

длительного воздействия высоких температур.

Список использованной литературы:

1. Гладков А.З. Электроизоляционные лаки и компаунды. М., «Энергия», 1973, 248с.
2. Корицкий Ю.В. Электротехнические материалы. М., «Энергия», 1976, 320 с.
3. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М., «Энергия», 1973, 328с.
4. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. Л., Химия, 1977, 192с.

© Алоев В.З., Жирикова З.М., 2016

УДК 544.034

Бажанов Виталий Идельевич

доктор хим. наук, профессор МАМИ

г. Москва, РФ

e-mail: vbazh@inbox.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ ИЗ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН

Аннотация

С помощью литературных данных по измерению коэффициентов проницаемости воды в мембранах, изготовленных из ацетата целлюлозы, для различных типов диффузии были получены значения коэффициента диффузии D в этих мембранах. При этом величина D , полученная из экспериментальных данных различных авторов для различных типов диффузии с точностью порядка 25% оказалась одинаковой, равной $8.1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{сек}$.

Выведена формула для расчета коэффициента диффузии, и с ее помощью оценено расстояние между «вакансиями» в мембранах, которое по порядку величины достаточно хорошо согласуется с расстоянием между цепями полимеров.

Ключевые слова

Диффузия воды в мембранах, коэффициент диффузии, коэффициент проницаемости.

Мембраны, изготовленные из полимерных материалов, успешно используются для опреснения воды, устройств контролируемого выделения и в других целях. Эти устройства основаны на высокой селективности мембран, т.е. их способности пропускать только воду. Многие работы посвящены количественным измерениям параметров, характеризующих диффузию в полимерных мембранах: коэффициентов проницаемости по воде. В этих работах изучаются самодиффузия, гидравлическая диффузия и диффузия, обусловленная осмотическим эффектом - осмотическая диффузия. Для различных типов диффузии и для мембран, изготовленных из различных полимеров, измеряются коэффициенты проницаемости.

При анализе различных диффузионных процессов в мембранах определяющим является коэффициент диффузии, и определение этой величины является одной из важнейших задач. Получим коэффициент диффузии воды в мембранах, изготовленных из ацетата целлюлозы с помощью экспериментальных данных, полученных в работах [1, с.1117; 2, с.124; 3, с.1164]. В этих работах были измерены скорости v диффузионного потока воды, которые определяются как объем воды ΔV , проходящий через мембрану толщиной δ , площадью S за время Δt . С помощью измеренных значений скоростей были получены коэффициенты проницаемости для тяжелой воды (самодиффузия) (K_D) , осмотической (K_π) и

бародиффузии (K_P).

$$v = K_D \frac{S}{\delta} [RT\Delta C], v = \frac{S}{\delta} K_\pi \Delta\pi, v = \frac{S}{\delta} K_P \Delta P \quad (1)$$

Здесь R - универсальная газовая постоянная, T - температура, ΔC , $\Delta\pi$ и ΔP - перепад концентраций, осмотических и гидравлических давлений по обе стороны мембран. Экспериментальные данные представлены в таблице 1 (ε - относительное содержание воды в полимере).

Нами [4, с.57] было показано, что

$$K_D = -aD, K_\pi = Da(1 + b\varepsilon), K_P = -baD\varepsilon \quad (2)$$

$$a = \frac{V_W}{RT}, b = \frac{RT}{\mu N_A}, \varepsilon = \frac{V}{V'}, \text{ - относительное содержание (объемная}$$

Таблица 1

Экспериментальные значения коэффициентов проницаемости для воды для различных типов диффузии для мембран, изготовленных из ацетата целлюлозы.

ε %	$K_D \cdot 10^{19}$ $\text{м}^5\text{с}^{-1}\text{Дж}^{-1}$	$K_\pi \cdot 10^{19}$ $\text{м}^5\text{с}^{-1}\text{Дж}^{-1}$	$K_P \cdot 10^{19}$ $\text{м}^5\text{с}^{-1}\text{Дж}^{-1}$	работа
10	0.63	1.54	-	1
12	0.71	-	1.51	2
10	0.42	-	0.89	3

доля) воды в полимере, V_W - парциальный молярный объем воды

Рассчитаем теперь с помощью соотношений (2) коэффициент диффузии D с учетом коэффициентов проницаемости, представленных в таблице 1. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициенты диффузии D рассчитанные с помощью соотношений (6) из данных, приведенных в таблице 1

Коэффициент D , рассчитанный из K_D $10^{-12}\text{м}^2\text{с}^{-1}$	Коэффициент D , рассчитанный из K_π $10^{-12}\text{м}^2\text{с}^{-1}$	Коэффициент D , рассчитанный из K_P $10^{-12}\text{м}^2\text{с}^{-1}$	работа
8.8	7.6	-	1
9.9	-	9.7	2
5.8	-	6.8	3

Из таблицы 2 следует, что для мембран, изготовленных из ацетата целлюлозы, величина D , полученная из экспериментальных данных различных авторов для различных типов диффузии оказалась одинаковой, равной $8.1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{сек}$. Точность определения этой величины составляет порядка 25%. Таким образом, мы не только оценили коэффициент диффузии, но и подтвердили справедливость соотношений (2).

Для подтверждения того, что величина $8.1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{сек}$ соответствует коэффициенту диффузии, попытаемся с помощью коэффициента оценить расстояния между «вакансиями» в ацетате целлюлозы. Для этого необходим расчет или, по крайней мере, теоретическая оценка этого коэффициента, основанная на изучении взаимодействия частицы диффузанта с материалом мембраны. Для расчетов необходимо прежде всего знать потенциальную энергию такого взаимодействия. В реальных условиях функция потенциальной энергии достаточно сложна, и для ее расчета необходимо большое число параметров.

Для упрощения проблемы воспользуемся теорией Эйринга [5, с.315], предполагающей, что частицы диффузанта движутся по «вакансиям», разделенным между собой энергетическими барьерами.

Предположим также, что высоты барьеров постоянны, а вакансии распределены в материале полимера равномерно и подчиняются кубической симметрии.

Если частицы движутся от одной «вакансии» к другой с постоянной скоростью, то коэффициент диффузии рассчитывается так, как предполагает кинетическая теория газов [6, с.531] :

$$D_0 = ud / 3 \quad (3)$$

где параметр d имеет смысл расстояния между «вакансиями», а u - средняя скорость движения молекул воды в полимере.

Соотношение (3) справедливо для движения в трехмерном пространстве. В нашем случае молекулы воды движутся сквозь тонкие пленки, и такое движение можно считать одномерным. Тогда

$$D_0 \approx ud \quad (4)$$

В соответствии с теорией Эйринга скорость u можно записать как:

$$u = u_0 \exp(-E / RT) \quad (5)$$

E - энергия активации, а величина u_0 может быть определена как скорость движения молекул воды в случае, когда $E = 0$.

Этот случай соответствует свободному движению. Тогда скорость вычисляется с помощью кинетической теории газов [6, с.531] :

$$u_0 = \sqrt{3kT / m} \quad (6)$$

Здесь k - константа Больцмана. Тогда из соотношений (2-6) нетрудно получить окончательное соотношение для оценки коэффициента диффузии:

$$D = d\sqrt{3kT / m} \exp(-E / RT) \quad (7)$$

Как видно из соотношения (7), для оценки коэффициента диффузии необходимо знать лишь две величины: энергию активации E и расстояние между минимумами поверхности потенциальной энергии, по которой движутся частицы диффузанта. Энергию активации нетрудно измерить в эксперименте, исследуя температурную зависимость проницаемости мембран. Таким образом, единственным неизвестным параметром для оценки коэффициента диффузии остается величина расстояния между «вакансиями».

Определим d с помощью соотношения (7) и величины энергии активации $E = 7.7$ ккал/моль, полученной в работе [7, с.143] . В результате для величины d получится значение равное 5 нм, что по порядку величины достаточно хорошо согласуется с расстоянием между цепями полимеров (4-10 нм) [8, с.876].

Конечно наша оценка величины d достаточно грубая. В дальнейших исследованиях точность может быть увеличена за счет одновременного измерения как коэффициентов проницаемости, так и энергии активации, а также замене приближенного соотношения (5) более строгим.

Список использованной литературы:

1. H.Jasuda, C.E.Lamaze, A.Peterlin, J.Polimer Science A-2, 1971, 9, с. 1117.
2. G.Thau, R.Bloch, O.Kedem, Desalination, 1966, 1, с. 129.
3. M.H.Cohen, D.Turnbull, J.Chem.Phys., 1959, 31, с.1164.
4. В.Бажанов. Компьютерное моделирование неравновесных процессов, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016, 75 С.

5. S.Prabhakar, B.M.Mishra, J.Membrane Science, 1986, 29, с.143.
6. Г. Эйринг, С.Г.Линн, С.М. Линн. Основы химической кинетики: -М.: Мир, 1983, 528 С.
7. А.К.Кикоин, И.К.Кикоин. Молекулярная физика: - М. : «Наука», 1976, 480 С.
8. С.Ф.Тимашев, Успехи химии, 1988, 57, с. 876.

© Бажанов В.И., 2016

УДК 664

Салькова Дарья Владимировна
студент СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского,
Селифонова Екатерина Игоревна
к.х.н. СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского,
Чернова Римма Кузьминична
д.х.н., профессор СНИГУ им. Н.Г. Чернышевского
г.Саратов, РФ
E-mail: salkova.darya@bk.ru

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСЕРВАНТОВ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ НАПИТКАХ

Аннотация

Методом капиллярного электрофореза исследовано пять энергетических напитков на содержание консервантов: аскорбиновой (Е300), сорбиновой (Е200), бензойной (Е210) кислот. Дана сравнительная характеристика их содержания с установленными нормативами. Выявлено превышение ПДК содержания бензойной кислоты в энергетическом напитке «Flesh».

Ключевые слова

Консерванты, энергетические напитки, капиллярный электрофорез.

Введение

В настоящее время популярны энергетические напитки, рынок которых интенсивно растет, потребление их увеличилось до 40 млн. литров в год [1]. Энергетические напитки производятся с использованием химических консервантов, которые, обладая противогрибковым и противомикробным действием, увеличивают срок годности, сохраняя характерные особенности продукта. Несмотря на это, консерванты имеют отрицательную сторону: при введении больших количеств могут вызывать аллергические реакции, головокружение, нарушение пищеварения.

Наиболее широко применяют сорбиновую кислоту [2, с.210]. Аскорбиновая кислота увеличивает срок годности продуктов в несколько раз, замедляет окисление вин и безалкогольных напитков, защищает фрукты и овощи от потемнения при замораживании, консервировании и расфасовке, сохраняет витамины. Бензойная кислота во многом схожа с сорбиновой, но отличается тем, что она эффективна только в сильно кислой среде. Важно отметить, что сочетание бензойной кислоты с аскорбиновой может приводить к образованию бензола в результате их взаимодействия, который является сильным канцерогеном. В количествах, больших ПДК, могут развиваться болезни почек и печени, а также пищеварительной системы [3, с.60]. В связи с этим содержание этих веществ в продуктах питания подлежит контролю.

В настоящей работе определено содержание указанных консервантов методом капиллярного электрофореза.