

## **МАТЕРИАЛЫ ЗАДАНИЙ**

**командной инженерной олимпиады школьников**

**«Олимпиада Национальной технологической инициативы»**

**по профилю**

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СЕНСОРЫ**

2017/2018 учебный год

## Оглавление

<b>Второй отборочный этап .....</b>	<b>3</b>
Задача 1. «Определение содержания нитратов в овощах и фруктах» .....	4
Задача 2. «Детектор ионизирующего излучения» .....	11
Задача 3. «Определение содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды» .....	15
Задача 4. «Создание сенсоров для определения взрывчатых веществ» .....	20

## Второй отборочный этап

### Критерии оценки заданий олимпиады НТИ

1. Каждая из четырех задач состоит из трех частей: теоретической, практической и расчетной.
2. Максимальная оценка за каждую из частей задания составляет:
  - для теоретической части – **25 баллов**;
  - для практической части – **25 баллов**;
  - для расчетной части – **50 баллов**.
3. Максимальная оценка за каждую задачу – **100 баллов**.
4. Оценка каждого задания производится в соответствии со следующими критериями:
  - Полнота ответа: четкий развернутый ответ на каждый из поставленных вопросов в теоретической, практической и расчетной части задания.
  - Логика изложения: последовательность изложения и аргументированность выводов;
  - Возможность практической реализации предложенного метода, описанного в практической части и предложенного в расчетной части задания;
  - Наличие и качество формул и схем.

## Задача 1. «Определение содержания нитратов в овощах и фруктах»

*Условие:*

- 1. Теоретическая часть:** Опишите процесс, особенности и причины образования и накопления нитратов в овощах и фруктах. Перечислите основные источники нитратов в овощах и фруктах. Перечислите какими нормативными документами в РФ регулируются нормы содержания нитратов в овощах и фруктах для человека.
- 2. Практическая часть:** Перечислите основные наиболее популярные существующие физико-химические и химические методы детектирования нитратов в овощах и фруктах. Предложите и опишите на Ваш взгляд наиболее эффективный метод химического синтеза сенсора-индикатора нитратов в овощах и фруктах.
- 3. Расчетная часть:** На основе предложенного в практической части метода распишите схему синтеза сенсора-индикатора. Расставьте коэффициенты, сделайте расчеты теоретического выхода продукта при использовании 10 грамм анилина.

*Решение:*

### 1. Теоретическая часть

Азот - элемент, который стимулирует рост растений, влияет на качество плодов и содержание в них белка. Не смотря на высокую концентрацию азота в атмосфере растения не имеют механизма его усвоения. Азот поступает в растения из почвы в водорастворимых солевых формах – нитратах.

На протяжении нескольких тысячелетий основным источником азота в почве были природные удобрения – органические (навоз, гуано, птичий помет) и зеленые (растения семейства бобовых). С середины 19 века, после начала промышленного производства минеральных удобрений, возделывание земли и выращивание урожая стало доступно и в климатически неблагоприятных регионах. Этому стало возможным, в том числе благодаря азотным удобрениям, таким как: калийная селитра —  $KNO_3$ , чилийская селитра —  $NaNO_3$ , кальциевая селитра —  $Ca(NO_3)_2$  аммиачная селитра —  $NH_4NO_3$ .

Объемы потребления азота у разных культур различны, что определяется не только видовой спецификой растений, но и структурными особенностями почвы, водного режима, климата и т.д. По официальным данным, овощные сорта растений потребляют 35-50% вносимых в почву азотных удобрений. В самом растении нитраты распределяются не равномерно, а именно: наибольшая концентрация выявляется в корнях, стеблях и черешках листьев; наименьшая – в зернах, плодах, цветках и семенах.

К овощам, характеризующимся способностью аккумулировать большое количество нитратов, относятся в основном «зеленые», такие как: салат кочанный, шпинат, укроп, кольраби, ревен, редис, редька и свекла столовая. К избыточному поглощению нитратов также склонны патиссоны и тыквы, содержание которых в данных овощах колеблется от 1200 до 5000 мг/кг сырой массы. Среднее положение (100 – 1000 мг/кг) занимают

баклажаны, дыни, капуста, морковь, огурцы, петрушка, сельдерей, чеснок, фасоль. Сравнительно низкая концентрация нитратов (60 – 90 мг/кг) свойственна арбузам, зеленому горошку, картофелю, луку, перцам и томатам.

Российские и американские исследователи сообщают, что при внесении около 70-80 килограмм азотных удобрений на гектар (7-8 грамм/м.кв, или 700-800 грамм на сотку) земля не истощается, а в растениях не накапливается опасное количество нитратов. В агрономической практике считается рентабельным вносить до 240 килограмм/га азотных удобрений, что в три раза превышает безопасный уровень. Такие дозы ведут к накоплению нитратов в почве и поступлению их в грунтовые воды.

Кроме того, избыточные количества нитратов в растениях накапливаются при недостатке тепла, света, влаги или недостаточном увлажнении. Вода нужна для поступления нитратов от корней до тех частей растения, где они будут усвоены. В засуху нитраты не могут дойти до этих органов, поэтому накапливаются в стебле и прожилках листьев.

Под влиянием микроэлементов нитраты восстанавливаются до аммиака. Для фермента, который участвует в восстановлении нитратов в нитриты, нужен молибден, для превращения нитрата в гипонитрит и последнего в аммиак — марганец. Недостаток любого из этих микроудобрений прерывает цепь восстановления нитратов до аммиака, способствуя сохранению высокого содержания нитратов в производимых культурах. Поэтому увеличение концентраций нитратов в продуктивных частях растений нельзя рассматривать с тех же позиций, что и формирование остаточных количеств пестицидов. Последние для растений являются чужеродными веществами, тогда как нитраты — это элемент минерального питания.

Основными источниками попадания нитратов в организм человека являются: овощи (около 70%), вода (20%), мясо и консервы (6%). Оставшиеся 4% приходятся на хлебобулочные изделия, молочную продукцию, фрукты, лекарственные препараты и табак.

После попадания в тонкий кишечник нитраты под воздействием фермента нитратредуктазы восстанавливаются до нитритов, которые взаимодействуют с гемоглобином крови и окисляют в нем двухвалентное железо в трехвалентное. В результате образуется метгемоглобин, который не способен переносить кислород. Как следствие — нарушение нормального дыхания клеток и тканей организма (тканевая гипоксия), вследствие чего в организме накапливается молочная кислота, холестерин и резко падает количество белка.

Так же было установлено, что нитраты снижают содержание в пище витаминов, которые входят в состав многих ферментов, меняют работу ферментной системы. Описаны случаи влияния нитратов в пище на репродуктивную систему. При длительном поступлении нитратов в организм человека, даже в незначительных дозах, уменьшается количество йода, что приводит к учащению заболеваний щитовидной железы.

Установлено, что нитраты в значительной степени влияют на возникновение раковых опухолей в желудочно-кишечном тракте. Так же, нитраты способны вызывать резкое расширение сосудов, в результате чего понижается кровяное давление.

Поэтому крайне важно контролировать качества продуктов питания по содержанию нитратов.

Нормативные документы, регламентирующие содержания нитратов в продуктах питания:

- ГОСТ 29270-95. Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения нитратов;
- ГОСТ 18826-73 - Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов;
- МУ 5048-89. Методические указания по определению нитратов и нитритов в продукции растениеводства;
- ГОСТ Р ИСО 20541—2011. Молоко и молочные продукты. Определение содержания нитратов;
- ГОСТ EN 12014-3-2015. Продукты пищевые. Определение содержания нитрата и/или нитрита;
- СанПиН 42-123-4619-88. Допустимые уровни содержания нитратов в продуктах растительного происхождения и методы их определения

## 2. Практическая часть

Методы детектирования нитратов в овощах и фруктах:

### *I. Фотометрический метод*

Метод определения нитритов основан на экстрагировании нитритов водой, очистке экстракта и фотометрическом измерении интенсивности окраски, образующейся при взаимодействии нитрит-иона ( $\text{NO}_2^-$ ) с ароматическими аминами. Реакция специфична для нитритов и протекает в две стадии:

- а) диазотирование нитрит-иона в кислой среде сульфаниловой кислотой или ее производными,
- б) взаимодействие диазосоединения с нафтиламином и образование окрашенного азосоединения.

Фотометрический наиболее универсален и может применяться как при анализе нитратов, так и нитритов во всех видах продукции, в том числе прошедшей кулинарную обработку и технологическую переработку.

### *II. Ионометрический метод*

Метод основан на извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением концентрации нитратов с помощью ионоселективного нитратного электрода и является экспрессным. Метод применяется для продуктов, не содержащих хлоридов, и продуктов, в которых содержание хлоридов не превышает содержание нитратов более чем в 50 раз.

Ионометрический метод является наиболее простым и экспрессным, однако не может быть использован при контроле продукции, содержащей галогениды и ряд других примесей. Для ускорения анализа вместо вытяжки может быть использован сок анализируемой продукции, разбавленный раствором алюмокалиевых квасцов.

Метод непригоден, если содержание хлоридов в анализируемом материале более чем в 25 раз превышает содержание нитратов при их концентрации до 50 мг/кг и в 50 раз при более высоких.

### *III. Качественная реакция на нитрат-ионы*

На часовое стекло помещают три капли раствора дифениламина, пять капель концентрированной серной кислоты и несколько капель исследуемого раствора. В присутствии нитрат- и нитрит-ионов появляется темно-синее окрашивание. Проведению реакции мешают ионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и другие ионы - окислители.

### *IV. Взаимодействие с реактивом Грисса*

К 10 мл исследуемого раствора добавляют 1 мл раствора, состоящего из 10%-го раствора реактива Грисса в 12%-й уксусной кислоте, и нагревают до 70-80 °С на водяной бане. Появление розового окрашивания свидетельствует о наличии нитрит-ионов.

### *V. Взаимодействие с цинком*

К 10 мл исследуемого раствора добавляют 10-15 капель щелочи, затем 25-50 мг цинковой пыли, полученную смесь нагревают. Нитраты восстанавливаются до аммиака, который обнаруживается путем покраснения фенолфталеиновой бумаги, смоченной в дистиллированной воде и внесенной в пары исследуемого раствора.

### *VI. Метод Рычкова*

Оригинальные методы для определения нитратов и нитритов предложены А.Л. Рычковым (1-й Московский медицинский институт имени И.М. Семашко). Для их проведения можно воспользоваться аптечными препаратами: риванолом (этакридина лактат), физиологическим раствором (0,9%-й раствор хлорида натрия в дистиллированной воде), антипирином (1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5). Риванольная реакция. К 1 мл исследуемого раствора добавляют 1 мл физиологического раствора и смешивают с 1 мл риванольного раствора (таблетку риванола растворяют при нагревании в 200 мл 8%-й соляной кислоты). Если появится бледно-розовая окраска, значит, уровень нитратов и нитритов в питьевой воде недопустим. Другой вариант - антипириновая реакция. Антипирин в присутствии 50 мг/л нитритов образует нитропроизводное, окрашенное в салатный цвет. Если в растворе присутствуют следы дихромата калия, то чувствительность реакции сильно возрастает, и при содержании нитритов более 1,6 мг/л появится розовая окраска.

### *VII. Реакция взаимодействия с хлоридом железа (II)*

При взаимодействии сульфата железа (II) в кислой среде с нитрат-ионами происходит восстановление азотной кислоты и ее солей до оксида азота NO, который образует с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  комплексное соединение бурого цвета. Предел обнаружения - 2,5 мкг. Определению мешают ионы  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ .

Среди более простых методов определения посторонних веществ во фруктах и овощах выделяются следующие:

- Использование портативных нитрат-тестеров.

Этот прибор имеет достаточно высокую стоимость, но позволяет непосредственно перед покупкой проверить качество продуктов: достаточно лишь вставить тестер в овощ или фрукт, после чего на электронном дисплее высветится процент содержания нитратов. Важной особенностью данного аппарата является то, что он одновременно сообщает о количестве превышения нормы.

- Использование тест-полосок.

Тест-полоски обычно используются дома, так как предварительно требуется разрезать продукт. Их накладывают на открывшуюся внутреннюю часть, например, овоща. Если он содержит в себе нитраты, то полоска сообщит об этом.

- Народные методы.

Народных методов выявления нитратов существует достаточно много, и чаще всего каждый отдельный метод предназначен для отдельного конкретного продукта. Например, у арбузов и дынь теряются вкусовые качества, если в них добавлены химические вещества. Огурцы с нитратами портятся быстрее, чем натуральные. Зелень отличается слишком насыщенным окрасом, а капуста и морковь имеют необычно большие размеры.

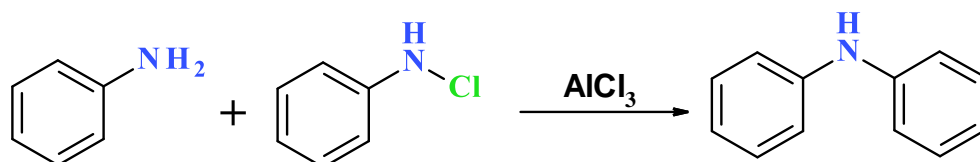
Одним из наиболее доступных и наглядных методов качественного определения нитратов в овощах является взаимодействие с дифениламином. Этот метод может быть использован для анализа продукции растениеводства как ориентированный, но его результаты не могут служить основанием для отбраковки продукции. Сущность метода состоит в визуальной оценке окрашенных соединений, образующихся при взаимодействии нитратов с дифениламином. Нижний предел обнаружения нитратов в анализируемой пробе - 100 мг/кг. Метод может быть использован при определении нитратов во всех продуктах растениеводства. Оценку концентрации нитратов в пробе проводят путем визуального сравнения интенсивности окраски растворов сравнения и сока анализируемых образцов.

### 3. Расчетная часть

*Многотоннажное получение дифениламина:*

В промышленности дифениламин получают взаимодействием эквимольных количеств анилина с гидрохлоридом анилина в присутствии катализатора ( $\text{HCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ) в автоклаве при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (выход 50-60 %) (метод 1) или пропусканием паров анилина ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) через  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , очищают фракционной перегонкой или перекристаллизацией из бутанола (метод 2).

Пример расчета процесса производства анилина по методу 1:



На основании справочных данных сделаем расчет теоретического выхода основного продукта, представленных в Таблице 1.

Молекулярная масса рассчитывается по таблице Менделеева, учитываются два знака после запятой.



Расчет количества вещества ведем по основному компоненту – анилину:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10,00}{93,13} = 0,107377 \text{ моль}$$

Поскольку в реакции используются эквивалентное количество вещества, то:

$$n_{\text{(анилина)}} = n_{\text{(гидрохлорид анилина)}} = n_{\text{(дифениламина)}} = 0,107377 \text{ моль.}$$

Рассчитаем массу затраченного гидрохлорид анилина:

$$M = n * M = 0,107377 \text{ моль} * 127,57 \text{ г/моль} = 13,70 \text{ г.}$$

Теоретическая масса дифениламина:

$$M = n * M = 0,107377 \text{ моль} * 169,23 \text{ г/моль} = 18,17 \text{ г.}$$

Поскольку анилин – жидкость, так же рассчитаем объем используемого вещества исходя из его плотности:

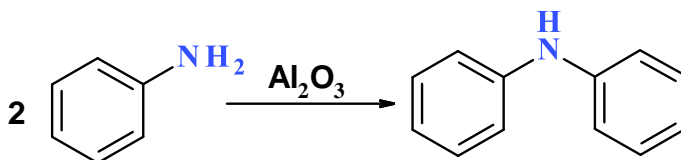
$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,00}{1,0217} = 9,79 \text{ мл}$$

Результаты расчетов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Расчет теоретического выхода основного продукта (метод 1)

Название вещества	Мол. масса М, г/моль	Эквиваленты	Кол-во вещества n, моль	Масса m, г	Плотность ρ, г/мл	Объем V, мл
Анилин	93,13	1	0,107377	10	1,0217	9,79
Гидрохлорид анилина	127,57	1	0,107377	13,70	кристаллическое вещество	
Дифениламин	169,23	1	0,107377	18,17	кристаллическое вещество	

Пример расчета процесса производства анилина по методу 2:



Молекулярная масса рассчитывается по таблице Менделеева, учитываются два знака после запятой.

Расчет количества вещества ведем по основному компоненту – анилину:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{10,00}{93,13} = 0,107377 \text{ моль}$$

Поскольку в реакции используются двукратный избыток анилина:

$$n_{\text{(анилина)}} = \frac{n_{\text{(дифениламина)}}}{2} = 0,053688 \text{ моль}$$

Теоретическая масса дифениламина:

$$M = n * M = 0,053688 \text{ моль} * 169,23 \text{ г/моль} = 9,09 \text{ г}$$

Поскольку анилин – жидкость, так же рассчитан объем используемого вещества исходя из его плотности:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{10,00}{1,0217} = 9,79 \text{ мл}$$

Результаты расчетов представлены в Таблице 2.

Таблица 2 - Расчет теоретического выхода основного продукта (метод 2)

Название вещества	Мол. масса М, г/моль	Эквиваленты	Кол-во вещества n, моль	Масса m, г	Плотность $\rho$ , г/мл	Объем V, мл
Анилин	93,13	2	0,107377	10	1,0217	9,79
Дифениламин	169,23	1	0,053688	9,09	кристаллическое вещество	

**Список рекомендованной литературы для выполнения задачи:**

- [1] Андрющенко В.К. Нитраты в овощах и пути их снижения. Кишинев, 1983, 230 с.
- [2] Антипина В.Д., Фалунина З.П., Моисеев Ю.В., Рощина Н.Я. «Нитратная проблема» и пути ее решения. М.:НПО «Хранение»,1990, 98 с.
- [3] Горелов А.А. Экология. М.: Academia, 2006, 400 с.
- [4] Ревич Б.А. Основы оценки воздействия загрязненной окружающей среды на здоровье человека. Пособие по региональной экологической политике. М.: Центр экологической политики России, 2004, 268 с.
- [5] Степановских А.С. Общая экология: Учебник для вузов. М.: ЮНИТИ, 2001, 510 с.
- [6] Черных А.М. Угрозы здоровью человека при использовании пестицидов. Гигиена и санитария, 2003, №5.
- [7] Чубирко М.И. Гигиеническая оценка воздействия пестицидов на окружающую среду и здоровье населения. Здоровоохранение Российской Федерации, 2002, №1.
- [8] Иминова Д.Е., Дюсембаев С.Т., Куанышев Д.Н. Изучение содержания нитратов в импортных фруктах. Молодой ученый, 2016, №3, с. 351-355
- [9] Дерягина, В.П. Ах, нитраты! И кто же вас выдумал? Здоровье, 1989, №9, с.21-22
- [10] Чапкявиченс, Э.С. Как уменьшить содержание нитратов и нитритов в овощах. Здоровье, 1988, №3, с.11-13
- [11] Гайлите, М. Ещё раз о нитратах. Наука и мы, 1990, №6, с.2-4
- [12] Глунцев, Н. М. Как снизить содержание нитратов в продукции. Картофель и овощи. -1990. - №1. - С.24 – 28
- [13] Терней А. Современная органическая химия: В 2 т. М.: Мир, 1981, Т.1, с. 670; Т.2, с.615
- [14] Травень. В. Ф. Органическая химия. Том 1. М.: Академкнига, 2004, с.708
- [15] Шабаров Ю.С. Органическая химия: В 2-х кн. М.:Химия, 1994, с.848

## Задача 2. «Детектор ионизирующего излучения»

Условие:

- 1. Теоретическая часть:** Перечислите виды ионизирующих излучений, опишите их. Какие области электромагнитного излучения вы знаете? Укажите диапазоны электромагнитного излучения. В чем заключается явление термолюминесценции и как оно используется в дозиметрии? Чем характеризуется Стоксов сдвиг полос люминесценции в диэлектриках? Перечислите 5-6 широкозонных бинарных оксидных диэлектриков.
- 2. Практическая часть:** У вас имеется два бинарных широкозонных оксидных диэлектрика ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) в виде нанопорошков. Имеется ли у смеси этих соединений стабильная фаза? Опишите технологию получения нанопорошка стабильной фазы (шпинели) из смеси указанных оксидов золь-гель методом.
- 3. Расчетная часть:** На основе описанного в практической части метода распишите схему синтеза нанопорошка стабильной фазы (шпинели) из смеси широкозонных оксидов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  предполагая, что планируете получить выход нанопорошка искомой фазы в 30 г.

Решение:

### 1. Теоретическая часть

Существуют следующие основные виды ионизирующих излучений:

- 1) Альфа-излучение (ядра атома гелия). Имеют большую массу, положительный заряд и очень короткий пробег в материале-поглотителе. Относятся к непосредственно ионизирующим излучениям.
- 2) Бета-излучение (электроны, позитроны). Имеют малую массу, отрицательный либо положительный заряд. По сравнению с альфа-частицами характеризуются большим пробегом. Относятся к непосредственно ионизирующим излучениям.
- 3) Гамма-излучение. Фотоны с высокой энергией (1 кэВ-100 МэВ). Имеют нулевую массу и очень глубоко проникают в поглотитель. Относятся к косвенно ионизирующим излучениям.
- 4) Рентгеновское излучение. Фотоны с энергией 10 эВ-250 кэВ. Относятся к косвенно ионизирующим излучениям.
- 5) Нейтронное излучение. Испускание нейтронов (частиц, имеющих достаточно большую массу и нулевой заряд). Очень глубоко проникают в поглотитель. Относятся к косвенно ионизирующим излучениям.

Различают следующие области электромагнитного излучения, представленные на Рисунке 1.



Рисунок 1 - Области электромагнитного излучения

Термолюминесценция – явление, заключающееся в испускании светового излучения в процессе нагрева предварительно облученного материала. При облучении в материале детектора происходит запасание энергии на дефектах кристаллической структуры, которая может храниться длительное время. При нагревании вещества запасенная энергия освобождается в виде света (люминесценции). При дозиметрических измерениях регистрируется зависимость интенсивности термолюминесценции от температуры (кривая термовысвечивания), имеющая форму пика. При этом величина максимума и площади этого пика пропорциональны поглощенной материалом дозе излучения.

Стоксов сдвиг полос люминесценции представляет собой разность энергий между максимумом полосы поглощения (или возбуждения) и максимумом полосы люминесценции. При поглощении энергии система переходит в возбужденное состояние. Существует несколько возможностей для её возврата в основное состояние. Одним из них

является испускание света в виде люминесценции. Вследствие разных причин часть поглощенной энергии может теряться в безызлучательных процессах. В результате этого испущенный фотон имеет меньшую энергию, и, следовательно, большую длину волны, чем поглощенный.

Примерами широкозонных бинарных оксидных диэлектриков являются следующие:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$

## 2. Практическая часть

Стабильная фаза у двух бинарных широкозонных оксидных диэлектриков ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) имеется - это  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Технология получения нанопорошка стабильной фазы (шпинели) из смеси указанных оксидов золь-гель методом:

1. Рассчитать количество (массу)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для приготовления растворов этих солей, путем растворения в воде.
2. После приготовления этих двух растворов смешать их в одном стакане и выдерживать при перемешивании около часа для установления равновесия.
3. Процесс осаждения ведется следующим образом: с помощью перильстатических насосов в стакан подается раствор  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и концентрированный аммиак, предварительно в стакан наливается дистиллированная вода (нужный объем в расчете). Процесс ведется при pH 10 для гарантии полного осаждения Al и Mg, значение pH на заданном уровне поддерживается путем контроля подачи исходных реагентов в стакан. Процесс осаждения проводится при постоянном перемешивании. Осаждение ведется до полного израсходования раствора Al и Mg.
4. После окончания осаждения полученная суспензия оставляется перемешиваться на 1 час для установления равновесия.
5. Далее проводится фильтрация получившегося осадка на вакуумном нутч-фильтре.
6. Отфильтрованный осадок сушится на воздухе.
7. Затем еще 12 часов сушится в сушильном шкафу.
8. После сушки проводится обжиг в течении 2 часов при температуре  $1000^\circ\text{C}$ .

## 3. Расчетная часть

Ниже описана схема синтеза нанопорошка стабильной фазы (шпинели) из смеси широкозонных оксидов  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  предполагая, что планируется получить выход нанопорошка искомой фазы в 30 г.

- 1.1 Зная массу конечного продукта ( $m(\text{MgAl}_2\text{O}_4)=30\text{г}$ ), можем найти количество (в молях)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для получения образца шпинели. Т.к.  $m(\text{MgAl}_2\text{O}_4)=30\text{г}$ , то  $n = m(\text{MgAl}_2\text{O}_4) / M(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 30/142 = 0.211$  моль. ( $M(\text{MgAl}_2\text{O}_4)=142$ ).
- 1.2 Зная, что на 1 моль магния приходится 2 моля алюминия, можем найти количество(моли)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 0.211 \text{ моль}$$

$$n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 = 0.211 \cdot 2 = 0.422 \text{ моль}$$

1.3 Зная количество (моли)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  рассчитаем массу (сухого порошка):

$$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0.422 \cdot 375 = 158.25 \text{ г.}$$

$$m(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.211 \cdot 256 = 54.016 \text{ г.}$$

1.4 Рассчитанное количество сухих по массе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяем в дистиллированной воде. Для этого 158,25 г  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  растворяем в 400 мл воды (после растворения объем увеличится), а затем полученный раствор доводим до 500 мл, тем самым получив раствор с концентрацией 316,5 г/л по  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

1.5 Аналогичную операцию проводим с  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Растворяем 54,016 г в 150 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , а затем полученный объем доводим до 250 мл, тем самым получив раствор с концентрацией 216,06 г/л по  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

---

#### Список рекомендованной литературы для выполнения задачи:

- [1] [https://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing\\_radiation](https://en.wikipedia.org/wiki/Ionizing_radiation)
- [2] Таращан А. Н. Люминесценция миинералов. – Наукова думка, 1978.
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermoluminescence>
- [4] [https://en.wikipedia.org/wiki/Sol%E2%80%93gel\\_process](https://en.wikipedia.org/wiki/Sol%E2%80%93gel_process)
- [5] [https://en.wikipedia.org/wiki/Stokes\\_shift](https://en.wikipedia.org/wiki/Stokes_shift)
- [6] Latifi S. M. et al. A comparative study on  $\text{H}_2\text{S}$  removal using Mg–Al spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) and  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites //Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2017. – Т. 25. – №. 9. – С. 1329-1334.
- [7] Sanjabi S., Obeydavi A. Synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel via modified sol–gel method //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 645. – С. 535

### Задача 3. «Определение содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды»

*Условие:*

- 1. Теоретическая часть.** Опишите источники антропогенного характера, вызывающие загрязнение и серьезные нарушения экологических равновесий в природе. Перечислите основные неорганические экотоксиканты. Опишите нормативные показатели качества окружающей среды. Перечислите какими нормативными документами в РФ регулируются нормы содержания тяжелых металлов. Перечислите и охарактеризуйте основные наиболее популярные инструментальные методы детектирования следовых содержаний тяжелых металлов (электрохимические методы, масс-спектроскопические методы, спектрофотометрия и флуориметрия, эмиссионный спектральный анализ). Охарактеризуйте содержание современной концепции «Зеленой химии» исключая применение токсикантов в анализе.
- 2. Практическая часть.** Проведите сравнительную характеристику методов: атомно-абсорбционная спектроскопия, электрохимические (вольтамперометрия, полярография) методы, методы хроматографии и т.д. Предложите на Ваш взгляд эффективный, недорогостоящий и с возможностью реализации в портативном варианте метод определения неорганических экотоксикантов в водах различного назначения.
- 3. Расчетная часть.** Распишите схему синтеза наночастиц висмута. Сделайте расчеты выхода продукта по массе при использовании 1мМ нитрата висмута.

*Решение:*

#### **1. Теоретическая часть**

Существенные изменения в нормальном функционировании биосферы вносят антропогенные факторы. Имеется множество источников антропогенного характера, вызывающих загрязнение, а вместе с тем и серьезные нарушения экологических равновесий в природе. Прежде всего, это автотранспорт и промышленность. Возникновение токсичных загрязнений может быть связано как с накоплением природных элементов или соединений, обладающих токсичностью, так и с получением новых веществ, представляющих опасность для биосферы.

К числу наиболее опасных загрязняющих природную среду компонентов относятся тяжелые металлы и стойкие органические загрязнители. В зависимости от положения химического элемента в периодической системе Д.И.Менделеева тяжелые металлы могут оказывать различное по своей природе токсическое действие, например:

- а. Ионы непереходных металлов  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $CH_3Hg^+$ ,  $Cd^{2+}$  химически модифицируют кислотные группы белков, главным образом цистеина  $H_2N-CH(CH_2SH)COOH$ .

- б. Ионы тяжелых металлов переменной степени окисления (хром, молибден, титан) катализируют окисление аминокислотных тиольных групп.

*Основные нормативные показатели*, которые определяют степень токсичности того или иного химического вещества следующие:

1. ЛД<sub>50</sub> - летальная доза токсина, вызывающая при однократном введении гибель 50 % экспериментальных животных. По этому показателю все вещества делят на несколько групп:
  - чрезвычайно токсичные (ЛД<sub>50</sub> < 5 мг/кг),
  - высокотоксичные (5-50 мг/кг),
  - умеренно-токсичные (50-500 мг/кг),
  - практически нетоксичные (0,5-5 г/кг), практически безвредные (>15 г/кг).
2. ЛД<sub>100</sub> - летальная доза токсина, при введении которой в организм погибает 100% экспериментальных животных.
3. t<sub>0,5</sub> - время полувыведения (при получении дозы меньше летальной). Для различных токсинов этот показатель составляет от нескольких часов до десятков лет.
4. ПДК - концентрация, которая не вызывает негативного физического ответа организма. Величины ПДК установлены для различных сред.
5. ПДКр.з. – предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (мг/м<sup>3</sup>). Это концентрация токсиканта, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов или при другой продолжительности, но не более 41 часа в неделю, на протяжении всего рабочего стажа не вызывает заболеваний или отклонений в здоровье, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Рабочей зоной называется пространство высотой 2 м над уровнем площадки, на которой находятся места пребывания работников.
6. ПДКс.с. - предельно допустимая среднесуточная концентрация токсиканта в воздухе населенных пунктов (мг/м<sup>3</sup>), которая не оказывает на организм человека воздействия при неограниченно длительном вдыхании.

Для объектов гидросферы используют следующие ПДК:

7. ПДКв – предельно допустимая концентрация вещества в водоеме хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (мг/л), которая не оказывает влияния на организм человека в течение всей его жизни, а также на здоровье последующих поколений.
8. ПДКв.р. - предельно допустимая концентрация вещества в водоеме, который используется для рыбохозяйственных целей (мг/л). Как правило, в последнем случае величина показателя намного ниже. Это связано со способностью рыб накапливать токсиканты.
9. ДОК - допустимое остаточное количество вещества в продуктах питания (мг/кг), которое, поступая в организм в течение всей жизни, не вызывает патологических отклонений в здоровье человека.



В тех случаях, когда величина ПДК не установлена, действуют временные гигиенические нормативы. Это

- ОБУВ - ориентировочно безопасный уровень воздействия;
- ОДК - ориентировочно допустимая концентрация;
- ПДВ - предельно допустимый выброс и другие.

На сегодняшний день существуют две группы основных аналитических методов, определяющие наличие тяжелых металлов в почве:

- электрохимические;
- экстракционно-фотометрические методы.

*Цель зеленой химии* – предотвращение загрязнения в процессе создания химических продуктов, т.е. предотвращение загрязнения на самых начальных стадиях планирования и осуществления химических процессов Организация химических процессов в соответствии с принципами зеленой химии предусматривает:

- получение необходимых веществ и потребительских товаров;
- оценку возможных последствий для здоровья и окружающей среды.

*Двенадцать принципов «зеленой» химии:*

1. Упреждение. Лучше не допускать образования отходов, чем заниматься их переработкой или уничтожением.

2. Экономия атомов. Методы синтеза должны разрабатываться таким образом, чтобы в состав конечного продукта включалось как можно больше атомов реагентов, использованных в ходе синтеза.

3. Снижение опасности процессов и продуктов синтеза. Во всех практически возможных случаях следует стремиться к использованию или синтезу веществ, не токсичных или мало токсичных для человека и окружающей среды.

4. Конструирование «зеленых» материалов. Технологии должны обеспечивать создание новых материалов, обладающих наилучшими функциональными характеристиками и наименьшей токсичностью. Anastas, P. T.; Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998.

5. Использование менее опасных вспомогательных реагентов. По возможности стоит избегать использования вспомогательных реагентов (растворителей, экстрагентов и т.д.) в процессах синтеза. Если это невозможно, ключевым рассматривать параметр токсичности.

6. Энергосбережение. Следует отдавать себе отчет в экологических и экономических последствиях, связанных с затратами энергии в химических процессах. Желательно осуществлять процессы синтеза при комнатной температуре и атмосферном давлении.

7. Использование возобновляемого сырья. Во всех случаях, когда это технически возможно и экономически допустимо, следует отдавать предпочтение возобновляемому сырью.

8. Уменьшение числа промежуточных стадий. Следует минимизировать или отказаться от ненужных промежуточных производных (блокирующие группы, протекторы,

промежуточные модификаторы физических и химических процессов), поскольку промежуточные стадии сопряжены с генерацией дополнительных отходов и с потреблением реагентов.

9. Использование каталитических процессов. Каталитические процессы (с возможно большей селективностью) предпочтительнее в сравнении со стехиометрическими реакциями.

10. Биоразлагаемость. Химический дизайн продуктов должен обеспечивать их легкую деградацию в конце жизненного цикла, не приводящую к образованию соединений, опасных для окружающей природной среды.

11. Обеспечение аналитического контроля в реальном масштабе времени. Для предотвращения образования опасных отходов следует развивать аналитические методы, обеспечивающие возможности мониторинга и контроля в реальном масштабе времени.

12. Предотвращение возможности аварий. Химические соединения, используемые в технологических процессах, должны присутствовать в формах, минимизирующих вероятность химических аварий (выбросов сильнодействующих ядовитых веществ, взрывов, пожаров)

## 2. Практическая часть

В Таблице 3 представлена сравнительная характеристика следующих методов: атомно-абсорбционная спектроскопия, электрохимические (вольтамперометрия, полярография) методы, методы хроматографии и т.д.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика методов

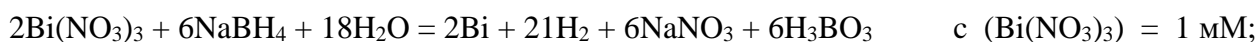
Метод	Описание	Эффективность (определяемые концентрации элементов в растворах)	Стоимость
Атомно-абсорбционная спектроскопия	Метод количественного анализа, основанный на свойствах атомов поглощать свет с определенной длиной волны (резонансное поглощение)	0,01 – 100 мкг/л 0,01 – 100 мг/л	Дорогостоящее оборудование
Электрохимические (вольтамперометрия, полярография) методы	Качественные и количественные анализы веществ, основанные на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества	В зависимости от метода анализа чувствительность электрохимических измерений составляет от $10^{-10}$ до 1 моль/дм <sup>3</sup> . Максимальной чувствительностью ( $10^{-10}$ – $10^{-9}$ моль/дм <sup>3</sup> ) обладает метод, сочетающий методики дифференциальной импульсной полярографии и инверсионной вольтамперометрии.	Менее дорогостоящее оборудование
Методы хроматографии	Метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной	от 1 нг/мл до 1000 мг/л	Дорогостоящее оборудование

Эффективным и менее дорогостоящим методом определения неорганических экотоксикантов в водах различного назначения, которой можно реализовать в портативном варианте, является метод вольтамперометрического анализа. На данный момент этот метод эффективно развивается и совершенствуется. Примером использования этого метода в портативных приборах являются приборы TA-Lab (НПП "Томьаналит" Россия), Metalyser NM1000 (Германия), PDV6000plus (Великобритания).

### 3. Расчетная часть

Схема синтеза наночастиц висмута и расчеты выхода продукта по массе при использовании 1мМ нитрата висмута представлены ниже.

Синтез наночастиц висмута осуществляется посредством химического восстановления нитрата висмута (III) с помощью тетрагидробората натрия:



По уравнению реакции  $n(\text{Bi}) = n(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 1 \text{ мМ}; m(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3) = 0,209 \text{ г}.$

---

#### Список рекомендованной литературы для выполнения задачи:

- [1] Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 326 с.: ил. - (Методы в химии).
- [2] Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.: ил. - (Методы в химии).
- [3] Экотоксиканты: Учебно-методическое пособие для лекционного курса «Химия в экологии» / Н.А.Улахович, М.П.Кутырева, Э.П.Медянцева, С.С.Бабкина.– Казань: Издательство Казанского государственного университета, 2010 - 56 с.

## Задача 4. «Создание сенсоров для определения взрывчатых веществ»

Условие:

- 1. Теоретическая часть:** Приведите распространенные методы обнаружения взрывчатых веществ. Укажите достоинства и недостатки распространенных методов обнаружения взрывчатых веществ. Раскройте суть термина «химический сенсор».
- 2. Практическая часть:** Предложите сенсор для определения нитросодержащих взрывчатых веществ с заданными свойствами:
  - сенсор должен флюоресцировать в определенном световом диапазоне;
  - использование только водных растворов (как взрывчатого вещества, так и сенсора);
  - возможность использования данного сенсора для контактного обнаружения на поверхностях.

Предложите физико-химические способы идентификации разработанного сенсора. Обоснуйте свой выбор.

- 3. Расчетная часть:** Предложите метод синтеза хемосенсора для обнаружения нитросодержащих взрывчатых веществ на основании приведенных в таблице данных:

Брутто-формула	m, г
$C_{16}H_{10}O$	0,100
$C_2H_3IO_2$	0,930
КОН	0,421

Решение:

### 1. Теоретическая часть

Взрывчатое вещество (ВВ, взрывчатка) — химические соединения и смеси, которые под воздействием определенных внешних воздействий способны взрываться.

Виды возможных внешних воздействий:

- механическое (удар, накол, трение);
- тепловое (искра, пламя, нагревание);
- химическое (хим.реакция);
- детонационное (взрыв рядом другого ВВ).

На Рисунке 2 представлена классификация взрывчатых веществ.

Наиболее типичными ситуациями при обследовании различных объектов антитеррористическим оборудованием с целью обнаружения и нейтрализации диверсионно-террористических средств, в том числе ВВ являются:

- осмотр и проведение специального контроля людей и предметов при их перемещении в зоны ограниченного доступа на пунктах контроля;

- поиск подозрительных объектов в пределах охраняемых зон;
- первичное обследование подозрительных предметов и транспортных средств на месте их обнаружения;
- проведение криминалистических исследований по фактам применения диверсионно-террористических средств.



Рисунок 2 – Классификация взрывчатых веществ

Под взрывным устройством (ВУ) понимается техническое устройство однократного применения, обладающее способностью взрываться, специально предназначенное (изготовленное) для поражения или уничтожения, повреждения различного рода объектов и состоящие из заряда ВВ, объединенного со средством его взрывания.

*Использование служебных собак.* Служебная собака – вероятно, одно из самых испытанных средств обнаружения ВВ и ВУ. Удачные технические средства обнаружения ВВ и ВУ (газоанализаторы, металлоискатели, рентгеновские установки) скорее не вытесняют, а дополняют работу кинолога с собакой. Преимущества использования собак для обнаружения скрытых ВВ и ВУ по сравнению с применением в этих же целях газоанализаторов заключаются в следующем:

- собака обнаруживает ВВ быстрее детекторов и может работать полный восьмичасовой рабочий день с короткими перерывами на отдых;
- собака может быть натренирована на поиск различных веществ, она ведет поиск тщательнее и полнее.

Одна из важных проблем использования служебных собак при поиске и обезвреживании ВУ состоит в возможности их физической гибели или серьезного повреждения под воздействием осколков взрывного устройства. Важнейшим и наиболее эффективным средством защиты служебной собаки от осколочного действия взрыва, а также ее жизненно важных органов от выстрела из огнестрельного оружия являются защитные жилеты. Эти жилеты, как правило, должны быть достаточно легкими, эргономичными, не вызывать неудобства и переутомления у защищаемой служебной

собаки. Поэтому они, как правило, не имеют в своем составе тяжелых металлических бронепластин. Следует отметить, что с основной своей задачей – защитой от осколков взрывного устройства – такие жилеты справляются весьма эффективно.

*Методы биометрии и психологического сканирования* используются для предотвращения криминальных действий, предотвращения несанкционированного доступа к охраняемым объектам и т.д.

*Металлодетекторы.* Одним из наиболее распространенных средств обнаружения ВУ по косвенным признакам является металлодетектор (металлоискатель). Металлодетекторы (МД) относятся к устройствам досмотра, входящим в состав интегрированных средств охраны, или используются автономно. Они могут быть встроенными в устройства ограждения систем контроля и управления доступом, автономными стационарными или переносными. В общем случае МД решают задачу обнаружения проводящих (по существу – металлических) предметов в непроводящей среде. Одной из самых важных сфер применения МД является поиск ВУ, имеющих в своем составе металлические части. МД должен быть способным к селективному обнаружению определенных металлических или металлосодержащих объектов поиска (ОП) на фоне металлических предметов общего или личного пользования (ПЛП). Селективное обнаружение МД – его способность устанавливать факт наличия ОП на фоне одновременного присутствия ПЛП и не давать ложных тревог. Селективное обнаружение взрывоопасного ОП может осуществляться только при наличии у него характерных признаков, которые должны быть точно предсказаны перед процессом поиска.

*Газоаналитические методы.* Наиболее надежными являются средства поиска, обеспечивающие обнаружение ВВ по прямым признакам. К таким средствам относятся газоаналитические приборы. К основным задачам, решаемым газоаналитическими приборами, относятся поиск-проверка ВУ и ВВ в интересах борьбы с терроризмом; досмотр подозреваемых лиц, автомобилей и предметов; экспресс-анализ взрывчатых веществ на местах взрыва. Проблема обнаружения ВВ путем анализа их испарений осложнена тем, что концентрация паров ВВ сильно падает с увеличением расстояния от источника. Поэтому газоанализаторы, предназначенные для обнаружения паров ВВ, должны быть на несколько порядков более чувствительны, чем используемые в промышленных целях (например, датчики метана или испарений нефтепродуктов). Это особый вид газоаналитических установок, базирующийся на самых современных научных и технологических разработках. Газоанализаторы – обнаружители ВВ достаточно разнообразны по устройству и принципу действия, условиям эксплуатации, чувствительности, габаритам и массе, стоимостным и другим характеристикам, используемым для их сравнения.

Для повышения эффективности проведения досмотровых операций, упрощения, облегчения и удешевления аппаратуры обнаружения скрытых закладок ВВ предложено вводить в состав ПВВ **легколетучие добавки** (маркеры), концентрация насыщенных паров которых на несколько порядков больше, чем у гексогена или ТЭНа.

Многие страны-производители конденсированных ВВ уже полностью перешли на выпуск маркированных веществ. Обращение с ВВ в Европейском сообществе регулируется директивой Совета ЕЭС 93/135/ЕЕС от 5 апреля 1993 года о гармонизации положений,

касающихся выпуска на рынок и надзора за ВВ, применяемыми в гражданских целях. Эффективность работы газоанализатора существенно повышается, если искомое ВВ выпущено промышленным способом и предварительно промаркировано высоколетучим составом.

Для газоаналитических приборов весьма актуальна проблема поиска ВВ в герметичных емкостях и поиска ВОП давней закладки в укрывающих средах. Герметичная стеклянная, металлическая или пластиковая емкость практически полностью исключает выход паров ВВ наружу. Для емкости на основе полиэтилена, бумаги и ряда других материалов вероятность выхода паров существует, но содержание паров в воздухе оказывается значительно ниже, чем при отсутствии упаковки, и это соответствующим образом скажется на вероятности обнаружения. Преградой, препятствующей выходу испарений ВВ, может служить даже полиэтилен, пропитанный особым составом.

*Химические тесты.* Среди технических средств, предназначенных для обнаружения и идентификации ВВ, в настоящее время наиболее доступны и широко распространены во всем мире химические экспресс-тесты в виде аэрозольных баллончиков и капельниц. Их основное предназначение – оперативное выявление и идентификация ВВ во внелабораторных условиях, в том числе при низких температурах и высоких влажностях воздуха. Доступность, простота использования химических средств обнаружения ВВ позволяют рекомендовать для использования службам авиационной безопасности российских предприятий авиационного транспорта. Химические методы обнаружения ВВ являются малозатратной альтернативой ряду других экспериментальных методов в тех случаях, когда необходимо обнаружить следовые (микроскопические) количества ВВ, оставленные на той или иной поверхности.

*Рентготелевизионные интроскопы и средства компьютерной томографии.* Интроскопия – визуальное наблюдение предметов или процессов внутри оптически непрозрачных тел, в непрозрачных средах (веществах). Наблюдение осуществляется путем преобразования невидимого глазом изображения исследуемого объекта, полученного в фиксированном диапазоне электромагнитного излучения, в видимое изображение на экране специального устройства – интроскопа. В современных досмотровых комплексах наиболее распространены интроскопические установки, работающие в рентгеновском диапазоне длин электромагнитных волн.

Рентгеновское излучение обладает целым рядом полезных свойств, использующихся в рентготелевизионной технике. Во-первых, оно проникает сквозь непрозрачные тела и предметы. Во-вторых, оно поглощается веществами тем интенсивнее, чем больше их атомный (порядковый) номер в периодической системе Менделеева. В-третьих, рентгеновское излучение вызывает свечение некоторых химических веществ и соединений. В-четвертых, рентгеновские лучи обладают линейным характером распространения.

Одним из важных путей усовершенствования досмотровой техники, предназначенной для обнаружения ВВ и ВУ, является разработка специализированных досмотровых компьютерных томографических систем. Принцип рентгеновской компьютерной томографии заключается в том, что просвечивание каждого слоя

биологической ткани осуществляют в импульсном режиме с помощью рентгеновской трубки с вращающимся (например, вокруг тела человека) щелевым коллиматором. Число таких просвечиваний под разными углами может составлять 360 или 720. Каждый раз при прохождении рентгеновских лучей через слой ткани проходит ослабление излучения, зависящее от плотности отдельных структур исследуемого слоя. Степень ослабления рентгеновского излучения измеряется большим количеством высокочувствительных детекторов, после чего вся информация обрабатывается на ЭВМ. В результате получают изображение среза, в котором яркость каждой координатной точки соответствует плотности ткани. Анализ изображения проводят как в автоматическом режиме с использованием ЭВМ и специальных программ, так и визуально. Таким образом, данный метод исследования представляет собой нечто среднее между обычной рентгенографией и использованием ядерно-магнитного резонанса.

Тем не менее, эффективность применения рентгеновской досмотровой техники не следует абсолютизировать. Необходимо комплексное применение целого ряда технических средств и квалифицированного личного состава, так как, например, опыт российских и иностранных специалистов показал, что в некоторых случаях сквозь одиночные рентгеновские установки и рамки МД можно пронести зажигалки, батарейки, провода, другие подозрительные и запрещенные предметы.

*Ядерно-физические методы.* Наиболее высокотехнологичные методы обнаружения ВВ используют новейшие достижения атомной и ядерной физики. К таким методам относятся нейтронные (основанные на бомбардировке рассматриваемого объекта потоком тепловых или быстрых нейтронов), гамма-активационные (где эту роль выполняют гамма-кванты), ядерный квадрупольный анализ.

Ядерно-физические методы обнаружения ВВ основаны на определении элементного состава объекта с помощью зондирующего излучения нейтронами или гамма-квантами. Бета- и гамма-излучения обладают большой проникающей способностью, вследствие чего могут эффективно использоваться для зондирования объектов значительных размеров, в том числе и для выявления замаскированных ВВ. Физической основой обнаружения является различие элементного состава ВВ и среды, в которой оно находится. Состав большинства ВВ характеризуется высокой концентрацией азота, что и является основным критерием обнаружения.

Разработка современных ядерно-физических методов обнаружения ВВ является одной из самых актуальных проблем научного сообщества. В настоящее время активно обсуждаются проблемы обнаружения весовых (от 50 г) количеств ВВ в багаже, на транспорте, в грузах, в бесхозных подозрительных предметах, в почтовых отправлениях и на теле человека, что имеет первостепенное значение для обеспечения авиационной безопасности.

Для определения ВВ также используются **химические сенсоры**.

*Оптический химический сенсор* — устройство, сигнал которого функционально связан с содержанием аналита, адсорбированного чувствительным элементом этого устройства, и вызван изменением контролируемого оптического параметра при взаимодействии электромагнитного излучения с чувствительным элементом. В основе



действия оптических сенсоров лежат такие фундаментальные оптические явления, как флуоресценция, люминесценция, абсорбция, отражение, поляризация, интерференция и т.д.

Для обнаружения паров и микрочастиц ВСВ используют следующие типы оптических химических сенсоров: флуоресцентные (люминесцентные), хемилюминесцентные, поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния, поверхностного плазмонного резонанса, волноводные (интегрально-оптические абсорбционного типа, волноводной интерферометрии, на основе кольцевого резонатора), колориметрические.

Основные аналитические характеристики оптических химических сенсоров при обнаружении паров ВСВ – предел обнаружения (ПО), селективность, чувствительность, динамический диапазон, время установления показаний (быстродействие), время восстановления работоспособности сенсора после воздействия аналита. При обнаружении следов и микрочастиц ВСВ используют характеристику – "минимальная обнаруживаемая плотность" или "минимальная обнаруживаемая масса" следов ВСВ на поверхности.

*Флуоресцентные сенсоры.* Механизм обнаружения аналита в пробе методом флуоресценции заключается в возбуждении светом флуорофора и регистрации изменения длины волны и/или интенсивности флуоресценции. Такое изменение происходит, когда молекула аналита взаимодействует с единичным флуорофором. Для обнаружения ВСВ используют как материалы, у которых при образовании комплекса аналит-флуорофор интенсивность флуоресценции возрастает – "turn-on" флуоресценция, так и материалы, у которых интенсивность уменьшается.

Синтез и практическое использование химических сенсоров для обнаружения высокоэнергетических (взрывчатых) соединений является одним из перспективных направлений в аналитической и прикладной химии. В частности, в литературе последних лет широко преобладает концепция так называемого «электронного носа» - устройства, использующего в качестве сенсорного элемента один или несколько высокоэффективных сенсоров для оптического и/или электрохимического обнаружения нитросодержащих соединений, в конечном итоге могущего составить полноценную альтернативу служебным собакам. 2,4,6-Тринитротолуол (тол, тротил, ТНТ) и его различного рода структурные аналоги (пикриновая кислота, тетрил и т.д.) являются основными объектами обнаружения для такого рода устройств, вследствие широкой употребимости взрывчатых смесей и композиций (известно до 50 смесей), основанных на ТНТ и его аналогах, а также возможностью насыщения парами ТНТ и других не тротилсодержащих взрывчатых смесей в условиях совместного хранения.

## **2. Практическая часть**

Специалисты многих стран работают над созданием устройств, позволяющих своевременно обнаруживать ВУ и нейтрализовывать их. Трудно назвать научно-техническое направление, достижения в котором не использовались бы для решения этой проблемы. В ряду приборов, позволяющих выявлять скрытые ВУ, видное место занимает аппаратура непосредственного обнаружения ВВ по детектированию их паров и частиц. Чувствительность детекторов паров ВВ должна быть достаточно высокой, тем более что

промышленные и оборонные изделия изготавливаются с применением различных связующих веществ, что существенно затрудняет процесс испарения из них ВВ.

Для детектирования ВВ используются методы газовой хроматографии, дрейф-спектрометрии ионов и масс-спектрометрии. Наиболее успешно, с точки зрения изготовления коммерческих детекторов паров и частиц ВВ, продвинулись первые два направления. Ввод анализируемой пробы в детектор осуществляется либо за счет всасывания воздуха от поверхности или из щелей обследуемого объекта, либо путем предъявления захваченных на пробоотборник частиц или сорбированных паров ВВ.

Весьма эффективным является *хемиллюминесцентный метод*, используемый в приборе "EGIS". Здесь молекулы ВВ подвергаются пиролизу с образованием закиси азота NO, которая, реагируя с получаемым в приборе озоном O<sub>3</sub>, образует возбужденные молекулы NO<sub>2</sub>. При переходе в основное состояние эти молекулы испускают инфракрасное излучение, регистрируемое фотоумножителем. Весь процесс анализа от ввода пробы до получения конечного результата занимает не более 30 секунд. Прибор хорошо зарекомендовал себя в условиях массового контроля. Например, испытания двух приборов, проведенные в Германии службами безопасности, показали, что на 400000 анализов уровень ложных тревог составил около 0,03%. Этими приборами оснащены все крупнейшие аэропорты Европы.

Следует отметить, что газохроматографические детекторы паров и частиц ВВ требуют для своей работы газы-носители, из которых наиболее часто используются высокочистые азот и аргон. Нередко это является причиной скептического отношения пользователей к приборам этого класса, опасаящихся зависимости их успешной эксплуатации от наличия требуемого газа, особенно в отдаленных от мест его производства районах. Выгоднее в этом отношении выглядит "EGIS", в котором газ-носитель (водород) производится в самом приборе путем электрохимического разложения воды.

Приборы, основанные на методе спектрометрии подвижности ионов в электрическом поле (дрейфспектрометры), выполняются как в портативном, так и в мобильном вариантах. Ионизованные молекулы ВВ (как правило, путем облучения потоком бета-частиц слаборадиоактивных источников трития или никеля-63) попадают в дрейф-камеру, где под действием электрического поля определенной конфигурации перемещаются к коллектору. Попадая на него, они создают импульс тока в электрической цепи, который усиливается и обрабатывается электронным блоком. Время дрейфа к коллектору зависит от подвижности ионов и параметров электрического поля, что и положено в основу идентификации анализируемого вещества.

*Химические сенсоры* (датчики) - чувствительные миниатюрные устройства, реагирующие на изменение содержания химического компонента в анализируемой смеси веществ. Ими могут быть, например, ртутный капающий электрод или стационарный в электрохимической ячейке и др. Химические сенсоры являются основными составными частями аналитических приборов, в том числе концентратомеров, для определения различных веществ: кислорода, оксидов азота, аммиака, углекислого газа, глюкозы и многих других.

Термин химический сенсор появился относительно недавно. Успехи в области физики твердого тела, микроэлектроники, материаловедения и привели к появлению нового направления в аналитической химии - химических сенсоров. Их значение и созданных на их основе анализаторов в контроле состояния окружающей среды и охране здоровья человека трудно переоценить.

Любой химический сенсор состоит из двух компонентов:

- блок, где происходит химическая реакция;
- преобразователь (трансдьюсер).

Химические сенсоры делят на ряд групп в зависимости от типа преобразователя. Электрохимические сенсоры: потенциметрические и вольтамперометрические.

Действие сенсоров, чувствительных к изменению массы, основано на изменении частоты колебаний пьезорезонаторов или скорости распространения поверхностно-акустических волн при селективной сорбции определяемого вещества соотв. на электродах или на межэлектродных поверхностях. Сорбционными покрытиями служат Au, Ag, полимеры, орг. соединения (амины, карбоновые кислоты и их соли), разнообразные фазы, используемые в хроматографии. Такие сенсоры химические применяют для определения SO<sub>2</sub>, Hg, NH<sub>3</sub> и некоторых фосфорорганических соединений.

Разновидностью сенсоров химических являются *биосенсоры*. Они представляют собой комбинированное устройство, состоящее из биохимически или биологически активного компонента (биокомпонента) и электронного преобразователя. В качестве биокомпонента нашли применение ферменты, антитела, антигены, микроорганизмы, биол. мембраны, а в качестве преобразователя-электроды, полевые транзисторы, термисторы и др. Основная область применения биосенсоров-анализ различных жидких объектов в медицине, биотехнологии, пищевой и химической промышленности. Недостатки биосенсоров: невысокая стабильность, трудность получения биоорганических материалов постоянного состава, чувствительность к действию высоких и низких температур, бактерицидных загрязнений и др.

Сенсоры химические и приборы на их основе широко используют, например, в энергетике, робототехнике, транспорте, медицине, сельском хозяйстве, быту, при решении экологических проблем. Применение сенсоров химических открывает новые возможности для диагностики материалов и контроля технологических процессов.

*Флуоресценция* – это фотофизический процесс, при котором молекулы веществ возбуждаются (чаще всего ультрафиолетовым светом), при этом электроны с основной молекулярной орбитали мгновенно переходят на более высокий энергетический уровень. После этого, чуть спустившись по энергии "вниз", электроны возвращаются на исходный невозбужденный уровень, что требует примерно 10 наносекунд. Этим флуоресценция отличается от фосфоресценции, которая длится намного дольше. При этом происходит излучение квантов света (фотонов), причем цвет излучения будет сдвинут в красную область. Так, при возбуждении ультрафиолетом светиться будет, например, синим. При возбуждении синим светом - светиться будут зеленым, оранжевым и т.п. Так устроены, например, ДФК - дневные флуоресцентные красители. При дневном освещении, когда много солнечного света, они очень яркие и видны издали. Например, бакены, детали

одежды, уличные знаки, флуоресцентные краски для одежды и фломастеров и т.д. Тут всё дело в правильном подборе красителя. Но флуоресцируют не только красители. Например, нафталин ярко светится синим при облучении ультрафиолетом. Да и на солнце можно заметить его синее свечение. Флуоресценция сразу же пропадает при прекращении облучения вещества.

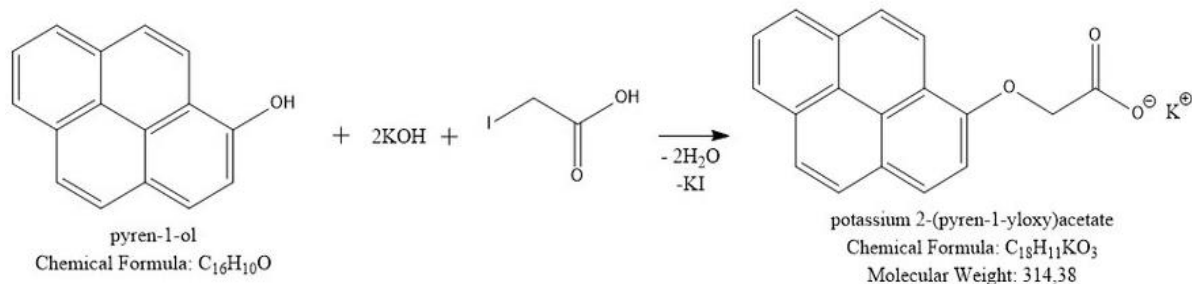
Сенсор для определения нитросодержащих ВВ с заданными свойствами:

*1-Пирен-2-уксусная кислота (2-(pyren-1-yloxy) acetic acid)*

1. Сенсор флуоресцирует с длиной возбуждения 335 нм, при спектре испускания 350-500 нм.
2. Вещество содержит полярные связи К-О, поэтому оно будет диссоциировать, а значит, будет растворимо в воде и можно использовать водный раствор этого вещества. В качестве ВВ берем пикриновую кислоту, которая растворится в водном растворе в присутствии щелочи. При взаимодействии сенсора со ВВ, произойдет тушение флуоресценции.  $R-COOK \rightarrow R-COO^- + K^+$  - диссоциация хемосенсора.  $C_6H_5(NO_2)_3-OH + OH^- \rightarrow C_6H_5(NO_2)_3-O^- + H_2O$  - растворение пикриновой кислоты.
3. Также можно использовать этот сенсор для контактного обнаружения на поверхности. Например, если нанести сенсор на упаковочный материал, а в сам этот материал упаковать предмет, содержащий на поверхности следы ВВ, то в свете УФ лампы в месте нахождения ВВ мы увидим тушение флуоресценции.

*Способы идентификации:* метод измерения основан на улавливании пирена на аэрозольный фильтр, извлечении его гексаном, концентрировании экстракта, хроматографическом его разделении, регистрации сигнала с использованием флуоресцентного детектора, идентификации пика пирена на хроматограмме по времени удерживания и расчете массовой концентрации пирена.

1. Вещество будет флуоресцировать, так как сохранится пиреновая группа с системой сопряженных связей.
2. Вещество будет растворяться в воде, так как является растворимым ПАВ.
3. Имеется наличие гидрофильной группы (карбоксильная группа) и гидрофобного хвоста (остальная часть молекулы). Вещество является поверхностно-активным веществом и способно к контактному обнаружению на поверхности.

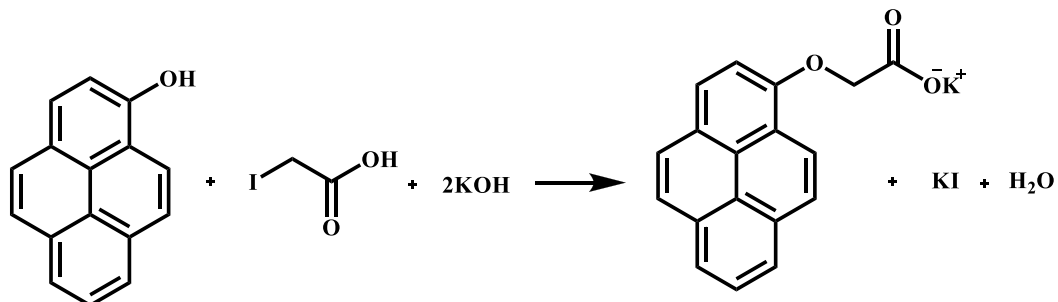


### 3. Расчетная часть:

Таблица 4 – Исходные данные

Брутто-формула	M <sub>r</sub> , г/моль	v, моль	m, г
C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218,2500	0,0005	0,100
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> IO <sub>2</sub>	185,9485	0,005	0,930
KOH	56,1056	0,0075	0,421

Схема синтеза:



$$m_{\text{теор}}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3) = v_{\text{по массе}}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3) * M(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3)$$

$$v_{\text{по массе}}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}) = m/M = 0,1/218 = 0,0005 \text{ моль}$$

$$v_{\text{по массе}}(\text{KOH}) = m/M = 0,421/56 = 0,0075 \text{ моль}$$

$v_{\text{по массе}}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O})$  – недостаток,  $v_{\text{по массе}}(\text{KOH})$  – избыток. Считаем по недостатку!

$$v_{\text{по массе}}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{OK}) = v_{\text{по массе}}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}) * v_{\text{по уравнению}}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{OK}) / v_{\text{по уравнению}}(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}) = 0,0005 * 1 / 1 = 0,0005 \text{ моль}$$

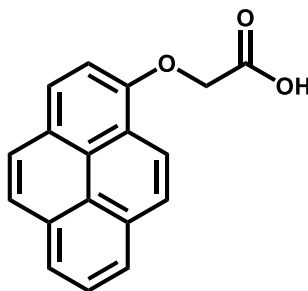
$$v_{\text{по массе}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{IO}_2) = m/M = 0,93 / 186 = 0,005 \text{ моль}$$

$v_{\text{по массе}}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{OK})$  – недостаток,  $v_{\text{по массе}}(\text{C}_2\text{H}_3\text{IO}_2)$  – избыток. Считаем по недостатку!

$$v_{\text{по массе}}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3) = 0,0005 * 1/1 = 0,0005 \text{ моль}$$

$$m_{\text{теор}}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3) = v_{\text{по массе}}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3) * M(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3) = 0,0005 * 276 = 0,138 \text{ г}$$

Продукт



1-Пиренол-2-уксусная кислота (2-(pyren-1-yloxy)acetic acid)

Теоретический выход продукта: 0,138 г.

---

#### Список рекомендованной литературы для выполнения задачи:

- [1] J. Yinon. Detection of Explosives by Electronic Noses. Anal. Chem. 2003, 99-105.
- [2] W. C. Troglер. NATO ASI Workshop, Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives / под ред. J. W. Gardner and J. Yinon. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2004.

- [3] Y. Liu et. al. Fluorescence Analysis as an Effective Method Used in Micro/Trace Explosive Detection. *Central European Journal of Energetic Materials*. 2010, 6(3), 303-311.
- [4] S. J. Toal, W.C. Trogler. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 2871–2883.
- [5] M.E. Germain, M.J. Knapp. Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 2543–2555.
- [6] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2537-2574.
- [7] S.J. Toal, W.C. Trogler. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 2871–2883.
- [8] J.S. Caygill, F. Davis, S.P.J. Higson. Current Trends in Explosive Detection Techniques *Talanta*. 2012, 88, 14-29.
- [9] Y. Salinas. Optical chemosensors and reagents to detect explosives. *Chem. Soc. Rev.* 2012, Advance Article DOI: 10.1039/C1CS15173.
- [10] G.A. Crosby, R.E. Whan, R.M. Alire. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 743-748.
- [11] M. Kleinerman. Energy migration in lanthanide chelates. *J. Chem. Phys.* 1969, 51, 2370-2381.
- [12] M.L. Bhaumik, M.A. El-Sayed. Mechanism and rate of the intramolecular energy transfer process in rare-earth chelates. *J. Chem. Phys.* 1965, 42, 787-788.
- [13] M. Klessinger, J. Michl. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. New York: VCH, 1995. 537 p.
- [14] T. Förster. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1948, 437, 55-75.
- [15] T. Förster 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.* 1959, 27, 7-17.