбция растворенных веществ. При более сильном увеличении (рис. 1б) наблюдаются более мелкие фрагменты структуры композита.

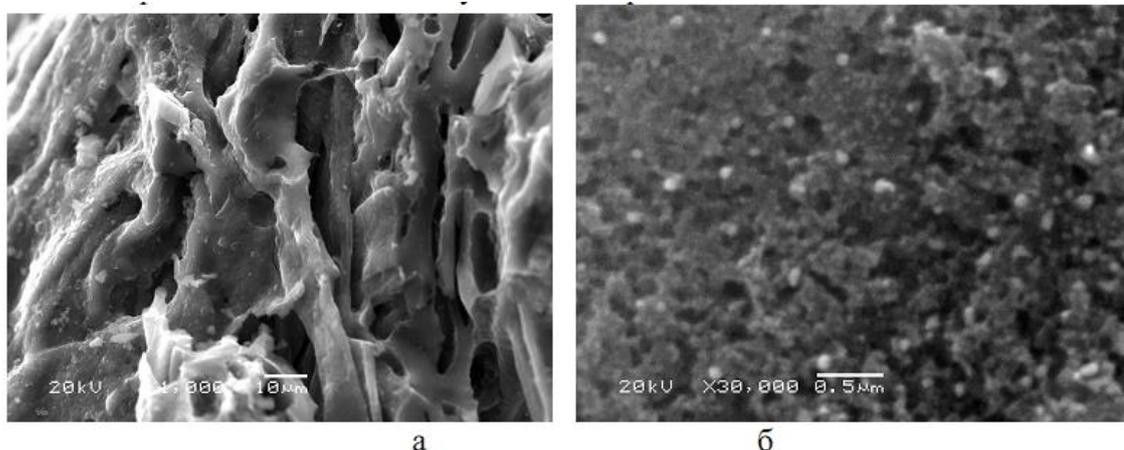


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии сорбента (образца №1)

На рисунке 2 показана зависимость удельной сорбции железа (III) от равновесной концентрации на исследуемых сорбентах.

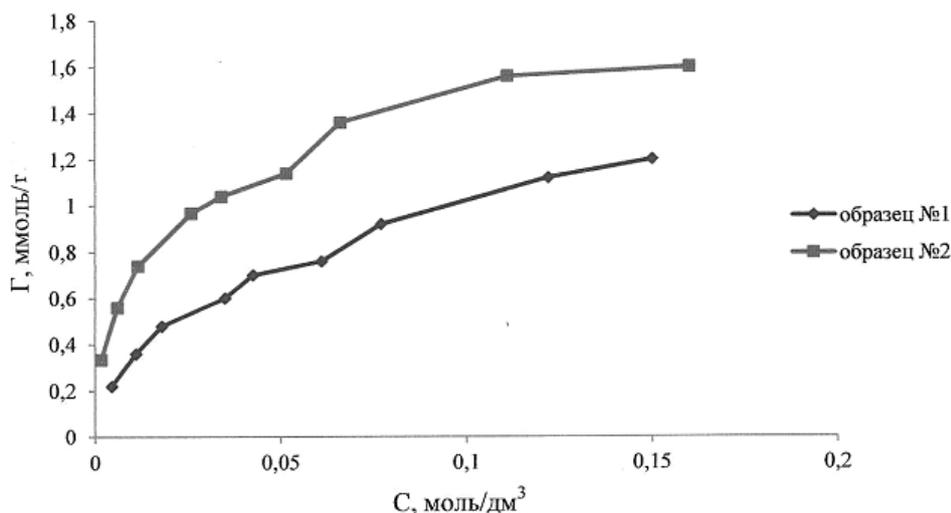


Рис. 2. Зависимость удельной сорбции железа (III) (Γ) от равновесной концентрации (C) на исследуемых сорбентах

С повышением равновесной концентрации удельная сорбция возрастает, однако на обеих изотермах в области около равновесной концентрации $6 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ наблюдается перегиб, указывающий либо на изменение механизма сорбции, либо на наличие в сорбентах двух различных энергетически или пространственно доступных активных центров. На первой ступени сорбции железа предельное значение ее не достигается и выше отмеченной концентрации сорбция проходит одновременно на различных активных центрах. Представляется, что на первой ступени сорбция проходит по ионообменному механизму, на это указывает снижение величины рН в равновесном растворе с повышением его концентрации (рис.3).

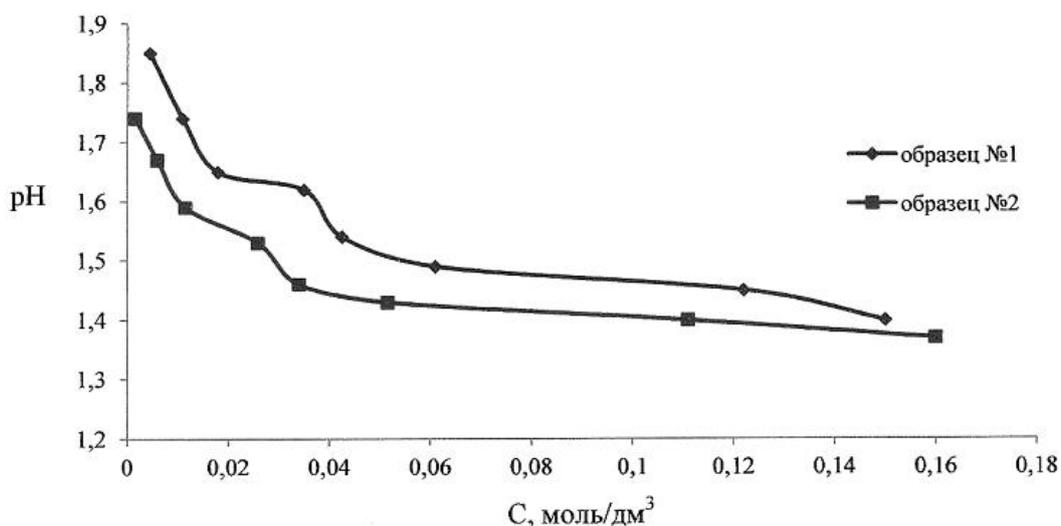


Рис. 3. Зависимость рН равновесного раствора от концентрации (C) равновесного раствора

При этом на второй ступени сорбции сорбат-сорбентное взаимодействие исключено, вследствие одноименных зарядов ионов железа в сорбенте и равновесном растворе. Поэтому сорбция ионов железа на второй ступени также проходит по ионообменному механизму, но на менее доступных активных центрах, находящихся в участках сорбента с более высокой степенью дисперсности.

Таблица 1. Параметры сорбции ионов железа (III) на композитах образце №1 и образце №2

Сорбент	I ступень		II ступень	Сумма
	Γ_{∞} , ммоль/г	K, г/ммоль	Γ_{∞} , ммоль/г	Γ_{∞} , ммоль/г
Образец №1	0.96	57	0.81	1.77
Образец № 2	1.27	143	0.55	1.82

Γ_{∞} на второй ступени рассчитана как (сумма Γ_{∞}) – (Γ_{∞} на первой ступени сорбции).

Данные рис. 1 и расчеты параметров сорбции указывают на большее количество активных центров на сорбенте (образца №2) и при этом на значительно большее сродство этого сорбента к ионам железа по сравнению с образцом №1. По-видимому, при синтезе сорбента (образца №2) под действием солей железа и хлороводородной кислоты формируется более однородная структура с относительно меньшим содержанием труднодоступных для сорбата участков. При этом сродство этого сорбента к железу в 2,5 раза больше, чем у образца №1. Следует отметить, что максимальные значения удельной сорбции на обоих сорбентах близки (табл. 1), а сорбция на второй ступени на образце №2 ниже, чем на образце №1, что подтверждает предположение об изменении структуры сорбента при модификации с образованием более доступных активных центров. В заключение следует отметить, что исследуемые сорбенты по величине обменной емкости близки к синтетическим органическим ионообменникам. Если учесть, что ионы железа (III) взаимодействуют с тремя фиксированными ионами кислорода, то обменная емкость их составляет 5,3-5,5 ммоль-экв./г. Это позволяет предположить использование данных сорбентов для очистки воды от других, в том числе токсичных, тяжелых металлов.

2. ОСНОВНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ НИР ЗА 2017 г. (формы прилагаются)

3. УЧАСТИЕ КАФЕДРЫ В ВЫПОЛНЕНИИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ ОТРАСЛЕВЫХ И ФЕДЕРАЛЬНЫХ ПРОГРАММ В 2017 г.

4, 5. ВНЕДРЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В 2017г.

6. УЧАСТИЕ В ВЫСТАВКАХ В 2017г.

7. ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ

На кафедре работает студенческий научно-исследовательский химический кружок, на заседаниях которого под руководством преподавателей кафедры студентами проводились научно-исследовательские работы, сделаны реферативные и научно-исследовательские доклады, лучшие из которых были представлены на научных студенческих конференциях.

Доклады на химическом кружке:

Биологическое значение буферных систем. Выполнила студентка 1 курса 3б группы Паринова Н.В.

Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов. Выполнил студент 1 курса 3а группы Шептухин К.А.

Биологическая роль комплексных соединений железа. Выполнил студент 1 курса 3б группы Митин Е.С.

Биологическая роль буферных систем. Выполнила студентка 1 курса 8 группы Терентьева Светлана

Биологическая роль железа. Выполнила студентка 1 курса 8 группы Акопян Анна

Экспериментальная работа: *Определение содержания протейна в готовых кормах для собак.* Выполнила студентка ФВМТЖ 1 курса 6 гр. Подпориновой Е. А.

Органические вещества и их окисляемость. Выполнил студент ЗК-3 (вод) Лешошко А.П.

Кондуктометрическое определение содержания свободных жирных кислот в растительном масле. Выполнил студент ФТТ-2 гр.5 Дегтерева А.Ю.

8. ОРГАНИЗАЦИЯ ВНЕДРЕНИЯ ЗАКОНЧЕННЫХ НИР В 2017г.

9. ПРОПАГАНДА НАУЧНЫХ ДОСТИЖЕНИЙ

ДОКЛАДЫ НА КОНФЕРЕНЦИЯХ И СЕМИНАРАХ

1. Шапошник А.В., Чегерева К.Л., Звягин А.А., Сизаск Е.А., Корчагина С.Н. Качественное и количественное определение газов одиночным полупроводниковым сенсором с использованием нестационарного протока исследуемой среды // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября. 2017 г., г. Москва,;

<http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> 2017. Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 401.

2. Шапошник А.В., Москалев П.В., Чегерева К.Л., Звягин А.А., Васильев А.А. Селективное определение газов полупроводниковым сенсором с использованием хемометрической обработки массива данных // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России, 8-13 октября. 2017 г., г. Москва,;

<http://www.wssanalytchem.org/car2017/Publications/2017-Abstracts.pdf> 2017. Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С. 397.

3. Звягин А.А., Шапошник А.В., Чегерева К.Л., Сизаск Е.А. Селективное определение газов полупроводниковым сенсором в условиях нестационарного потока исследуемой среды. Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» Краснодар 2017.-С.200.
4. Шапошник А.В., Корчагина С.Н., Звягин А.А., Чегерева К.Л. Селективное определение аммиака полупроводниковым сенсором с использованием микрореактора. Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» Краснодар 2017.-С.209.
5. Шапошник А.В., Сизаск Е.А., Звягин А.А., Чегерева К.Л. Селективное определение сероводорода полупроводниковыми сенсорами Материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» Воронеж 2017.С.108-110.
6. Чегерева К.Л., Шапошник А.В., Звягин А.А., Москалев П.В. Селективное определение угарного газа полупроводниковым сенсором в нестационарном температурном режиме Материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» Воронеж 2017.С.122-124.
7. Alexander F. Klinskikh, Peter A. Meleshenko, Hang T.T. Nguyen, Svetlana A. Sokolova, Mikhail E. Semenov, Igor N. Ischuk and Alla V. Perova. Classical and quantum dynamics of anharmonic oscillator in chirped pulse's field. PIERS 2017. St Petersburg. 2017. Progress in Electromagnetics Research.
8. Определение жирных кислот в составе триацилглицеринов растительных масел с использованием пьезоэлектрических сенсоров Кривоносова И.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Соколова С.А., Дьяконова О.В. В сборнике: Производство и переработка сельскохозяйственной продукции: менеджмент качества и безопасности материалы IV международной научно-практической конференции Министерство сельского хозяйства РФ; Департамент аграрной политики Воронежской области; Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I Воронеж 2016 г.
9. Перегончая О.В., Шоминой Е.И. Подпоронова Е.А. «Определение содержания протеина в готовых кормах для собак» сборник "Ветеринарно-санитарные аспекты качества и безопасности сельскохозяйственной продукции", Материалы 2-й Международной конференции по ветеринарно-санитарной экспертизе. Россия, Воронеж, 16-17 ноября 2017 г.
10. Preparation and properties of chitosan from crab shell containing raw material by electrophysical processing. / Glotova, I., Vekshin, N., Balabaev, V., Kurchaeva, E., Peregonchaya, O.// AGROFOR International Journal, 2016. Volume 1. Issue No. 3. pp. 89-96.
11. Котов В.В., Горелова Е.И., Данилова Г.Н. Сорбция ионов железа на модифицированном углерод-силикатном сорбенте Материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию

открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» Воронеж 2017.С.85-87.

12. Глотова И.А., Перегончая О.В., Кусакина О.С., Синяева Л.А. Исследование процессов, протекающих при термолизе мяса виноградной улитки «helixromatia» В сборнике: Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования Материалы конференции. Научный редактор Б.Б.Танганов. 2016. С. 40-45.

ПЕЧАТНЫЕ РАБОТЫ

1. Чегерева К.Л., Шапошник А.В., Москалев П.В., Звягин А.А. Определение угарного газа металлоксидным сенсором // **Сорбционные и хроматографические процессы.** 2017. Т. 17, № 5. С. 792-796.

2. Selective Gas Detection by a Single MOX-Sensor / A. Shaposhnik, P. Moskalev, A. Zviagin, K. Chegereva, S. Ryabtsev, A. Vasiliev, P. Shaposhnik // Proceedings 2017, 1(4), 594; doi:10.3390/proceedings1040594.

3. Дуванова О.В., Кривоносова И.А., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В., Селеменев В.Ф., Соколова С.А. применение пьезоэлектрических сенсоров для определения олеиновой и пальмитиновой кислот в растительных маслах. **Заводская лаборатория. Диагностика материалов.** 2017. Т. 83. № 2. С. 18-22.

4. Глотова И.А. Дегидратация мяса виноградной улитки «helixromatia» при исследовании методами ИК-спектроскопии и термического анализа / И.А.Глотова, О.С. Кусакина, О.В. Перегончая, Л.А. Синяева // **Сорбционные и хроматографические процессы.** 2017. Т. 17. № 3. С. 460-465.

5. Фролова В.В. Роль элективных курсов в химической подготовке бакалавров по направлению 19.03.02 "Продукты питания из растительного сырья" / В.В.Фролова, О.В. Перегончая // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. - №2(7), 2016. - С.86-91.

10. ОКАЗАНИЕ КОНСАЛТИНГОВЫХ УСЛУГ

11. РАБОТЫ, ВЫПОЛНЯЕМЫЕ ПО ГРАНТАМ В 2017 ГОДУ: нет.

12. ИЗДАННЫЕ УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ И МОНОГРАФИИ:

1. Неорганическая химия. Лабораторный практикум для направлений подготовки бакалавров: 38.08.07 – «Товароведение», 36.03.02 – «Зоотехния», 35.03.03 – «Агрохимия и агропочвоведение», 35.03.07 – «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 19.03.02 – «Продукты питания из растительного сырья» / ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. Воронеж, 2017.

2. Практикум по аналитической химии. физико-химические методы анализа Перегончая О.В., Соколова С.А. Учебное пособие для специальности 36.05.01 – «Ветеринария» и направлений подготовки бакалавров 35.03.03 – «Агрохимия и агропочвоведение», 35.03.07 – «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», 38.03.07 – «Товароведение»,

36.03.02 – «Зоотехния», 19.03.02 – «Продукты питания из растительного сырья», 36.03.01 – «Ветеринарно-санитарная экспертиза» / ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. Воронеж, 2017.

3. Органическая и физколлоидная химия. Дьяконова О.В., Фролова В.В., Ткаченко С.В. Методические указания по изучению дисциплины и задания для контрольных работ для обучающихся на заочном отделении по специальности 36.05.01 "Ветеринария" ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. Воронеж, 2016.-71с.

4. Органическая химия. Дьяконова О.В., Фролова В.В., Котов В.В. Методические указания по изучению дисциплины и задания для контрольных работ для обучающихся на заочном отделении по специальности 36.03.01 "Ветеринарно-санитарная экспертиза" ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. Воронеж, 2016.-71с.

13. ЗАЩИЩЕНЫ ДИССЕРТАЦИИ: нет.

Отчет рассмотрен и утвержден на заседании кафедры химии ВГАУ
6 ноября 2017 г., протокол № 3.

Зав. кафедрой химии, проф., д.х.н.

А.В.Шапошник