

ОБЩАЯ ПАТОЛОГИЯ

УДК 669.56.004.8

Т.М. Вовнова, А.И. Орехова, С.А. Паюсов

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДА ЦИНКА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМАХ**

Уральская государственная медицинская академия

Производство латуней на заводах по обработке цветных металлов сопровождается образованием пылевидных отходов, содержащих до 80% оксида цинка. Эти отходы загрязняют воздух, воды и почвы прилегающей к заводам территории. Для их утилизации нами предложен метод сернокислотного выщелачивания [1] с целью получения технического сульфата цинка. Последний может быть использован как электролит для получения металлического цинка.

Целью настоящей работы является выбор оптимального температурного режима процесса выщелачивания оксида цинка серной кислотой по реакции и нахождение кинетических параметров указанной реакции.



Экспериментально брали 100 г оксида цинка марки "х.ч.", добавляли стехиометрически необходимое для реакции (1) количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с массовой долей ( $\omega_{\text{кисл}}$ ) 18,89 и 23,69%. Суспензию перемешивали в течение 80 мин со скоростью 240 об/мин при различных температурных режимах. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора, которые анализировали на содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$ . Содержание кислоты определяли методом кислотно-основного титрования с индикатором метяловый оранжевый, содержание ионов

$\text{Zn}^{2+}$  - методом комплексонометрического титрования с индикатором эриохром черный Т в среде аммиачной буферной системы.

Взаимодействие веществ начиналось с момента их смешения и сопровождалось значительным экзотермическим эффектом, так как стандартное изменение энтальпии реакции (1)  $\Delta \text{H}^\circ_{298,15 \text{ К}} = -107 \text{ Дж/моль}$ . Исследования проводили при двух температурных режимах. 1-й: после смешивания реагентов осуществляли мгновенное охлаждение смеси до температуры 16°C и в дальнейшем поддерживали изотермически (табл.1). 2-й температурный режим: температура плавно изменялась естественным путем (табл.1). Как и следовало ожидать, увеличение начальной концентрации кислоты привело к увеличению теплового эффекта реакции и увеличению времени достижения максимума температуры. Кинетическое исследование реакции (1) вела по изменению содержания  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  со временем в жидкой фазе в течение 80 мин при 1-ом и 2-ом температурных режимах. Как показывали экспериментальные данные, содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе в ходе реакции уменьшалось, а содержание  $\text{ZnSO}_4$  увеличивалось (табл.2, 3). При  $\omega_{\text{кисл}} = 18,89\%$  остаточное содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе после окончания опыта было меньше, чем при при  $\omega_{\text{кисл}} = 23,69\%$ . При одинаковой начальной концентрации кислоты и одинаковой продолжительности опыта при 1-м температурном режиме содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе было больше, чем при 2-м температурном режиме. Напротив, содержание сульфата цинка в растворе при 2-м температурном режиме было больше, чем при 1-м. Реакция (1) при 2-м температурном режиме (в полипермических условиях) шла быстрее. Данный экспериментальный факт был, ожидаем и легко объяснить увеличением скорости реакции с увеличением температуры.

Таблица 1

Температуры реакционной смеси в °С при различной продолжительности взаимодействия  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnO}$

$\omega_{\text{к.тн}}$ , %	Температурный режим	0 мин	3 мин	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин	40 мин	80 мин
		18,89	1-й	13	44	28	20	16	16	16
2-й	21		63	59	56	48	45	43	33	26
23,69	1-й	15	54	35	22	18	16	16	16	16
	2-й	20	70	68	64	58	52	45	40	23

Таблица 2

Концентрации веществ в растворе в г/л при различной продолжительности взаимодействия  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{ZnO}$  при наличии системы охлаждения (1-м температурном режиме)

Анализируемое вещество	$\omega_{\text{к.тн}}$ , %	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин	40 мин	60 мин	80 мин
$\text{H}_2\text{SO}_4$	18,89	10,17	10,10	9,95	9,86	9,45	9,38	9,30	9,23
$\text{H}_2\text{SO}_4$	23,69	32,24	23,42	22,54	19,99	19,83	18,82	15,88	15,19
$\text{ZnSO}_4$	18,89	321,09	346,93	349,35	355,00		362,25	363,07	363,86
$\text{ZnSO}_4$	23,69	418,96	460,42	469,46	488,40	490,86	517,99	520,39	521,73

Таблица 3

Концентрации веществ в растворе в г/л при различной продолжительности взаимодействия H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ZnO в естественных условиях (2-м температурном режиме)

Анализируемое вещество	ω <sub>к.ты.</sub> , %	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин	40 мин	60 мин	80 мин
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,89	9,38	9,16	9,09	9,02	8,80	8,37	8,22	8,01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23,69	16,57	15,33		14,89	14,78	14,42	14,42	14,42
ZnSO <sub>4</sub>	18,89	350,95	359,02	379,18	380,81	381,60	382,42	383,23	385,65
ZnSO <sub>4</sub>	23,69	439,70	476,00	484,07	494,56	500,21	505,05	506,66	508,28

Таблица 4

Сравнение кинетических показателей для взаимодействия H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ZnO при различных условиях

Свойство или параметр	1-й температурный режим		2-й температурный режим	
	ω <sub>кисл</sub> =18,89%	ω <sub>кисл</sub> =23,69%	ω <sub>кисл</sub> =18,89%	ω <sub>кисл</sub> =23,69%
Механизм реакции	необратимый		стационарный	
Расход кислоты	полный		неполный	
Время начала реакции (от момента смешивания веществ)	54,6 сек	7,4 сек	7,4 сек	2,7 сек
Продолжительность реакции	74,5 час	115,5 мин	16,6 час	57,1 мин
Степень использования кислоты к моменту окончания реакции, %	>99%		94,51%	>99%

Для математической обработки полученных данных использовали метод прикладной химической кинетики [2]. Полученные содержания H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ZnSO<sub>4</sub> в г/л выразили в виде

$$C_t = \frac{C_{mt}}{C_{mo}}, \text{ где } (2)$$

C<sub>mt</sub> – содержание вещества в данный момент времени t, г/л;

C<sub>mo</sub> – начальное содержание кислоты или максимальное теоретически возможное содержание сульфата, г/л;

C<sub>э</sub> – экспериментальные данные.

Экспериментальные данные протестировали по функциям ПК (прикладное кинетическое) и ПХ (прикладное химическое) согласно методике, изложенной в [2]. Выбранная методика основана на сравнении экспериментальных C<sub>э</sub>-значений с теоретическими значениями C, рассчитанными по уравнениям ПК и ПХ. Сравнение экспериментальных и теоретических значений концентраций веществ проводилось с помощью среднеквадратичного отклонения, критериев Стьюдента и Фишера. Методика [2] показала, что реакция (1) является одностадийной, объяснила механизм последней, дала возможность рассчитать время окончания реакции и степень использования серной кислоты к моменту окончания реакции.

Установлено, что механизм реакции (1) зависит от начальной концентрации кислоты. При использовании кислоты с концентрацией 18,89% серная кислота расходуется полностью. Реакцию при ω<sub>кисл</sub>=18,89% считали завершённой, если C<sub>кисл</sub> становилась меньше 0,01 (концентрация выражена по формуле (2)). При использовании кислоты с концентрацией 23,69% серная кислота расходуется не полностью: в конечном растворе наряду с ZnSO<sub>4</sub> имеется непрореагировавшее количество кислоты, которое далее остается постоянным. Реакцию при ω<sub>кисл</sub>=23,69% считали завершённой, если достигалось постоянство концентрации кислоты. Результаты расчетов

времени начала, окончания реакции и степени использования кислоты приведены в табл.4.

Как видно из табл.3, расход кислоты наблюдался практически с начала смешивания веществ. При большей начальной концентрации кислоты реакция началась раньше и протекала дольше, чем при меньшей начальной концентрации. Расчетным путем определено, что реакция при ω<sub>кисл</sub>=18,89% идет в течение многих часов. Чтобы не затягивать этот процесс, мы рекомендуем проводить реакцию в течение 80 мин. К этому времени степень использования кислоты составляет 95-96%. При ω<sub>кисл</sub>=23,69% реакция заканчивается намного быстрее, чем при ω<sub>кисл</sub>=18,89%, что объясняется неполным расходом серной кислоты. В политермических условиях постоянство C<sub>кисл</sub> достигалось быстрее, остаточное содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе меньше, чем в изотермических условиях. Реакцию при ω<sub>кисл</sub>=23,69% мы рекомендуем проводить во времени 57 мин при 2-м температурном режиме и 115 мин при 1-м температурном режиме, т.е. до тех пор пока не достигнуто постоянство C<sub>кисл</sub>.

Сравнивая результаты кинетического исследования взаимодействия H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ZnO при разных температурных режимах, можно сделать следующие выводы. При 2-м температурном режиме (политермических условиях) реакция (1) началась раньше и шла быстрее, чем при 1-м температурном режиме, снимающем экзотермический эффект. При одинаковой начальной концентрации кислоты, но при разных температурных режимах содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе при 1-м температурном режиме было больше, чем при 2-ом, а содержание ZnSO<sub>4</sub> при 2-ом было больше, чем при 1-ом. Однако эти отличия не принципиальны. Зависимость концентраций H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ZnSO<sub>4</sub> от продолжительности реакции не зависит от температурного режима. Реакцию (1) при ω<sub>кисл</sub>=18,89% и любом температурном режиме можно признать необратимой. Это означает, что при этих условиях серная кислота расходовалась полностью. При ω<sub>кисл</sub>=23,69% кислота расходовалась не полностью. В системе оставалось непрореагиро-

вавшее количество кислоты, фактически не отличающееся для 1-го и 2-го режимов.

Полученные результаты доказывают, что выщелачивание оксида цинка серной кислотой можно проводить без термостатирования системы, в полимерических условиях. Полимерический режим рекомендован как оптимальный температурный режим сернокислотной переработки отходов, содержащих ZnO.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вовнова Т.М., Орехова А.И., Паюсов С.А. О методе утилизации отходов заводов ОЦМ // Вестник УГМА. – 1999. – Вып. 8. – С.93-94.
2. Халемский А.М., Паюсов С.А. Адекватная химическая кинетика. - Екатеринбург, 1998. – 274с.

УДК 616.316-008.8:616.33-00.44

И.Ф. Гетте, Л.А. Каминская, И.Г. Данилова

### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СМЕШАННОЙ СЛЮНЫ ПРИ ЯЗВЕННОЙ БОЛЕЗНИ

Уральская государственная медицинская академия

Язвенная болезнь (ЯБ) во многих странах мира, в том числе и в России, считается самой распространенной среди заболеваний пищеварительной системы [2,4]. Важными событиями в изучении ЯБ явились открытие в 1983 г. *Helicobacter pylori* (Нр) и последующая разработка и внедрение в практику антигеликобактерной (эрадикационной) комбинированной медикаментозной терапии [1,6]. В связи с этим выходит на первый план вопрос о диагностике инфекции Нр. Безопасными в этом случае являются неинвазивные методы диагностики, основанные на определении продуктов жизнедеятельности Нр в биологических жидкостях и выдыхаемом воздухе. Удобным объектом для этих целей является смешанная слюна, которая имеет частично плазматическое происхождение. Считается также доказанной взаимосвязь изменения биохимических показателей слюны с заболеваниями пищеварительной системы.

Цель исследования: разработка удобного биохимического метода, свидетельствующего о наличии Нр в организме.

Основанием для наших исследований послужили данные о функции Нр. Бактерия Нр - грамотрицательная палочка спиралевидной формы, которая активно вырабатывает фермент уреазу (КФ 3.5.1.5) [5]. Уреазу явля-

ется маркером многих микроорганизмов, но Нр превосходит их по интенсивности экспрессии фермента в 2-10 раз [3]. Роль уреазы заключается в гидролизе мочевины до аммиака и углекислого газа. Фермент обладает абсолютной специфичностью в отношении одного субстрата - мочевины. Оптимум рН равен 8,2, а оптимум температуры соответствует 37°С. До 85% мочевины, секретиремой из плазмы крови, гидролитически расщепляется уреазой Нр до аммиака и углекислого газа с последующим образованием гидроксида аммония и гидрокарбонат-аниона. Гидролиз мочевины с образованием щелочных продуктов приводит к нейтрализации соляной кислоты желудочного содержимого и к повышению рН. Эти процессы могут сопровождаться изменением концентрации хлорид-аниона, так как секреция соляной кислоты в просвет желудка сопряжена с транспортом гидрокарбонат-иона в кровь из париетальных клеток. Аммиак источник  $\alpha$ -кетоглутарат в митохондриях и нарушает синтез АТФ в клетках с аэробным дыханием. Уменьшение обеспечения энергией АТФ фермента Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, АТФазы, а также взаимодействие этого фермента с ионом аммония, радиус которого близок к радиусу Na<sup>+</sup>, также может способствовать изменению уровня Cl<sup>-</sup> в биологических жидкостях.

Нр может активно потреблять белки биологических жидкостей, как многие паразитические бактерии [5].

Все вышеизложенное позволило сформулировать задачи нашего исследования: определение содержания мочевины, белка, хлорид-ионов и величины рН в смешанной слюне у больных ЯБ.

Были обследованы мужчины в возрасте до 30 лет - пациенты гастроэнтерологических отделений Свердловской области. Выделены три группы: 1 - больные ЯБ, инфицированные Нр, 16 человек; 2 - больные ЯБ иной этиологии, 16 человек; 3 - здоровые студенты в возрасте 18-22 лет, 16 человек.

Методы исследования: содержание белка, мочевины и хлорид-иона в смешанной слюне определяли по стандартным методикам, адаптированным для слюны, с использованием реактивов фирмы «ЛАХЕМА».

Сбор слюны проводили в течение двух мин нестимулируемым методом с физиологическим раствором в количестве 10 мл.

Данные о значении исследованных показателей приведены в таблице.

Как видно из таблицы, значение рН в контрольной группе составляет 6,5±0,1, что соответствует возрастной норме Уральского региона, тогда как у пациентов 1 и 2 групп достоверно выше. Возрастание рН в ротовой жидкости может быть как следствием деятельности Нр в желудке и последующего всасывания щелочных продуктов, так и следствием заселения Нр ротовой полости.

Биохимические показатели смешанной слюны

Таблица

№ группы	Концентрация хлорид-ионов, ммоль/л	Концентрация мочевины, ммоль/л		Концентрация белка, г/л	рН
		до инкубации	после инкубации		
1	11,3±1,7	13,2±1,5*	7,2±0,9*	1,00±0,35*	7,0±0,1*
2	10,3±0,1	13,8±0,6*	7,9±0,9*	1,38±0,31*	6,9±0,1*
3	11,3±1,9	3,3±0,1	3,3±0,1	3,22±0,74	6,5±0,1

Примечание: \* - различия с контролем достоверны при  $p < 0,05$ .