

УДК 62–9

Влияние глубокого замораживания на клеточную структуру эритроцитов человека

*Д-р биол. наук Ш. М. БАГАУТДИНОВ¹, канд. биол. наук В. Н. ВИЛЬЯНИНОВ²,
д-р биол. наук В. И. ВАЩЕНКО³, д-р мед. наук А. А. ГАЙДАШ,
канд. мед. наук Н. Н. ПОПОВА*

¹bagautdinovshm@mail.ru, ²Viljaninov@mail.ru, ³Vladimir-vaschenko@yandex.ru

*Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова
194044, Санкт-Петербург, ул. Академика Лебедева, 6
Канд. физ.-мат. наук В. В. ЛЕВИЧЕВ*

*Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49*

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучена структура эритроцитов, криоконсервированных под защитой 40%-го глицерина. Установлено, что данный способ замораживания оказывает неоднозначное воздействие на состояние эритроцитов в эритроцитсодержащем компоненте. По данным АСМ-сканирования в эритроцитных взвесах на разных этапах отмывания обнаруживаются две субпопуляции клеток. Первая — это эритроциты, адсорбировавшие глицерин. Вторая — эритроциты с относительно свободной от глицерина поверхностью. Эритроциты, адсорбировавшие глицерин, подвергаются пикнотической трансформации, сжимаясь, преимущественно, по короткой оси и высоте дисков. В то же время эритроциты с относительно чистой поверхностью, наоборот, увеличиваются в объеме и их линейные размеры превышают контрольные значения. Глицерин адсорбируется в виде довольно крупных частиц, размеры которых достигают 1,5 мкм. Частицы группируются в характерные ветвящиеся структуры, которые располагаются не только на поверхности эритроцитов, но и на подложке. Часть эритроцитов адсорбирует и достаточно прочно удерживает глицерин на поверхности цитоплазматических мембран. Эритроциты, которые в ходе технологического отмывания успели освободиться от глицерина, открывают мембранные поры, что увеличивает скорость трансмембранного массообмена и способствует восстановлению их функций. Использование высоких концентраций глицерина для криоконсервирования требует оптимизации технологии отмывания для освобождения эритроцитных взвесей от остаточного глицерина.

Ключевые слова: криоконсервирование, атомно-силовая микроскопия, эритроциты, глицерин, вода, поры, цитоплазматические мембраны.

Influence of deep freezing on cellular structure of the human red blood cells

*Dr. biol. Sc. Sh. M. BAGAUTDINOV¹, Ph. D. in biol. V. N. VILYANINOV²,
Dr. biol. Sc. V. I. VASHCHENKO³, Dr. medical Sc. A. A. GAYDASH,
Ph. D. in medicine N. N. POPOVA*

¹bagautdinovshm@mail.ru, ²Viljaninov@mail.ru,

³Vladimir-vaschenko@yandex.ru

Army medical college of MAUD RF

194044, Russia, St. Petersburg, Academician Lebedev St., 6

Ph. D. V. V. LEVICHEV

University ITMO

197101, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Ave., 49

Atomic force microscopy (AFM) technique was used for assessment of structural changes in red blood cells (RBCs) subjected to cryopreservation with 40% glycerol. This freezing regimen has been shown to exert some controversial effects upon RBCs structure in final cell concentrates. According to AFM scanning of RBCs suspensions, two subpopulations of the cells could be revealed. One of them represents glycerol-absorbing cells, whereas second subpopulation seems to exhibit glycerol-free cell surfaces. The glycerol-absorbing RBCs are subject to picnotic transformation, being compressed, mainly, at their short axis and disk height. By contrary, RBCs with relatively clean surface have an increased volume, with their linear dimensions exceeding control values. Glycerol is adsorbed at the cell surface as discrete particles of up to 1,5 microns in size. The particles are assembled into typical branched structures which are detectable both at RBCs surfaces, as well as at substrate layer. Some RBCs strongly adsorb and entrap glycerol at the surface of their cytoplasmic membranes. Following a routine technological washing, the RBCs, while being devoid of glycerol, seem to open their membranes pores, thus accelerating transmembrane exchange and promoting their functional recovery (endocellular hypostasis). Hence, application of high glycerol concentrations for cryopreservation requires an optimised washing technology to obtain glycerol-free suspensions of red blood cells.

Keywords: cryopreservation, atomic force microscopy, red blood cells, glycerine, water, a porous, cytoplasmic membranes.

Результаты

Последние десятилетия ознаменованы поиском новых технологий замораживания эритроцитсодержащих компонентов [1]. В технологическом цикле криоконсервирования эритроцитных взвесей под защитой криофилика глицерина этапы глицеринизации, замораживания и деглицеринизации являются наиболее критичными. Качество конечного продукта (гемокомпонента) зависит от факторов, которые действуя отдельно или совместно, могут вызвать нежелательные эффекты. Возникает прогностическая и диагностическая неопределенность, обусловленная недостаточно изученным влиянием низких температур и глицерина на структуру эритроцитов. Очевидно, что при заморозании вода, являющаяся главным структурообразующим фактором клеток, испытывает фазовые переходы, сопровождающиеся изменением физических и механических свойств. Не вполне ясны и структурные последствия избыточной глицеринизации эритроцитов. В настоящее время в исследовательской практике для изучения этих явлений на уровне клеточных органелл используются методы сканирующей зондовой микроскопии и, прежде всего, атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2]. АСМ визуализирует микрообъекты с высоким пространственным разрешением и позволяет проводить локальные микромеханические испытания [3, 4].

Целью настоящего исследования явилось изучить, с помощью метода электронной микроскопии, структуру эритроцитов, прошедших технологический цикл криоконсервирования с использованием высоких концентраций глицерина.

Материал и методы исследования

В качестве материала для криоконсервирования использовалась эритроцитная масса с удаленным лейкоцитомбоцитарным слоем. Замораживание эритроцитов осуществлялось по стандартной программе при -80°C в полимерных контейнерах с концентрацией глицерина 40% [5]. В замороженном состоянии эритроциты хранились в криохранилищах в течение 2-х лет. Для исследования из капли эритроцитной взвеси готовили мазки, нанесенные на покровные стекла и фиксированные на воздухе [6]. Материал (мазки) был распределен в следующие группы: 1-я группа (контрольная) — мазки из донорской крови; 2-я группа — мазки из размороженной и отмытой эритроцитной взвеси (РОЭВ) (на эритроцитах определяются кристаллы глицерина); 3-я группа — мазки из РОЭВ (без кристаллов глицерина на эритроцитах). Каждая группа была составлена из 10 образцов, взятых из эритроцитсодержащих компонентов. Для приготовления образцов для сканирования использовали установку Vitrobot Mark IV. АСМ-сканирование выполняли в контактном режиме кремниевым кантилевером CSG10 на микроскопе Ntegra Aura нанолaborатории «NTEGRA Prima» (Россия). Морфометрию (диаметр и высоту дисков, глубину центральных ямок, диаметр, глубину, относительный объем и удельную площадь поверхности пор, форм-фактор, шероховатость [7]) и обработку АСМ-сканов эритроцитов выполняли с помощью модуля изображений NOVA «NT-MDT». Результаты исследования обрабатывали на персональном компьютере, используя пакет прикладных программ ОМИС [8], различия оценивали по критерию Стьюдента.

По результатам АСМ-сканирования в эритроцитных взвесах выявляется, по меньшей мере, две субпопуляции клеток. Первая — это эритроциты, адсорбировавшие глицерин (рис. 1). Масштаб горизонтальной и вертикальной линейки в мкм. Частицы глицерина (см. стрелку) адсорбированы на поверхности эритроцита.

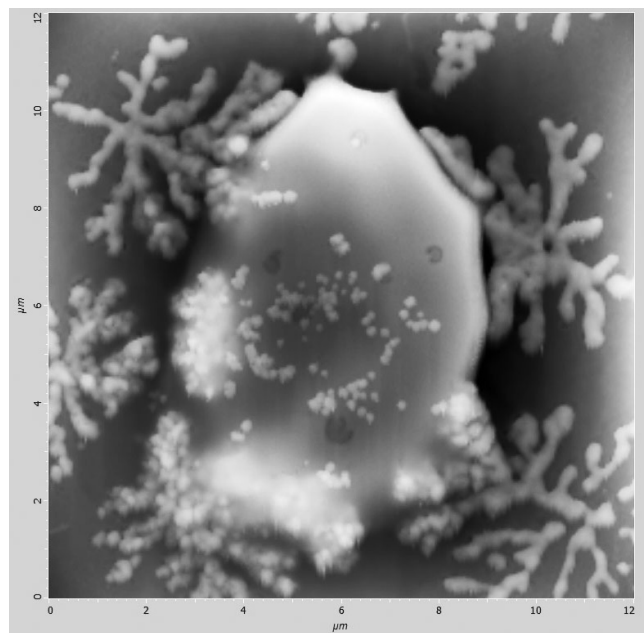


Рис. 1. АСМ-скан эритроцита из эритроцитсодержащего компонента, замороженного при -80°C под защитой 40%-го глицерина

Эритроциты, адсорбировавшие глицерин, подверглись пикнотической трансформации, сжимаясь, преимущественно, по короткой оси и высоте дисков. Глицерин адсорбируется в виде довольно крупных частиц, размеры которых достигли 1,5 мкм. Частицы группируются в характерные ветвящиеся структуры, которые располагаются не только на поверхности эритроцитов, но и на подложке. При затвердевании глицерин обхватывает и обжимает эритроциты тем больше, чем больше он адсорбировался и /или прочнее связался с поверхностью клеток. Указанные морфологические особенности свидетельствуют о том, что в ходе высыхания мазков остаточный глицерин затвердевает и кристаллизуется. Если же эритроциты в ходе технологической процедуры отмытия успели освободиться от глицерина, то, соответственно, сжиматься они будут в меньшей степени. В то же время эритроциты с относительно чистой поверхностью, наоборот, увеличились в объеме, и их линейные размеры превышают контрольные значения (табл. 1).

Вторая субпопуляция клеток — это эритроциты с относительно свободной от глицерина поверхностью (рис. 2).

Масштаб горизонтальной и вертикальной линейки в мкм. На снимке хорошо выражена каплевидная форма эритроцита, свободного от частиц глицерина.

Снимки показывают, что сжатие эритроцитов происходит неравномерно. Клетки вытягиваются и принимают форму «висячей» капли (рис. 2).

После подсчета цитоплазматических пор на АСМ-сканах нами установлено, что в криоконсервированных

Морфометрические показатели и значения адгезивных сил эритроцитов, подвергнутых криоконсервированию ($M \pm m$)

Параметры	Субпопуляции исследуемых клеток		
	группа № 1 ($n = 10$)	группа № 2 ($n = 10$)	группа № 3 ($n = 10$)
	эритроциты крови — контроль	эритроциты с глицерином	эритроциты без глицерина
Диаметр дисков, мкм	$7,4 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1^{(1)}$
Высота дисков, $\times 10^{-3}$ мкм	$483,0 \pm 20,1$	$517,1 \pm 24,0^{(1)}$	$551,5 \pm 26,3^{(1)}$
Глубина центральных ямок, $\times 10^{-3}$ мкм	$234,5 \pm 15,6$	$509,9 \pm 23,9^{(1)}$	$556,7 \pm 27,0^{(1)}$
Форм-фактор, отн. ед.	$0,82 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$	$0,85 \pm 0,01$
Диаметр пор, $\times 10^{-3}$ мкм	$208,9 \pm 11,2$	$102,2 \pm 5,1$	$132,1 \pm 7,8^{(1,2)}$
Глубина пор, $\times 10^{-3}$ мкм	$110,1 \pm 8,1$	$31,3 \pm 1,8$	$57,7 \pm 3,6^{(1,2)}$
Удельная площадь поверхности пор, мкм ²	$29,9 \pm 0,7$	$49,3 \pm 1,4^{(1)}$	$65,2 \pm 1,7^{(1,2)}$
Шероховатость, $\times 10^{-3}$ мкм	$11,8 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,5^{(1)}$	$11,4 \pm 0,5$
³ Адгезионные силы, нН	$46,4 \pm 1,1$	$40,8 \pm 1,8^{(1)}$	$40,3 \pm 1,1^{(1)}$

Примечание:

¹ — различия значимы при $p < 0,05$ относительно контрольной группы;

² — различия значимы при $p < 0,05$ относительно 2-й группы;

³ — на поверхности кристаллов глицерина.

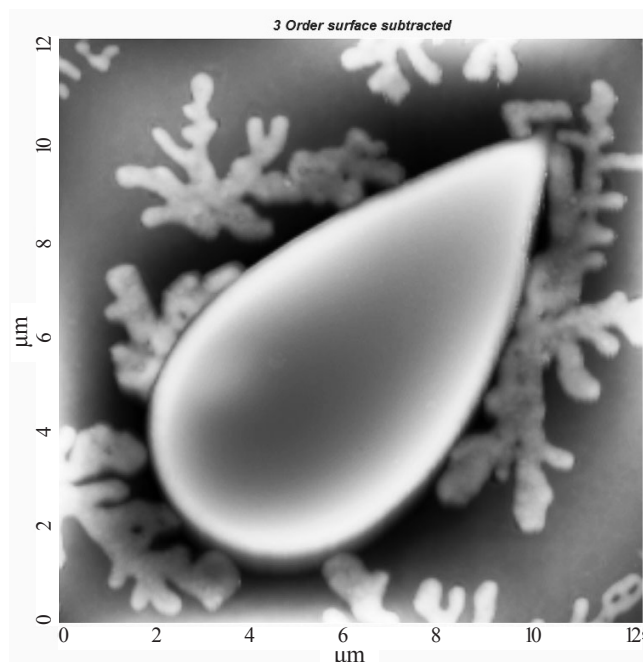


Рис. 2. АСМ-скан эритроцита из эритроцитсодержащего компонента, приотвешенного из замороженных с глицерином при -80°C эритроцитов

эритроцитах диаметры и глубина пор меньше, а показатели относительного объема и удельной площади поверхностей пор достоверно выше, чем в контроле (табл. 1).

Указанное соотношение параметров свидетельствует о том, что поры становятся мельче, но увеличивается их количество. В итоге мембраны становятся более похожими на сито (большое количество пор). Однако, имеются и различия в структуре пористых образований исследованных субпопуляций криоконсервированных эритроцитов.

Так в эритроцитах с поверхностью свободной от глицерина поры более крупные, чем в эритроцитах, адсорбированных глицерином. Не менее важны форма и рельеф

стенок пор. В эритроцитах со свободной от глицерина поверхность поры аппроксимируются к усеченным конусам с гладким рельефом стенок. Сглаживание рельефа обусловлено общим уменьшением складчатости эритроцитарных стенок (показатель шероховатости ниже, чем в контроле, см. табл. 1). Расправлению мембран могут способствовать упругие силы давления, обусловленные присутствием внутри клеток остатков глицерина. Но этому же способствуют и силы поверхностного натяжения.

В свежееотмытых декриоконсервированных эритроцитах центральная область клетки монотонно поднимается, что означает уменьшение глубины ямок. Это значит, что вследствие замораживания цитоскелет подвергается пластической деформации и спектриновые нити утрачивают способность к обратимому разворачиванию. В выпуклой части поверхности эритроцитов выявляются эрозии в виде полиморфных дефектов диаметром 1–1,5 мкм, дно которых заполнено детритом. Края эрозий рваные, приподняты, вывернуты, что может являться признаком выброса клеточного материала под давлением изнутри.

Таким образом, различия в клеточных субпопуляциях по связыванию клеточной поверхности эритроцитов с глицерином можно обосновать более высокой осмолярностью среды и наличием в ней большего количества глицерина. Глицерин, как высокоосмолярное вещество, нарушает структуру воды, молекулы которой расходуются на образование клатратных решеток, окружающих молекулы углеводорода. Это и есть один из механизмов связывания воды глицерином. Поверхность глицеринизированных эритроцитов гидрофобна, так как показатель адгезивных сил меньше, чем в контроле (см. табл. 1). Как известно, в пористых структурах с гидрофобными стенками скорость гидродинамических потоков значительно выше, чем в наноканалах с гидрофильными стенками [9]. Следовательно, в эритроцитах, прошедших технологический цикл

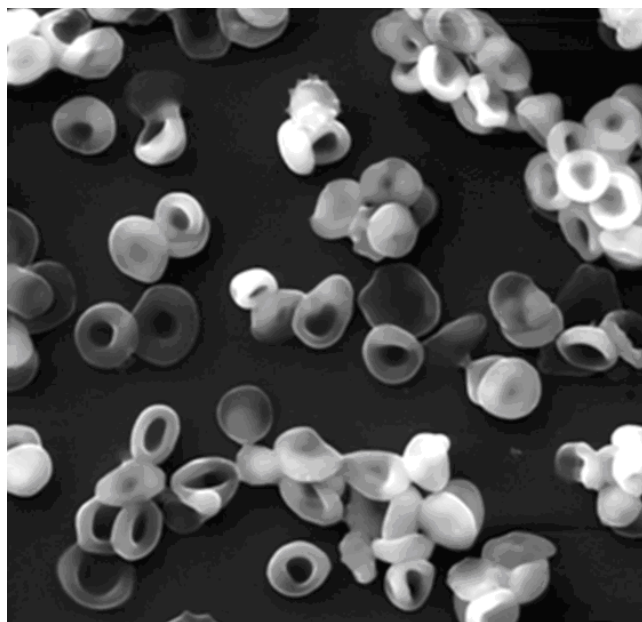


Рис. 3. Электроннограмма эритроцитов эритроцитсодержащего, готового к переливанию компонента крови (увеличение 2000)

криоконсервирования, создаются физические и структурные предпосылки для высокой скорости трансмембранных гидродинамических потоков, причем вода проникает в клетки по более крупным и гладкостенным каналам. Повышенная гидрофобность приводит к уменьшению наклонности к агрегированию эритроцитов (снижение процента сложных агрегатов; табл. 1).

После завершения всех этапов технологического цикла декриоконсервирования эритроциты, ресуспендированные во взвешивающем растворе, соответствуют физиологически активным клеткам (рис. 3).

Таким образом, анализируя полученные результаты и современные представления о взаимодействии мембран с глицерином, с компонентами структуры эритроцитов, состоянии воды в них можно предположить, что механизм деградации и разрушения эритроцитов при криоконсервировании схож с пироптозом [10], в терминальной стадии которого открываются мембранные поры и из гибнущих клеток деградированные компоненты как бы «выбрасываются».

Выводы

1. Эритроциты, которые адсорбируют и достаточно прочно удерживают глицерин на поверхности цитоплазматических мембран, подвергаются «пикнотической» трансформации и разрушаются.

2. Эритроциты, которые в ходе технологического отмывания успели освободиться от глицерина, «открывают» мембранные поры, что увеличивает скорость трансмембранного массообмена и способствует нормализации их физиологических функций в эритроцитсодержащем компоненте.

Список литературы

1. Ващенко В. И., Вильянинов В. Н. История развития и перспективы совершенствования криоконсервирования эрит-

роцитсодержащих компонентов крови // Гематол. и трансфузиол. 2010. Т. 55. №4. С. 31–36.

2. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии/В. Л. Миронов. — М.: Техносфера, 2004. 144 с.

3. Скоркина М. Ю., Федорова М. З., Забиняков Н. А., Сладкова Е. А. Методика оценки морфометрических параметров нативных клеток крови с использованием атомно-силовой микроскопии // Бюлл. exper. биол. и мед. — 2010. Т. 150. №8. С. 238–240.

4. Ebner A., Schillers H., Hinterdorfer P. Normal and pathological erythrocytes studied by atomic force microscopy // *Methods Mol Biol.* 2011. Vol. 736. P. 223–241.

5. Вильянинов В. Н., Ващенко В. И., Куркова М. В. и др. Консервирование эритроцитов человека при умеренно низкой температуре -80°C в полимерных контейнерах ОАО «СИНТЕЗ» // Вестник службы крови России. 2011. №1. С. 17–22.

6. Стародубцева М. Н., Кузнецова Т. Г., Черенкевич С. Н. Механические свойства мембран эритроцитов человека при действии пероксинитрита // Бюлл. exper. биол. и мед. 2007. Т. 143. №2. С. 227–230.

7. ГОСТ ISO 4287:1997 Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры. — М.: Госстандарт России, 1997. 32 с.

8. Генкин А. А. Новая информационная технология анализа медицинских данных (программный комплекс ОМИС)/А. А. Генкин. — СПб.: Политехника, 1999. 191 с.

9. Li T.-D., Gao J., Szoszkiewicz R. et al. Structured and viscous water in subnanometer gaps // *Phys. Rev.* 2007. Vol. 75. P. 115–415.

10. Kepp O., Galluzzi L., Zitvogel L., Kroemer G. Pyroptosis — a cell death modality of its kind? // *Eur. J. Immunol.* 2010. Vol. 40. P. 595–653.

References

1. Vashhenko V. I., Vil'janinov V. N. *Gematol. i transfuziol.* 2010. Vol. 55. No 4. P. 31–36.

2. Mironov V. L. *Osnovy skanirujushhej zondovoj mikroskopii/V. L. Mironov.* — M.: Tehnosfera, 2004. 144 p.

3. Skorkina M. Ju., Fedorova M. Z., Zabinjakov N. A., Sladkova E. A. Metodika ocenki morfometricheskikh parametrov nativnyh kletok krovi s ispol'zovaniem atomno-silovoj mikroskopii. *Bjull. jeksper. biol. i med.* 2010. Vol. 150. No 8. P. 238–240.

4. Ebner A., Schillers N., Hinterdorfer R. Normal and pathological erythrocytes studied bu atomic force microscopy. *Methods Mol Biol.* 2011. Vol. 736. P. 223–241.

5. Vil'janinov V. N., Vashhenko V. I., Kurkova M. V. et al. *Vestnik sluzhby krovi Rossii.* 2011. No 1. P. 17–22.

6. Starodubceva M. N., Kuznecova T. G., Cherenkevich S. N. *Bjull. jeksper. biol. i med.* 2007. Vol. 143. No 2. P. 227–230.

7. GOST ISO 4287:1997 Geometricheskie harakteristiki izdelij (GPS). Struktura poverhnosti. Profil'nyj metod. Terminy, opredelenija i parametry struktury. — M.: Gosstandart Rossii, 1997. 32 c.

8. Genkin A. A. Novaja informacionnaja tehnologija analiza medicinskih dannyh (programmnyj kompleks OMIS)/A. A. Genkin. — SPb.: Politehnika, 1999. 191 c.

9. Li T.-D., Gao J., Szoszkiewicz R. et al. Structured and viscous water in subnanometer gaps. *Phys. Rev.* 2007. Vol. 75. P. 115–415.

10. Kepp O., Galluzzi L., Zitvogel L., Kroemer G. Pyroptosis — a cell death modality of its kind? *Eur. J. Immunol.* 2010. Vol. 40. P. 595–653.

УДК 536.7

Второй вириальный коэффициент хладагента R41

Д-р техн. наук А. В. КЛЕЦКИЙ¹, канд. техн. наук В. В. МИТРОПОВ²

¹alexander.kletsky@gmail.com, ²v_mit@mail.ru

Университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Точная информация о втором вириальном коэффициенте особенно необходима для технически важных газов и жидкостей, к которым относится фторметан. Авторами статьи проанализирована информация о втором вириальном коэффициенте фторметана, которая была получена обработкой результатов экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств этого хладагента. При аппроксимации отобранных значений второго вириального коэффициента, варьировалась структура уравнения температурной зависимости этого коэффициента. В итоге получена простая формула, которая при температуре от 0 до 190 °С (что соответствует интервалу опытных температур) воспроизводит экспериментально обоснованные значения второго вириального коэффициента фторметана с отклонениями, как правило, меньшими чем 1,5%.

Ключевые слова: второй вириальный коэффициент, хладагент R41, фторметан.

The second virial coefficient for refrigerant R41

D. Sc. A. V. KLETSKY¹, Ph. D. V. V. MITROPOV²

¹alexander.kletsky@gmail.com, ²v_mit@mail.ru

University ITMO

Institute of Refrigeration and Biotechnologies

191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

The accurate data on the second virial coefficient for refrigerant R41 are necessary for technologically important gases and liquid e. g. fluoromethane. Data were obtained from results of experimental and theoretical thermodynamic investigations of the refrigerant in question. While making an approximation of the second virial coefficient values the thermal dependence equation of the coefficient was changing. The simple equation for second virial coefficient is presented as function of temperature. In the experimental temperature range from 0 °C to 190 °C the deviations between the values of the second virial coefficient derived from experimental data and calculated using this equation are generally less than 1,5%.

Keywords: second virial coefficient, refrigerant R41, fluoromethane.

Второй вириальный коэффициент определяет темп изменения многих термодинамических (термических, calorических, акустических) свойств на начальной стадии перехода от идеального газа к реальному, при увеличении плотности вещества [1]. Точная информация о втором вириальном коэффициенте является особенно нужной для технически важных газов и жидкостей, к которым относится фторметан.

Фторметан (CH₃F) или хладагент R41 имеет низкую температуру кипения (–78,31 °С) при нормальном атмосферном давлении. Основные термодинамические характеристики фторметана приводятся в табл. 1.

Первые экспериментальные исследования термодинамических свойств хладагента R41, из которых были определены значения второго вириального коэффициента, были проведены в середине прошлого века [2, 3]. Необходимость уточнения этой важной термодинамической характеристики фторметана побуждает продолжение таких исследований вплоть до настоящего времени.

Мичельс с соавторами [3] по результатам собственных измерений P, V, T — зависимости хладагента R41 рассчитали значения второго вириального коэффициента для диапазона температур от 0 до 150 °С. Эта информация была пересчитана нами в современную систему единиц и приведена в табл. 2.

Демириз с соавторами [4] из опытных данных Боминара с коллегами [5] на квазиизохорах фторметана и двух серий собственных измерений на изотерме 60 °С получили 9 значений второго вириального коэффициента в диапазоне температур от 298 К до 339 К (табл. 2).

Бигнелл и Данлоп [6] в 1993 г. опубликовали значения второго вириального коэффициента, выделенные из результатов собственных измерений, для метана и его фторпроизводных при температурах 290 К, 300 К и 310 К. Для фторметана эта информация представлена в табл. 2.

Ламп, Шрамм и Саад опубликовали в 2002 г. [7] экспериментально обоснованные значения второго

Таблица 1

Основные характеристики хладагента R41

Параметры	Значения
Молекулярная масса, кг/кмоль	34,033
Удельная газовая постоянная, Дж/(кг·К)	244,306
Критическая температура, К	317,28
Критическое давление, МПа	5,897
Критическая плотность, кг/м ³	316,5
Температура замерзания, К	90,69
Дипольный момент, Кл·м	6,174·10 ⁻³⁰

Сравнение экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту фторметана с расчетными значениями

Литературный источник	T, К	V _{эксп} , см ³ /моль	V _{расч} , см ³ /моль	
			по уравнению (1)	по уравнению (2)
Мичельс [3]	273,15	-259,992	-254,46	-256,61
	297,743	-209,465	-206,79	-206,89
	322,729	-171,217	-170,91	-169,54
	347,881	-142,711	-143,26	-141,06
	372,743	-120,970	-121,71	-119,20
	397,618	-102,864	-104,27	-101,85
	422,685	-87,304	-89,80	-87,74
Демириз [4]	339,23	-148,7	-152,01	-150,02
	333,15	-153,8	-158,61	-156,81
	333,15	-153,8	-158,61	-156,81
	330,57	-159,9	-161,53	-159,83
	320,58	-172,6	-173,62	-172,35
	317,428	-177,0	-177,71	-176,59
	313,525	-182,4	-182,98	-182,06
	303,25	-198,6	-197,98	-197,69
Бигнелл [6]	298,38	-206,7	-205,75	-205,79
	290	-220,2	-220,22	-220,90
	300	-201,9	-203,11	-203,04
Ламп [7]	310	-180,7	-187,93	-187,21
	296,15	-212,1	-209,45	-209,66
	353,15	-138,0	-138,28	-135,97
Д'Аморе [8]	463,15	-69,8	-71,20	-70,08
	303,15	-196,1	-198,14	-197,85
	303,15	-197,5	-198,14	-197,85
	313,15	-182,2	-183,49	-182,60
	323,15	-169,0	-170,39	-169,00
	323,15	-169,5	-170,39	-169,00
	333,15	-158,0	-158,61	-156,81
	333,15	-157,1	-158,61	-156,81
	343,15	-146,0	-147,95	-145,86
343,15	-144,7	-147,95	-145,86	

вириального коэффициента хладагента R41, относящиеся к диапазону температур 23÷190 °С (табл. 2).

Д'Аморе с соавторами [8] в 2003 г. опубликовал 9 значений второго вириального коэффициента фторметана в интервале температур от 30 до 70 °С. Они были получены обработкой собственных опытных данных, выполненным методом Барнетта. В табл. 2 представлены эти результаты.

Детальный анализ и обобщение термодинамических свойств хладагента R41 приведены в работе Лемонна и Спана [9], в которой получено уравнение состояния этого вещества в форме зависимости свободной энергии от температуры и плотности. Из этого уравнения следует такая формула для второго вириального коэффициента B , см³/моль:

$$B = v_{кр} (1,6264\tau^{0,52} - 2,8337\tau^{1,12} + 0,0010932\tau^4 - 0,22189\tau^{3,4} - 0,056405\tau^{0,1} - 0,17005\tau^{4,8}), \quad (1)$$

где $\tau = T_{кр}/T$, здесь T , К; $T_{кр} = 317,28$ К,

$$v_{кр} = 107,524 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Аппроксимацией экспериментально обоснованных данных по второму вириальному коэффициенту фторметана, представленных в табл. 2, в настоящей работе получено простое уравнение

$$B = 29,964 - \frac{29300}{T} - \frac{3,6542 \cdot 10^9}{T^3}. \quad (2)$$

Значения второго вириального коэффициента, вычисленные по уравнениям (1) и (2) при опытных температурах приводятся в табл. 2. Относительные расхождения между значениями второго вириального коэффициента фторметана, полученными из литературных источников и вычисленными по уравнению (2) представлены на рисунке. Рассмотрение табл. 2 и этого рисунка позволяет сделать следующие выводы. Значение второго вириального коэффициента по данным работы [6] при 310 К заметно отличается от результатов других измерений и расчетов по уравнениям (1) и (2). Уравнение (2) с меньшими отклонениями, чем уравнение (1) воспроизводит опытные данные, особенно при температурах от 398 К до 463 К. Относительное расхождение между расчетными данными по уравнению (2) только в 3 точках из 31 превышает 1,5%. Уравнение (2) можно использовать при разработке уравнения состояния фторметана и при обобщении данных по вторым вириальным коэффициентам метана и его фторпроизводных.

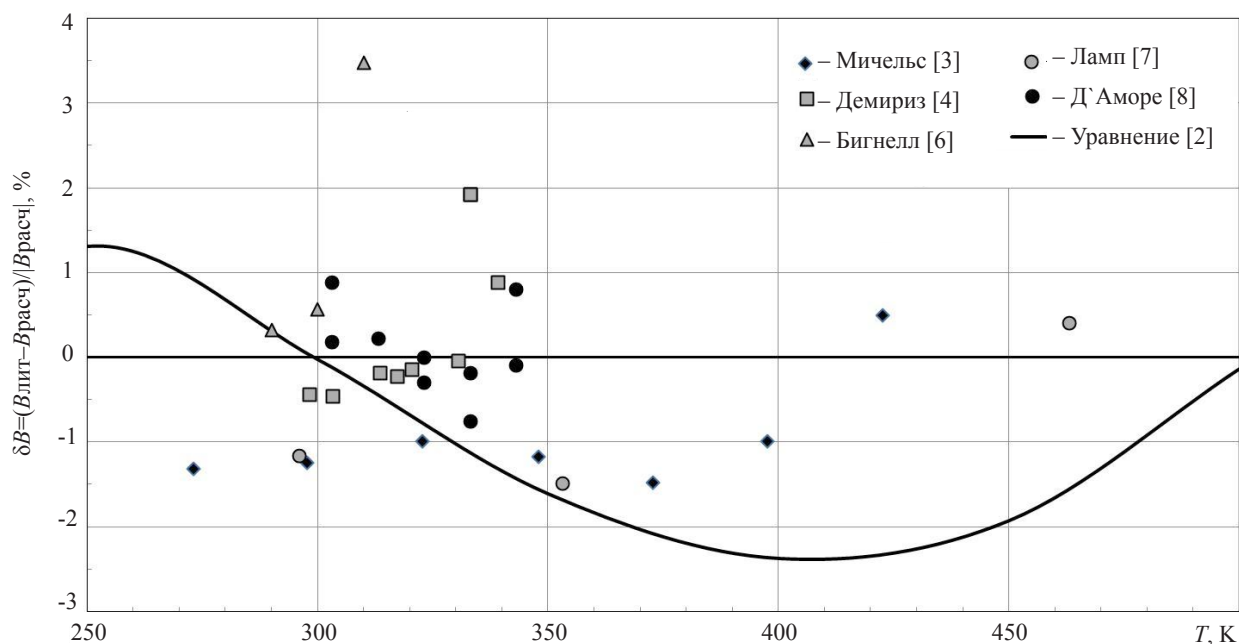


Рис. 1. Относительные расхождения между значениями второго вириального коэффициента фторметана по литературным источникам и расчетными данными по уравнению (2)

Список литературы (References)

1. Клецкий А. В. Второй вириальный коэффициент хладагентов // Вестник Международной академии холода. 2003. №2.
2. Hamann S. D., Pearse S. F. The second virial coefficient of some organic molecules. University of Sydney, Australia, 1951, p 101–106
3. Michels A., Visser A., Lunbeck R. J., Wolkers G. J. Isotherms and thermodynamic functions of methyl fluoride. // Physica, 1952, vol. 18, p. 114
4. Demiriz A. M., Kohlen R., Koopmann C., Moeller D., Sauerermann P., Iglesias-Silva, Kohler F. The virial coefficients and the equation of state behavior of the polar components. // Fluid Phase Equilibria, 1993, vol. 85, p. 313
5. Bominaar S. A. R. C., Biswas S. N., Trappeniers N. J., Seldam C. A. (p, V_m , T) properties of methyl fluoride in the (gas+liquid) critical region. // J. Chem. Thermodyn, 1987, vol. 19, p. 959
6. Bignell C. M., Dunlop P. J. Second virial coefficients for fluoromethanes and their binary mixtures with helium and argon. // J. Chem. Eng. Data, 1993, Vol. 38, p. 139
7. Lamp J. A., Schramm B. F., Saad S. M., Ek-Guubeily S. A. Second virial coefficients of fluorinated methanes and their binary mixtures. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, Vol. 4, p. 4444
8. D'Amore A., Nicola G. D., Polonara F., Stryjek R. Virial coefficients from burnett measurements for the carbon dioxide+fluoromethane system. // J. Chem. Eng. Data, 2003, Vol. 48, p. 440
9. Lemmon E. W., Span R. Short fundamental equation of state for 20 industrial fluids. // J. Chem. Eng. Data, 2006, Vol. 51, p. 785

23-я Международная выставка
продуктов питания и напитков

WorldFood Moscow

Москва, ЦВК «Экспоцентр»



15 – 18 сентября 2014

Организатор выставки:

ITE Москва



+7 (495) 935-73-50, +7 (495) 788-55-85
 worldfood@ite-expo.ru
 www.ite-expo.ru