
РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор

С.В.ВОЛКОВ

Заместители главного редактора

А. Г. БЕЛОУС

В. И. КАЛЬЧЕНКО

Ответственный секретарь

Л. Н. КУЛАГИНА

С. А. АНДРОНАТИ

В. П. АНТОНОВИЧ

В. Н. БЕЛЯКОВ

А. И. ВОВК

В. В. ГОНЧАРУК

Н. Т. КАРТЕЛЬ

В. П. КУХАРЬ

Е. В. ЛЕБЕДЕВ

В. М. ОГЕНКО

А. А. ОМЕЛЬЧУК

Э. В. ПАНОВ

В. И. ПЕХНЬО

А. Ф. ПОПОВ

Н. С. СЛОБОДЯНИК

Ю. И. ТАРАСЕВИЧ

И. О. ФРИЦКИЙ

В. В. ШЕВЧЕНКО

Ю. Г. ШЕРМОЛОВИЧ

Адрес редакции:

Украина, 03680 Киев, просп. академика Палладина, 32-34

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

Т е л е ф о н : (044) 424 03 22; ф а к с : (044) 424 30 70; e-mail: journal@ionc.kiev.ua

Свидетельство о государственной регистрации — серия КВ № 1896, выдано 26.03.96

Оригинал-макет для прямого репродуцирования подготовлен в редакции

Научные редакторы: А.Г. БЕЛОУС, А.И. ВОВК, А.А. ОМЕЛЬЧУК

Редактор П.А. ЕРЕМЕНКО

Сдано в печать 30.08.2016. Формат 84×108/16. Усл. печ. л. 13.44. Уч.-изд. л. 15.26. Тираж 93 экз. Заказ 4661.

Типография ИД “Академперіодика” НАН України. 01004, Київ-4, ул. Терещенковская, 4.

Свидетельство субъекта издательской деятельности серии ДК № 544 от 27.07.2001.

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 6

Том 82
июнь
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна хімія

- СТРУТИНСЬКА Н.Ю., БОНДАРЕНКО М.О., КУЗЬМІН Р.М., ЗАТОВСЬКИЙ І.В., СЛОБОДЯНИК М.С. Синтез та дослідження провідності фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^1_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^1 — Li, K; $x = 0, 1.0$) зі структурою NASICON * 81
- МАЛЬЦЕВА Т.В., ПАЛЬЧИК О.В. Вплив розміру пор іонообмінних адсорбентів на основі складних оксидних сполук $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}$, $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}-\text{Mo(VI)}$ на рухливість адсорбованих іонів Cs 87
- КОРЖ С.О., КЛИМЕНКО Н.А., СМОЛІН С.К., КЕМАЛОВА Р.Е. Моделювання рівноважної адсорбції фармацевтичних речовин на різнопористому активному вугіллі 94
- СИЧ Н.В., ТРОФИМЕНКО С.І., ПУЗІЙ О.М., ЦИБА М.М., ВІКАРЧУК В.М. Одержання і фізико-хімічні властивості активованого вугілля з лігноцелюлозної сировини 103
- ОМЕЛЬЯНЧИК Л.О., СИНЯЄВА Н.П., ЛУГАНСЬКА О.В., ПРЯХІНА В.М., КУРЧЕНКО Л.Г. Визначення легуючих елементів у сталях та сплавах атомно-абсорбційним методом 108

Органічна хімія

- ОЛЕКСІЄНКО Я.С., ПЕТКО К.І. Пергалоалкілювання N-алкіл-*n*-толуолсульфамідів 1,2-дибромотетрафтороетаном (фреоном-114Б2) 114
- ВОДЗІНСЬКИЙ С.В., КЛАДЬКО Л.Г., МАЗЕПА О.В., ГАЛКІН Б.М., ПШКОВ Ю.В. Синтез дихінолінілпорфіринів як потенційних антибактеріальних агентів 118
- ДОЛЕНКО С.О., КРАВЧЕНКО Г.М., ПШИНКО Г.М. Зв'язування летких фенолів водорозчинними гумусовими кислотами 123

Содержание

Неорганическая химия

- СТРУТИНСКАЯ Н.Ю., БОНДАРЕНКО М.А., КУЗЬМИН Р.Н., ЗАТОВСКИЙ И.В., СЛОБОДЯНИК Н.С. Синтез и исследование проводимости фосфатов $\text{Na}_{5-x}\text{M}^1_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^1 — Li, K, $x=0, 1.0$) со структурой NASICON 81
- МАЛЬЦЕВА Т.В., ПАЛЬЧИК А.В. Влияние размера пор неорганических ионообменных адсорбентов на основе сложных оксидных соединений $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}$, $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}-\text{Mo(VI)}$ на подвижность адсорбированных ионов Cs 87
- КОРЖ Е.А., КЛИМЕНКО Н.А., СМОЛИН С.К., КЕМАЛОВА Р.Э. Моделирование равновесной адсорбции фармацевтических веществ на разнопористых активных углях 94
- СЫЧ Н.В., ТРОФИМЕНКО С.И., ПУЗЫЙ А.М., ЦЫБА М.М., ВИКАРЧУК В.М. Получение и физико-химические свойства активированных углей из лигноцеллюлозного сырья 103

ОМЕЛЬЯНЧИК Л.О., СИНЯЕВА Н.П., ЛУГАНСКАЯ О.В., ПРЯХИНА В.М., КУРЧЕНКО Л.Г. Определение легирующих элементов в сталях и сплавах атомно-абсорбционным методом	108
Органическая химия	
АЛЕКСЕЕНКО Я.С., ПЕТКО К.И. Пергалоалкилирование N-алкил- <i>p</i> -толуолсульфамидов 1,2-ди- бромтетрафторэтаном (фреон-114B2)	114
ВОДЗИНСКИЙ С.В., КЛАДЬКО Л.Г., МАЗЕПА А.В., ГАЛКИН Б.Н., ИШКОВ Ю.В. Синтез дикино- линилпорфиринов как потенциальных антибактериальных агентов	118
ДОЛЕНКО С.А., КРАВЧЕНКО А.М., ПШИНКО Г.Н. Связывание летучих фенолов водораствори- мыми гумусовыми кислотами	123

Contents

Inorganic Chemistry

STRUTYNSKA N.Yu., BONDARENKO M.O., KUZMIN R.M., ZATOVSKY I.V., SLOBODYANIK M.S. Synthesis and investigation of the conductivity properties of NASICON-related $\text{Na}_{5-x}\text{M}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^+ - \text{Li}, \text{K}; x=0, 1.0$)	81
MALTSEVA T.V., PALCHIK O.V. Influence of the pore size of the inorganic ion exchange adsorbents on the basis of complex oxide compounds $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}$, $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}-\text{Mo(VI)}$ on the mobility of Cs^+ ions adsorbed	87
KORZH E.A., KLYMENKO N.A., SMOLIN S.K., KEMALOVA R.E. Modeling of equilibrium ad- sorption of pharmaceutical substances on activated carbons with different porous structure	94
SYCH N.V., TROFYMENKO S.I., PUZIY A.M., TSYBA N.N., VIKARCHUK V.M. Preparation and physico-chemical properties of activated carbon from lignocellulosic precursors	103
OMEL'YANCHIK L.O., SINYAEVA N.P., LUGANSKA O.V., PRYAKHINA V.M., KURCHENKO L.G. Determination of alloying elements in the steel and alloy by atomic absorption method	108

Organic Chemistry

ALEKSEENKO Ya.S., PETKO K.I. Perhaloalkylation of N-alkyl- <i>p</i> -toluolesulfamides with 1,2-dibro- motetrafluorethane (freon-114B2)	114
VODZINSKII S.V., KLADKO L.G., MAZEPA O.V., GALKIN B.M., ISHKOV Yu.V. Synthesis of diqui- nolinyldialkylporphyrins as potential antimicrobial agents	118
DOLENKO S.A., KRAVCHENKO A.M., PSHINKO G.N. Binding of volatile phenols by water-so- luble humic acids	123

УДК 546.185

Н.Ю.Струтинська*, М.О.Бондаренко, Р.М.Кузьмін, І.В.Затовський, М.С.Слободяник

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОВІДНОСТІ ФОСФАТІВ $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0, 1.0$) ЗІ СТРУКТУРОЮ NASICONКиївський національний університет ім. Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ, 01601, Україна* e-mail: Strutynska_N@bigmir.net

Проведено синтез фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K; } x = 0$ та 1.0) зі структурою NASICON та досліджено їх електропровідні властивості методом імпедансної спектроскопії. Проаналізовано вплив часткового заміщення атомів натрію атомами літію чи калію в матриці фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ на провідні властивості сполук. Синтезовані фосфати охарактеризовано методами порошкової рентгенографії та ІЧ-спектроскопії.

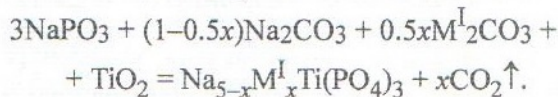
Ключові слова: розплавний метод синтезу, NASICON, імпедансна спектроскопія, складні фосфати, електропровідні властивості.

ВСТУП. Складним фосфатам $\text{Na}_x\text{M}^{\text{n}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{n}} -$ чотири-, три-, двовалентні метали та їх комбінації) типу NASICON (Na Super Ionic Conductor — натрієвий суперіонний провідник) притаманна висока електропровідність, що робить їх перспективними для застосування в якості твердих електролітів [1–3]. Для титанвмісних фосфатів одержано фази NASICON складів $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [4] та $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ [5–7], що належать до ромбодричної сингонії та мають різну симетрію каркасів (пр.гр. $R-3c$ та $R3_2$ відповідно). Значну кількість наукових досліджень направлено на пошук шляхів підвищення електропровідних властивостей сполук даного класу. Серед них найважливішими є оптимізація умов отримання зразків у певній формі (полікристали, скло чи склокераміка), а також проведення гетеровалентного заміщення атомів титану у вихідній матриці $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ іншими атомами, у тому числі і тривалентних металів. У результаті синтезовано значну кількість твердих розчинів $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ для широкого ряду тривалентних металів ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Cr, Fe, Sc, In, Yb, Y}$) та досліджено вплив заміщення на їх провідні властивості [8–13]. При повному заміщенні M^{IV} на M^{III} формуються сполуки типу $\text{M}^{\text{I}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{III}} - \text{Al, Cr, Fe, Sc}$),

що також мають подібний принцип побудови каркасів та характеризуються високим значенням іонної провідності [14–16]. Слід відмітити, що дослідження впливу заміщення атомів натрію в фазах NASICON досліджено лише епізодично та тільки на прикладі сполук, що кристалізуються в просторовій групі $R-3c$.

У даній роботі представлено результати дослідження можливості часткового заміщення атомів натрію у вихідній матриці $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ структурного типу NASICON атомами літію чи калію, а також вплив природи лужного металу на провідні властивості одержаних фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K, } x = 0$ та 1.0) (ромбодрична сингонія, пр.гр. $R3_2$). Синтезовані фосфати охарактеризовано з використанням методів порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, а провідні властивості досліджено з допомогою імпедансної спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Синтез фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{I}} - \text{Li, K, } x = 0, 1.0$) здійснено шляхом відпалу стехіометричних стекел, одержаних розплавним методом. Взаємодія відбувалася у відповідності до схеми:



© Н.Ю.Струтинська, М.О.Бондаренко, Р.М.Кузьмін, І.В.Затовський, М.С.Слободяник, 2016

У роботі використано наступні реагенти: NaPO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , TiO_2 . Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали в агатовій ступці та розплавляли у платинових тиглях при 1273 К. Розплави витримували в ізотермічних умовах протягом 3–5 год для повного розчинення оксиду титану. Одержані плавні заморожували шляхом швидкого їх виливання на мідний лист. Після повного охолодження до кімнатної температури гомогенні стекла відпалювали при 923 К для одержання склокерамічних зразків, які досліджували методами порошкової рентгенографії й ІЧ-спектроскопії та в подальшому використовували для вивчення їх електропровідних властивостей методом імпедансної спектроскопії.

Фазовий склад отриманих зразків встановлювали за допомогою методу порошкової рентгенографії, а тип фосфатного аніону в їх складі — з використанням ІЧ-спектроскопії. Дифрактограми записано на порошковому дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5.0\text{--}90.0^\circ$), інфрачервоні спектри — на приладі PerkinElmer Spectrum BX для зразків, запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Вимірювання електрофізичних властивостей проводили методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот ν від 30 до 10^7 Гц та температур 450–850 К. Застосовувався модифікований метод безпосереднього осцилографування кривих синусоїдальної напруги (oscilloscopic methods for direct measurement [17]), згідно з яким визначалися величини модуля імпеданса $|Z|$ та фазового зсуву ϕ . За цими даними розраховували значення дійсних та уявних компонент імпедансу $Z'(\nu)$ та $Z''(\nu)$. Величини питомої електропровідності на постійному струмі σ_{dc} визначали шляхом аналізу імпедансних спектрів — кривих Найквіста. Значення енергії активації електропровідності обчислювали за нахилом кривої залежності $\lg \sigma$ від $1/T$.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. За даними порошкової рентгенографії для отриманих стехіометричних стекел складу $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^I — Li, K, $x = 0, 1.0$) підтверджено їх аморфний стан, що проявлялося у вигляді ши-

рокого гало у діапазоні $2\theta = 20\text{--}40^\circ$. У випадку відпалених при 923 К зразків отримано кристалічні зразки, набір рефлексів на їх рентгенограмах є подібним і вказує на формування монофазних фосфатів типу NASICON (пр.гр. $R3_2$). Для прикладу рентгенограму для фосфату $\text{LiNa}_4\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ наведено на рис. 1, а.

Набір коливальних мод, по положенню та відносній інтенсивності, в ІЧ-спектрах синтезованих сполук є подібним та свідчить про присутність у їх складі ортофосфатного типу аніону. ІЧ-спектр для фосфату $\text{LiNa}_4\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ наведено на рис. 1, б. Смуги в області частот $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним та асиметричним (ν_s та ν_{as}) коливанням тетраедра PO_4 , а смуги в діапазоні $520\text{--}650\text{ см}^{-1}$ нале-

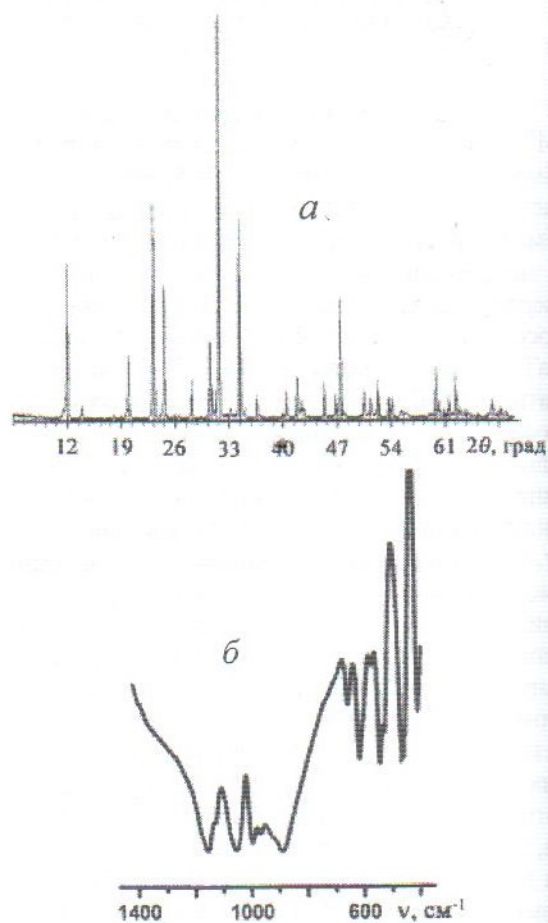


Рис. 1. Порошкова рентгенограма (а) та ІЧ-спектр (б) для фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$.

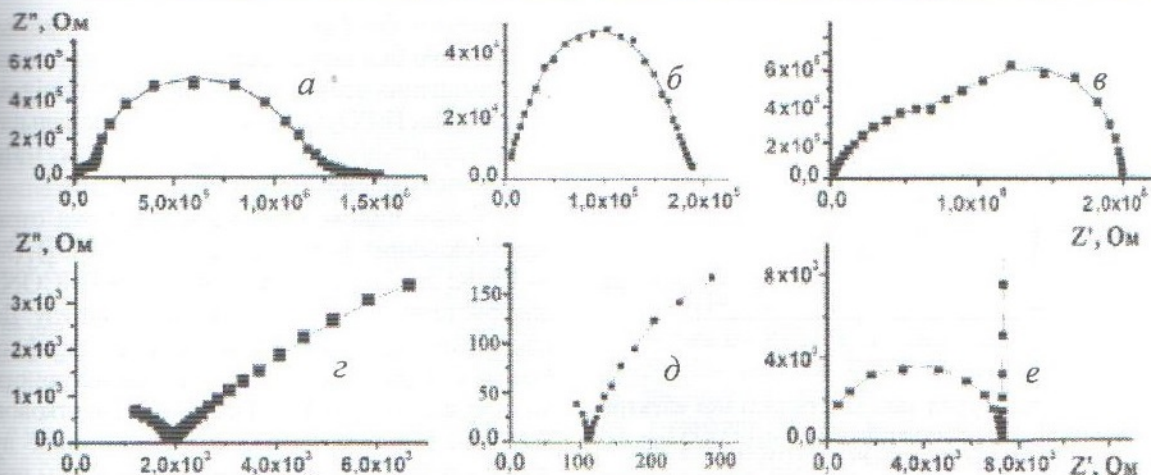


Рис. 2. Годографи імпедансу (криві Найквіста) для фосфатів: $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (а, з), $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ (б, д) та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ (в, е) при температурах 450 К (а-в) і 850 К (з-е). $\blacksquare$ — експериментальні точки; "—" — підгонка експериментальних даних за вибраною еквівалентною схемою.

жать відповідним деформаційним коливанням.

Результати дослідження особливостей будови фосфату $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ наведено у роботі [7]. Тривимірний кристалічний каркас подвійного фосфату побудований з двох типів блоків $[\text{Na}_2(\text{PO}_4)_3]$ та $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$, а решта атомів натрію заселяють додатково три типи кристалографічних позицій — Na1, Na2, Na3. Атоми в позиції Na1 оточені шістьма атомами кисню з довжинами зв'язків Na—O двох типів — 2.35 та 2.57 Å. Координаційне оточення атомів Na2 та Na3 формують по вісім атомів кисню з довжинами зв'язків Na—O у межах значень 2.43—2.98 та 2.50—2.85 Å [7]. Очевидно, при формуванні фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^{I} —Li, K) менші за розмірами атоми літію будуть частково заміщувати атоми натрію в позиції Na1, а більші атоми калію, для яких можливим є формування зв'язків з більш віддаленими атомами кисню, заселятимуть позицію Na2.

Криві Найквіста (залежності уявної компоненти імпедансу $Z''(\nu)$ від його дійсної компоненти $Z'(\nu)$) для досліджуваних фосфатів, виміряних при температурах 450 та 850 К, зображені на рис. 2. Усі криві добре моделюються еквівалентною схемою з двох (зрідка трьох) послідовних ланцюжків із паралельно підключених звичайного опору r та елементу CPE (constant-phase element), шляхом підгонки па-

раметрів елементу CPE та величини r .

При зростанні температури відбувається значна трансформація форми кривих, яка є характерною для матеріалів типу NASICON [18–20]. Розбіжність у формі кривих для різних фосфатів, очевидно, обумовлена процесом формування склокерамічних зразків, який залежить від фізико-хімічних властивостей кожного конкретного матеріалу.

Для визначення величин питомої електропровідності був обраний ланцюжок r —CPE, який відповідав високочастотній гілці частотної залежності експериментально визначених компонент імпедансу. Його постійний електричний опір r_{own} характеризує саме внутрішні, притаманні матеріалу, властивості безвідносно до процесів на електродах та мікрокристалічної структури зразків.

На основі визначених за підгонкою параметрів величин активних опорів r_{own} та геометричного параметру зразка — L/S (L — товщина зразка, S — його площа) у плоско-паралельній геометрії були розраховані значення питомої електропровідності досліджуваних матеріалів у діапазоні температур 450–850 К. Одержані результати представлені на рис. 3 і в таблиці. Аналіз результатів показав, що при температурі 450 К електропровідність $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ перевищує в 20 чи 15 разів відповідні характе-

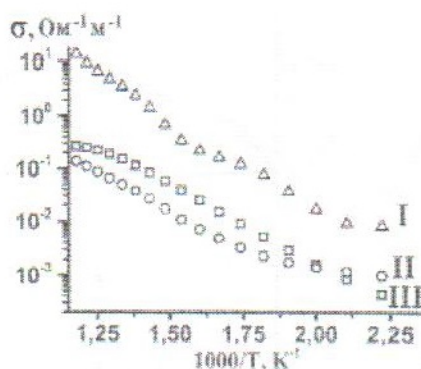


Рис. 3. Температурна залежність питомої електропровідності σ_{dc} для фосфатів: $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ (I), $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (II) та $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ (III).

Значення питомої електропровідності (σ_{dc}) та енергії активації електропровідності (E_a) при температурах 450 та 850 К

Фосфат	σ_{dc} , $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$		E_a , eV	
	450 К	850 К	450 К	850 К
$\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$	$4.08\cdot 10^{-4}$	0.167	0.48	—
$\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$	$5.33\cdot 10^{-4}$	0.136	0.196	0.18
$\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$	$8.96\cdot 10^{-3}$	12.91	0.35	0.23

ристики для $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$. Збільшення температури до 850 К приводить до підвищення електропровідності фосфату $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ практично на порядок за рахунок заміни атомів натрію меншими за розмірами, а відповідно, і більш рухливими атомами літію.

За графіками (рис. 3) розраховано значення енергій активації питомої електропровідності, які наведено у таблиці. Оскільки нахил температурних залежностей для фосфатів $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ змінюється з температурою, розрахунок E_a проведено для двох областей — низьких та високих температур. У фосфаті $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ енергія активації постійна майже в усьому температурному діапазоні за винятком температур, вищих за 800 К, де крива залежності виходить на полицю, тому в даному випадку приводимо одне значення E_a . Аналіз одержаних результатів показав, що найнижче значення енергії активації є характерним для натрій-ка-

ліймісного фосфату, що, ймовірно, зумовлено впливом більшої деформації ґратки в результаті заміщення атомів натрію калієм у вихідній матриці $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. Це може бути в подальшому використано для одержання нових матеріалів з покращеними характеристиками.

Таким чином, оптимізовано умови отримання складних фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^I — Li, K; $x = 0, 1.0$) зі структурою NASICON з використанням методу розплавного синтезу. Дослідження провідності синтезованих фосфатів показало можливість впливу на характеристики фосфатів типу NASICON шляхом часткового заміщення атомів натрію атомами інших лужних металів. При цьому заміщення літієм приводить до зростання електропровідності на порядок, а введення більших за розмірами атомів калію дозволяє понизити енергію активації.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^I — Li, K, $x = 0, 1.0$) СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Н.Ю.Струтинская*, М.А.Бондаренко, Р.Н.Кузьмин, И.В.Затовский, Н.С.Слободяник

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

* e-mail: Strutyńska_N@bigmir.net

Синтезированы фосфаты $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^I — Li, K, $x = 0, 1.0$) со структурой NASICON и исследованы их электропроводящие свойства методом импедансной спектроскопии. Проанализировано влияние частичного замещения атомов натрия атомами лития или калия в матрице $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ на электропроводящие свойства соединений. Синтезированные фосфаты исследованы методами порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии.

К л ю ч е в ы е с л о в а: расплавный метод синтеза, NASICON, импедансная спектроскопия, сложные фосфаты, электропроводящие свойства.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE CONDUCTIVITY PROPERTIES OF NASICON-RELATED $\text{Na}_{5-x}\text{M}^I_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M^I — Li, K; $x = 0, 1$)

N.Yu.Strutyńska*, M.O.Bondarenko, R.M.Kuzmin, I.V.Zatovskiy, M.S.Slobodyanik

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., 01601, Kyiv, Ukraine
* e-mail: Strutynska_N@bigmir.net

The NASICON-related complex phosphates $\text{Na}_{5-x}\text{M}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Li, K, x} = 0 \text{ and } 1.0$) were synthesized and their conductivity properties were investigated using the impedance spectroscopy method. The influence of partial substitution of sodium atom by atoms Li or K in the initial matrix $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ on the conductivity properties of compounds was analyzed. The obtained phosphates were investigated using powder XRD and FTIR-spectroscopy methods.

Key words: melt synthesis method, NASICON, impedance spectroscopy, complex phosphates, conductivity properties.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hong H.Y-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ // *Mater. Res. Bull.* -1976. -11. -P. 173-182.
2. Goddenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures // *Ibid.* -1976. -11. -P. 203-220.
3. Jian Z., Zhao L., Pan H. et al. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries // *Electrochem. Commun.* -2012. -14. -P. 86-89.
4. Иванов Ю.И., Белоконова Е.Л., Егоров-Тисменко Ю.К. и др. Кристаллическая структура $\text{Na}_5\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ // Докл. Акад. Наук СССР. -1980. -252, № 5. -С. 1122-1126.
5. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Бялковский Г.Д. Синтез двойного фосфата $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 7. -С. 770-771.
6. Слободяник Н.С., Бялковский Г.Д. Химические процессы в расплавленной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ // Там же. -1986. -52, № 4. -С. 346-349.
7. Krimi S., Mansouri I., Jazouli A.El. et al. The Structure of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ // *J. Solid State Chem.* -1993. -105. -P. 561-566.
8. Mouahid F.E., Bettach M., Zahir M. et al. Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.9$) NASICON series // *J. Mater. chem.* -2000. -№ 10. -P. 2748-2753.
9. Mouahid F.E., Zahir M., Maldonado-Manso P. et al. $\text{Na}-\text{Li}$ exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study // *Mater. chem.* -2001. -№ 11. -P. 3258-3263.
10. Асабина Е.А., Петьков В.И., Куражовская В.С. Синтез и изучение фазообразования в системах $\text{A}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li, Na}$) // Журн. неорг. химии. -2005. -50, № 4. -С. 558-564.

11. Стефанович С.Ю., Калинин В.Б. Ионная проводимость сегнетоэлектрика $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ // Физика тв. тела. -1981. -23, №11. -С. 3509-3514.
12. Qui T. D., Capponi J.J., Candrand M. Relation between and ionic conductivity for $\text{Na}_{3(1+x)}\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ // *Solid State Ionics.* -1981. -5. -P. 305-306.
13. Delbecq C.J., Marshall S.A., Susman S. Evidence for a structural phase change in the fast-ion conductor $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ // *Ibid.* -1980. -1. -P. 145-149.
14. Boehm L., Delbecq C. J., Hutchinson E. et al. Fast ion conductor and phase transitions in various preparations of $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ // *Ibid.* -1981. -5. -P. 311-314.
15. Sorokin N.I. Na^+ Ion Conductivity of Double Phosphate $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ in the Region of the β - γ Transition // *Physics Solid State.* -2014. -56, №. 4. -P. 678-681.
16. D'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. et al. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{A} = \text{Li, Na, Ag, K}$; $\text{M} = \text{Cr, Fe}$ // *Solid State Ionics.* -1983. -9-10. -P. 851-857.
17. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. -New York: Copyright by John Wiley & Sons, Inc., 2005.
18. Losilla E.R., Aranda M.A.G., Bruque S. et al. Understanding Na Mobility in NASICON Materials: A Rietveld, ^{23}Na and ^{31}P MAS NMR, and Impedance Study // *Chem. Mater.* -1998. -№ 10. -P. 665-673.
19. Maldonadomanso P., Aranda M.A.G., Bruque S. et al. Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped Nasicons: A study of the $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge, Sn, Ti, Hf, Zr}$) family // *Solid State Ionics.* -2005. -№ 176. -P. 1613-1625.
20. Norhaniza R., Subban R.H.Y., Mohamed N.S. et al. Chromium Substituted $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte // *Int. J. Electrochem. Sci.* -2012. -7. -P. 10254-10265.

REFERENCES

1. Hong H.Y-P. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Mater. Res. Bull.* 1976. 11: 173.
2. Goddenough J.B., Hong H.Y-P., Kafalas J.A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Mater. Res. Bull.* 1976. 11: 203.
3. Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen L. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2012. 14: 86.
4. Ivanov Yu.I., Belokoneva E.L., Egorov-Tismenko Yu.K., Simonov M.A., Belov N.V. The crystal structure of orthophosphate with Na and Ti: $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Report of the USSR Academy of Sciences. 1980. 252(5): 1122.
5. Slobodyanik N.S., Nagomii P.G., Byalkovskiy G.D. Synthesis of phosphate $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. *Ukrainskii Chi-*

- micheskii Zhurnal*. 1985. 51(7): 770. [in Ukrainian].
6. Slobodyanik N.S., Byalkovskiy G.D. Chemical processes in the molten system $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 1986. 52(4): 346. [in Ukrainian].
7. Krimi S., Mansouri I., Jazouli A.El., Chaminade J.P., Gravereau P., Flem G.Le. The Structure of $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. *J. Solid State Chem.* 1993. 105: 561.
8. Mouahid F.E., Bettach M., Zahir M., Maldonado-Manso P., Bruque S., Losilla E.R., Aranda M.A.G. Crystal chemistry and ion conductivity of the $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 0.9$) NASICON series. *J. Mater chem.* 2000. 10: 2748.
9. Mouahid F.E., Zahir M., Maldonado-Manso P., Bruque S., Losilla E.R., Aranda M.A.G., Rivera A., Leon C., Santamaria J. Na-Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study. *Mater chem.* 2001. 11: 3258.
10. Asabina E.A., Pet'kov V.I., Kuraghovskaya V.S. Synthesis and formation of the phase in systems $\text{A}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$). *J. Inorg. Chem.* 2005. 50(4): 558. [in Russian].
11. Stefanovich S.Yu., Kalinin V.B. The ionic conductivity of ferroelectric $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Physics*. 1981. 23(11): 3509. [in Russian].
12. Qui T.D., Capponi J.J., Candrand M. Relation between and ionic conductivity for $\text{Na}_{3(1+x)}\text{Sc}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Ionics*. 1981. 5: 305.
13. Delbecq C.J., Marshall S.A., Susman S. Evidence for a structural phase change in the fast-ion conductor $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*. 1980. 1: 145.
14. Boehm L., Delbecq C.J., Hutchinson E., Susman S. Fast ion conductor and phase transitions in various preparations of $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. *Solid State Ionics*. 1981. 5: 311.
15. Sorokin N.I. Na^+ Ion Conductivity of Double Phosphate $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ in the Region of the β - γ Transition. *Physics Solid State*. 2014. 56(4): 678.
16. D'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E., De la Rochere M. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$. *Solid State Ionics*. 1983. 9-10: 851.
17. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications*. (New-York: Copyright by John Wiley & Sons, Inc., 2005).
18. Losilla E.R., Aranda M.A.G., Bruque S., Paris M.A., Sanz J., West A.R. Understanding Na Mobility in NASICON Materials: A Rietveld, ^{23}Na and ^{31}P MAS NMR, and Impedance Study. *Chem. Mater.* 1998. 10: P. 665.
19. Maldonadomanso P., Aranda M.A.G., Bruque S., Sanz J., Losilla E.R. Nominal vs. actual stoichiometries in Al-doped Nasicons: A study of the $\text{Na}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{M}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$) family. *Solid State Ionics*. 2005. 176: 1613.
20. Norhaniza R., Subban R.H.Y., Mohamed N.S., Ahmad A. Chromium Substituted $\text{LiSn}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. 7: 10254.

Надійшла 07.04.2016

Т.В.Мальцева*, О.В.Пальчик

**ВПЛИВ РОЗМІРУ ПОР ІОНООБМІННИХ АДСОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ СКЛАДНИХ
ОКСИДНИХ СПОЛУК $Zr(IV)$ — $P(V)$, $Zr(IV)$ — $P(V)$ — $Mo(VI)$
НА РУХЛИВІСТЬ АДСОРБОВАНИХ ІОНІВ Cs^+** *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України,**просп. академіка Палладіна, 32-34, Київ, 03680, Україна*** e-mail: maltseva@ionc.kiev.ua*

Вивчено вплив розміру пор неорганічних іонообмінних адсорбентів на основі оксигідрату $Zr(IV)$ з різною кількістю модифікаторів заряду поверхні, а саме, фосфорної та фосфорно-молібденової кислоти, на ефективну рухливість адсорбованих іонів цезію у 0 — 10^{-3} М розчинах $CsNO_3$. Знайдено, що рухливість іонів Cs^+ збільшується при зменшенні радіусу пор вказаних гідратованих сполук від 6 до 1.5 нм. Рухливість іонів Cs^+ , адсорбованих модифікованим відносно невеликою кількістю (до 3 %) фосфорно-молібденової кислоти фосфатом цирконію, приблизно втричі більша за рухливість іонів Cs^+ у немодифікованому фосфаті цирконію. Показано, що енерговитрати на електродеіонізаційне вилучення одного граму цезію з 10^{-3} М розчину $CsNO_3$ із застосуванням фосфату цирконію, модифікованого фосфорно-молібденовою кислотою, складають ~ 10 Вт·год.

Ключові слова: оксигідрат цирконію, фосфат цирконію, фосфорно-молібденова кислота, розмір пор, рухливість іонів, цезій.

ВСТУП. Цільове вилучення домішок іонів металів з розведених водних розчинів (10^{-3} — 10^{-4} моль/л) методом електродеіонізації є одним з перспективних напрямків розвитку іонообмінних технологій [1–3]. Використання електричного поля для перенесення та концентрування адсорбованих іонів дозволяє обходитись без хімічних реагентів і підвищити ефективність витягнення цінних, токсичних або радіонуклідних іонних домішок водних розчинів. Застосування селективних неорганічних іонообмінних адсорбентів в якості транспортного середовища створює можливість селективного переносу та концентрування іонів [4, 5]. Найбільш важливою характеристикою при виборі іонообмінного транспортного середовища є величина рухливості адсорбованих іонів, яка визначає величину енерговитрат. Серед неорганічних іонообмінних адсорбентів найбільші величини швидкості адсорбції/десорбції властиві аморфним гідратованим оксидам і солям полівалентних елементів [6].

Мета даної роботи — вивчення впливу по-

ристої структури неорганічних полімерних адсорбентів на основі оксигідрату $Zr(IV)$ на величину ефективної рухливості адсорбованих іонів Cs^+ у 0 — 10^{-3} М розчинах $CsNO_3$. Об'єктами даного дослідження були обрані складні сполуки на основі гідратованого діоксиду цирконію (ГДЦ), який модифікували фосфатними групами у співвідношенні $Zr:P=1.4$ (оксифосфат цирконію, ОФЦ) [7]; фосфатними групами в співвідношенні $Zr:P=0.6$ (фосфат цирконію, ФЦ) [8]; фосфатними групами в співвідношенні $Zr:P=0.6$ і фосфорно-молібденовою кислотою (ФМК) у кількості 30 мг/г (іонообмінний адсорбент ФЦ-ФМК) [8, 9]. Адсорбент ОФЦ синтезували за спеціальною методикою, яка передбачає збільшення основного розміру пор до 5 нм і більше [7]. Раніше [9] було знайдено високу селективність поглинання іонів Cs^+ іонообмінними адсорбентами на основі фосфатів $Zr(IV)$, і, особливо, фосфатами $Zr(IV)$ і $Mo(VI)$ при рухливості адсорбованих іонів 1 — $4 \cdot 10^{-10}$ м²·В⁻¹·с⁻¹. Тому важливим завданням було вивчити вплив поруватості поверхні на кінетичні та електро-

© Т.В.Мальцева, О.В.Пальчик, 2016

провідні властивості таких адсорбентів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Питому поверхню $S_{\text{пит}}$ та параметри пористої структури адсорбентів розраховували з даних, отриманих за допомогою метода термічної десорбції азоту (ТДА) на приладі Autosorb-6-B. Перед вимірюванням адсорбції та десорбції азоту зразки активували в струмі азоту при температурі 150–190 °С протягом 2 год. Вимірювання опору гранул іонообмінних адсорбентів проводили в призматичній комірці конденсаторного типу з титан-платинованими електродами на змінному струмі в діапазоні частот від 10 до 100 кГц у присутності рівноважного розчину CsNO_3 , концентрацію якого поступово зменшували. Залежності питомої електропровідності адсорбенту у розчині від питомої електропровідності розчину екстраполювали на вісь ординат і отримували граничне мінімальне значення питомої електропровідності адсорбенту в дистильованій воді κ . Величину рухливості адсорбованих катіонів Cs^+ для даних умов $\bar{u}_\kappa$ розраховували із загального рівняння електропровідності з урахуванням внеску іонів H_3O^+ за методикою, запропонованою нами раніше [10]. Спочатку вимірювали питому електропровідність адсорбентів після синтезу та відмивання від адсорбованих при синтезі іонів 0.1 М кислотою HNO_3 і дистильованою водою. З урахуванням загальної концентрації катіон-поглинаючих центрів X_H визначали рухливість іонів H_3O^+ $\bar{u}_H$ із застосуванням рівняння:

$$\bar{u}_H = \kappa \cdot (F \cdot X_H \cdot 0.6)^{-1}, \quad (1)$$

де $\bar{u}_H$ — рухливість іона гідроксонію у фазі оксигідрату, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; κ — питома електропровідність адсорбенту, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$; F — стала Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; 0.6 — коефіцієнт заповнення об'єму твердою фазою, прийнятий для частинок у формі кулі.

Рухливість адсорбованих іонів цезію розраховували із застосуванням аналогічного рівняння, в якому враховано вплив іонів гідроксонію:

$$\bar{u}_i = (\kappa_i F^{-1} - \bar{u}_H (X_H - X_i)) (0.6 \cdot X_i)^{-1}, \quad (2)$$

де κ_i — питома електропровідність адсорбенту після адсорбції з 0.3 М розчину CsNO_3 , а X_H

і X_i — загальна об'ємна концентрація катіон-поглинаючих адсорбційних центрів і концентрація центрів, зайнятих іонами даного виду i , $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$, розрахована наступним чином:

$$X_i = A \cdot p, \quad (3)$$

де A — кількість адсорбованих катіонів цезію, $\text{моль} \cdot \text{г}^{-1}$; p — насипна вага гранул адсорбенту, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Рухливість адсорбованих іонів цезію також розраховували з міграційного потоку в катодне відділення трьохсекційної комірки (електродеіонізаційного (ЕДІ) модулю), в центральне відділення якої поміщали гранули адсорбенту після поглинання цезію з концентрованою (0.5 М) розчину CsNO_3 і відмивання дистильованою водою або 10^{-3} М розчином CsNO_3 . Згідно з умовами міграційного експерименту, розчин (дистильована вода або 10^{-3} М розчин CsNO_3) пропускали через адсорбент з лінійною швидкістю $0.01 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Питомий міграційний потік іонів розраховували по залежності концентрації іонів цезію в катодному відділенні від часу. Концентрацію визначали атомно-адсорбційним методом. Рухливість $\bar{u}_N$ обчислювали за рівнянням [11]:

$$N_i = z_i X_i \bar{u}_i \text{grad} E, \quad (4)$$

де N_i — питомий міграційний потік іонів виду i ; z_i — заряд іона, який у випадку іонів цезію дорівнює 1; $\text{grad} E$ — градієнт електричного потенціалу, який розраховували як відношення перепаду напруги на центральній секції комірки до ширини міжмембранного простору. Енерговитрати на перенос іонів знаходили з урахуванням питомого потоку наступним чином:

$$W = I \cdot U \cdot E \cdot N_i \cdot S_e^{-1}, \quad (5)$$

де W — енерговитрати, $\text{Вт} \cdot \text{с}$; I — сила току; U — напруга; E — хімічний еквівалент іонів Cs^+ ; S_e — площа електрода.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 наведено залежності розподілу пор за радіусами, а в табл. 1 — результати дослідження текстури поверхні іонообмінних адсорбентів, а саме, величини: питомої поверхні, переважаючого та середнього радіусу пор і частки мікропор по відношенню до загального об'єму пор.

Таблиця 1

Питома поверхня, основний і середній радіуси пор, загальний об'єм пор і частка мікропор адсорбентів

Адсорбент	Полііон матриці	$S_{\text{пит}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$r, \text{нм}$	$V, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{r<1}/V$
ГДЦ	$[\text{ZrO}_2 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}]_n^0$	53	1.8, 2.1	1.38	0.03
ОФЦ	$[\text{ZrO}_2 \cdot \text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4.6\text{H}_2\text{O}]_n^{2-}$	127	6.3, 13.2	0.84	0.08
ФЦ	$[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}]_n^{2-}$	4	1.5, <0.8	0.01	0.00
ФЦ-ФМА	$[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}]_n^{2-} \cdot [\text{Zr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Zr}(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}]_m^{-1}; m:n=0.03:1$	44	1.7, 1.6	0.04	0.04

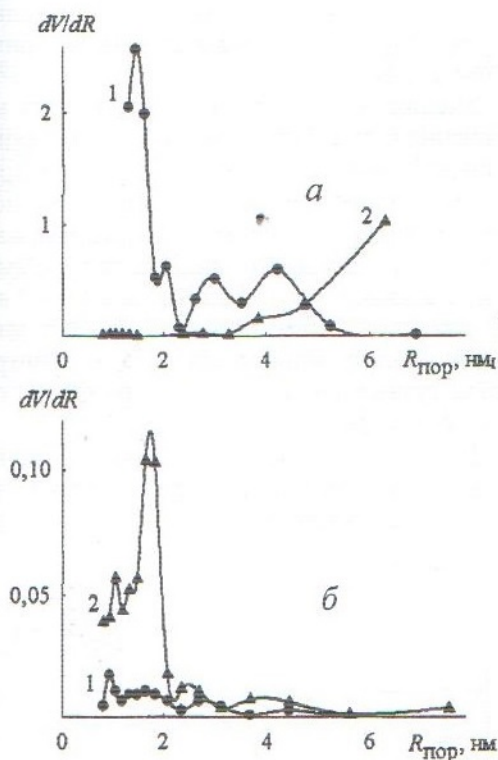


Рис. 1. Розподіл пор за радіусами у сполуках на основі оксигідрату Zr(IV) з відносно низькою (а) та високою (б) концентрацією фосфатних поверхневих груп: 1 — ГДЦ, 2 — ОФЦ (а); 1 — ФЦ, 2 — ФЦ-ФМА (б).

Серед досліджених адсорбентів максимальний об'єм пор мають гідратований діоксид цирконію ГДЦ та оксифосфат цирконію ОФЦ, причому для ГДЦ характерний великий об'єм пор у всьому діапазоні значень радіуса, а в структурі поверхні ОФЦ переважають мезопори. При частковому фосфатуванні оксигідрату цирконію заповнення поверхні відбувається голов-

ним чином за рахунок пор з радіусом 1—2 нм (рис. 1, а). Подальше фосфатування оксигідрату цирконію призводить до різкого зменшення загального об'єму пор і величини питомої поверхні (табл. 1), а модифікування поверхневих груп фосфорно-молібденовою кислотою збільшує об'єм пор і величину питомої поверхні за рахунок збільшення об'єму мікропор (рис. 1, б).

За даними термогравиметрії, вміст води в іонообмінних адсорбентах становить 2.3—3.5 молекул у перерахунку на одну структурну одиницю. Зразок з максимальними значеннями переважаючого та середнього радіуса пор ОФЦ містить найменшу з усіх досліджених іонообмінних адсорбентів кількість хімічно (і, ймовірно, фізично) адсорбованої води. Формальний заряд поверхні в перерахунку на одну умовну структурну одиницю іонообмінного адсорбенту, наприклад на один атом Zr, змінюється від 0 у ГДЦ і -1 у ОФЦ до -2 у немодифікованого ФМК та -3 у модифікованого ФМК фосфату цирконію. Частка мікропор, що визначається методом ТДА, невелика для всіх зразків. При цьому велика частина поверхні адсорбенту ФЦ припадає на мікропори з радіусом, що не перевищує 0.8 нм. Ці дані виглядають суперечливими, але, якщо звернути увагу на той факт, що зразки з максимальним вмістом фосфатних поверхневих груп — ФЦ і ФЦ-ФМА — мають меншу питому поверхню, можна припустити, що умови визначення цієї величини не були оптимальними. Причиною низьких значень питомої поверхні і загального об'єму пор цих зразків може бути вода, адсорбована в порах адсорбентів, яка зв'язана водневими зв'язками з хемосорбованою та

Таблиця 2

Концентрація поверхневих груп, насипна вага, питома провідність адсорбентів і ефективна рухливість іонів H_3O^+

Адсорбент	$X(\text{--SO--})$, ммоль·г ⁻¹	ρ , г·см ⁻³	X , моль·см ⁻³	κ , См·м ⁻¹	$\bar{\mu}_e \cdot 10^{-10}$, м ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
ГДЦ	0.6	1.0	0.63	0.012	3.3
ОФЦ	0.8	0.8	0.64	0.002	0.5
ФЦ	0.9	0.8	0.72	0.042	10.0
ФЦ-ФМА	0.8	0.9	0.72	0.035	8.3

Таблиця 3

Адсорбція, об'ємна концентрація катіонів та питома електропровідність іонообмінних сорбентів після поглинання іонів Cs^+ з 0.5 М розчину CsNO_3

Адсорбент	A , моль·г ⁻¹	ρ , г·см ⁻³	X , моль·см ⁻³	κ , См·м ⁻¹
ГДЦ	0.53	0.98	0.35	0.008
ОФЦ	0.60	0.80	0.48	0.002
ФЦ	0.72	0.81	0.58	0.032
ФЦ-ФМА	0.62	0.90	0.56	0.029

структурною водою. Чітко відокремити хімічно адсорбовану воду від структурної в таких сполуках проблематично [6]. Можливо, для видалення такої води потрібна температура вища, ніж 150–190 °С.

У табл. 2 представлені концентрація поверхневих груп, визначена за максимумом адсорбції катіонів та результатів потенціометричного титрування, а також насипна вага, граничні значення питомої провідності і розраховані за рівнянням (1) величини рухливості іонів гідроксонію.

Величини ефективної рухливості адсорбованих іонів цезію були розраховані з провідності адсорбентів після поглинання цезію з 0.2 М розчину CsNO_3 з урахуванням значень рухливості іонів гідроксонію за рівнянням (2). У табл. 3 наведено величини поглинання та об'ємної концентрації іонів Cs^+ , граничні значення питомої провідності і розраховані за рівнянням (2) величини рухливості адсорбованих іонів Cs^+ .

На рис. 2 наведено залежності міграційного потоку катіонів Cs^+ , адсорбованих іонообмінними адсорбентами, від градієнту електричного потенціалу.

Залежності ефективної рухливості іонів H_3O^+ і Cs^+ від радіуса пор наведені на рис. 3. Їх побудовано для величин ефективної рухливості іонів Cs^+ , розрахованих з питомої провідності з урахуванням виходу за струмом. Для немодифікованого та модифікованого фосфату цирконію радіус пор обчислено як середню величину між двома значеннями, приведеними в табл. 4.

Зменшення розміру пор досліджених матеріалів від 6 до 1.5 нм приводить до зростання рухливості іонів як гідроксонію, так і цезію. З найбільшою імовірністю такий вид залежностей пов'язаний з утворенням специфічних адсорбентів. Із зростанням радіуса пор об'ємна концентрація хемосорбованої (іонізованої) води зменшується, і величини рухливості іонів у цьому випадку відносяться не до концентрованої за іонами частини водного розчину у порах, а до розведеної.

Для порівняння великих катіонів цезію невелике зменшення радіусу пор від 1.5 до 1.2 нм приводить до зниження рухливості в 2–3 ра-

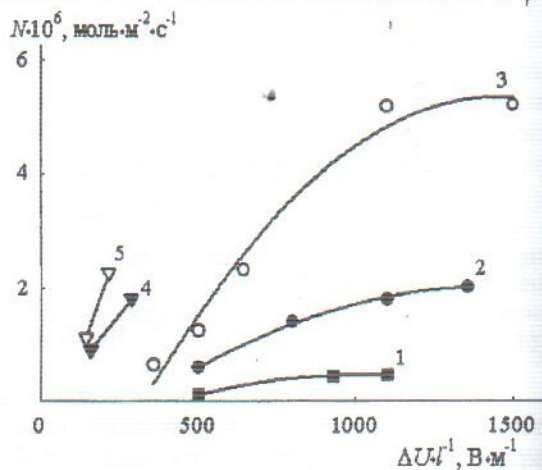


Рис. 2. Залежності питомого міграційного потоку катіонів Cs^+ у катодне відділення ЕДІ-модулю від градієнту електричного потенціалу для адсорбентів ГДЦ (1), ФЦ (2, 4), ФЦ-ФМА (3, 5) у дистильованій воді (1–3) та 10^{-3} М розчині CsNO_3 (4, 5).

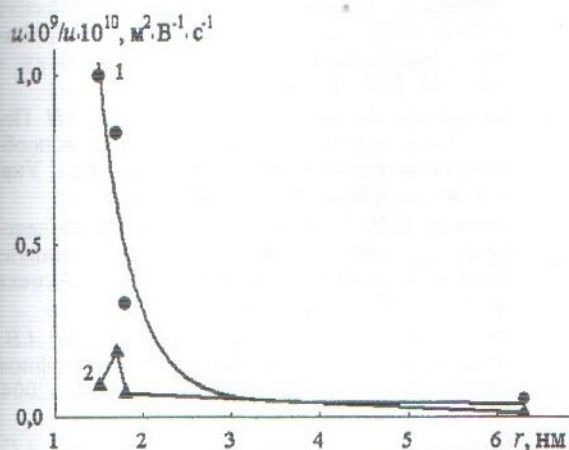


Рис. 3. Залежності ефективної рухливості адсорбованих іонів H_3O^+ (1, $\mu \cdot 10^9$), Cs^+ (2, $\mu \cdot 10^{10}$) від радіуса пор іонообмінних адсорбентів.

Таблиця 4

Ефективна рухливість іонів Cs^+ ($\bar{u}_k$), розрахована з питомої провідності з урахуванням виходу за струмом і питомого міграційного потоку ($\bar{u}_N$) в дистильованій воді та 10^{-3} М розчині CsNO_3

Адсорбент	$\bar{u}_{\text{еф}} \cdot 10^{-10}, \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	$\bar{u}_k$	$\bar{u}_N$ для $C=0/C=10^{-3}$ М
ГДЦ	0.07	0.02/—
ОФЦ	< 0.01	< 0.01/—
ФЦ	0.09	0.04/0.12
ФЦ-ФМА	0.19	0.10/0.30

зи. Енерговитрати на вилучення 1 г цезію при зміні концентрації розчину від 0 до 10^{-3} М, розраховані з результатів міграційного експерименту, складають 18—55 Вт·год для адсорбенту ФЦ та 10—20 Вт·год для адсорбенту ФЦ-ФМА.

ВИСНОВКИ. Ефективна рухливість адсорбованих катіонів Cs^+ істотно залежить від концентрації рівноважного розчину. Величини рухливості адсорбованих іонів цезію для фосфату цирконію та модифікованого фосфату цирконію розрізняються в 2—3 рази (в залежності від концентрації розчину), а в зразках без та з невеликим вмістом модифікаторів рухливість адсорбованих іонів Cs^+ досить низька. Зменшен-

ня розміру пор досліджених матеріалів від 6 до 1.5 нм приводить до зростання рухливості іонів як гідроксонію, так і цезію.

Отримані дані можна пояснити тим, що існує оптимальний розмір пор, який зумовлює достатній ступінь гідратації і об'ємну концентрацію "іонізованого" розчину для здійснення швидкого перенесу. Збільшення розміру пор понад цю, оптимальну для рухливості іона величину, приводить до зростання частки розведеного розчину відносно частки хемосорбованої води, що містить поверхнево-сконцентровані (адсорбовані) іони, і саме це призводить до зменшення провідності і рухливості.

Енерговитрати на вилучення 1 г цезію при зміні концентрації розчину від 0 до 10^{-3} М є досить невеликими для адсорбентів на основі оксигідрату цирконію, які містять модифікатори — фосфорну кислоту або фосфорну та фосфорно-молибденову кислоти.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНООБМЕННЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКИСДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}$, $\text{Zr(IV)}-\text{P(V)}-\text{Mo(VI)}$ НА ПОДВИЖНОСТЬ АДсорБИРОВАННЫХ ИОНОВ Cs^+

Т.В.Мальцева*, А.В.Пальчик

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, просп. академика Палладина, 32-34, Киев, 03680, Украина

* e-mail: maltseva@ionc.kiev.ua

Изучено влияние размера пор неорганических ионообменных адсорбентов на основе оксигидрата Zr(IV) с различным количеством модификаторов, а именно, фосфорной и фосфорно-молибденовой кислот на эффективную подвижность адсорбированных ионов Cs^+ в $0-10^{-3}$ М растворах CsNO_3 . Обнаружено увеличение эффективной подвижности ионов Cs^+ при уменьшении радиуса пор изученных гидратированных соединений от 6 до 1.5 нм. Подвижность ионов Cs^+ в порах фосфата циркония, модифицированного небольшим количеством (до 3 %) фосфорно-молибденовой кислоты, в 3 раза выше по сравнению с немодифицированным фосфатом циркония. Найдено, что энергозатраты на электродеионизационное извлечение 1 г ионов Cs^+ из 10^{-3} М раствора CsNO_3 с применением наиболее эффективного ионообменного сорбента на основе

фосфата циркония и фосфорно-молибденовой кислоты составляют ~10 Вт·ч.

Ключевые слова: оксигидраты циркония, фосфат циркония, фосфорно-молибденовая кислота, размер пор, подвижность ионов, цезий.

INFLUENCE OF THE PORE SIZE OF THE INORGANIC ION EXCHANGE ADSORBENTS ON THE BASIS OF COMPLEX OXIDE COMPOUNDS Zr(IV)—P(V), Zr(IV)—P(V)—Mo(VI) ON THE MOBILITY OF Cs⁺ IONS ADSORBED

T.V.Maltseva*, O.V.Palchik

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, 32-34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: maltseva@ionc.kiev.ua

The effect of the pore size of the inorganic ion exchange adsorbents based on Zr (hydr)oxide which content a various amount of modifiers, namely, phosphoric, molybdophosphoric acids on the apparent mobility of adsorbed ions Cs⁺ in equilibrium with 0—10⁻³ M solution of CsNO₃ was studied. An increasing of the effective mobility of Cs⁺ ions with decreasing pore radius of hydrated chemical compounds from 6 to 1.5 nm was found. The mobility of Cs⁺ ions in the pores of zirconium phosphate modified with small amounts (upto 3 %) of phosphomolybdic acid is in 3-fold higher in comparison with non-modified zirconium phosphate. It was found that the energy needed for extraction 1 g of Cs⁺ ions from 10⁻³ M CsNO₃ solution by electrodeionization process using most effective modified zirconium phosphate adsorbent is about 10 Wt·h.

Key words: zirconium hydroxide, zirconium phosphate, phosphoric-molybdenum acid, pore size, the mobility of ions, cesium.

ЛІТЕРАТУРА

1. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S., Belyakov V.N. Electrodeionization of a Ni²⁺ solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate // *Desalination and Water Treatment*. -2006. -198, № 1-3. -P. 247-255.
2. Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process // *Separat. Purific. Technol.* -2007. -57, № 1. -P. 103-111.
3. Maltseva T.V., Vasiluk S.L., Belyakov V.N. Influence of water hardness on removal of copper ions by ion exchange assisted electrodialysis // *Desalination and Water Treatment*. -2004. -№ 162. -C. 249-254.

4. Maltseva T., Kotvitsky A., Belyakov V. Selective removal of Cs⁺ ions by means of electro-deionisation // *Separation and Purification Technology*. -2005. -41, № 3. -P. 329-334.
5. Мальцева Т.В., Василюк С.Л., Беляков В.Н. Подвижность двухвалентных катионов в ионообменных материалах различной природы // *Укр. хим. журн.* -2003. -69, № 3. -С. 43-47.
6. Печенюк С.И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // *Успехи химии*. -1992. -61, № 4. -С. 711-726.
7. Мальцева Т.В., Котвицкий А.Г., Пальчик А.В., Беляков В.Н. Миграция катионов в аморфном оксифосфате циркония // *Укр. хим. журн.* -2004. -70, № 10. -С. 81-84.
8. Мальцева Т.В., Василюк С.Л., Котвицкий А.Г., Каздобин К.А. Подвижность ионов Cu(II) в различных ионообменных материалах // *Химия и технол. воды*. -2004. -26, № 5. -С. 450-458.
9. Котвицкий О.Г. Сорбційні властивості і рухливість іонів у матеріалах на основі фосфатів Zr(IV) і Mo(VI). Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Київ, 2007.
10. Мальцева Т.В., Пальчик А.В., Куделко Е.О. и др. Влияние свойств поверхности гидратированных соединений на основе ZrO₂ на величину ионной проводимости // *Химия и технол. воды*. -2015. -37, № 1. -С. 38-50.
11. Removal of Nickel and Copper from Dilute Solutions by Ion-exchange Assisted Electrodialysis. Report of Project S/P 972490. Printed in the Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine, Kiev-2003.

REFERENCES

1. Rozhdestvenska L.M., Dzyazko Y.S., Belyakov V.N. Electrodeionization of a Ni²⁺ solution using highly hydrated zirconium hydrophosphate. *Desalination and Water Treatment*. 2006. 198 (1-3): 247.
2. Smara A., Delimi R., Chainet E., Sandeaux J. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. *Separat. Purific. Technol.* 2007. 57 (1): 103.
3. Maltseva T.V., Vasiluk S.L., Belyakov V.N. Influence of water hardness on removal of copper ions by ion exchange assisted electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*. 2004. 162: 249.
4. Maltseva T., Kotvitsky A., Belyakov V. Selective removal of Cs⁺ ions by means of electro-deionisation. *Separation and Purification Technology*. 2005. 41 (3): 329.
5. Maltseva T.V., Vasilyuk S.L., Belyakov V.N. Mobility of two charged cations in ion exchange materials

- of various nature. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2003. 69 (3): 43. [in Russian].
6. Pechenyuk S.I. Modern state of sorption of inorganic compounds from water solutions by oxyhydrates. *Uspekhi khimii.* 1992. 61 (4): 711. [in Russian].
 7. Maltseva T.V., Kotvitskii A.G., Palchik A.V., Belyakov V.N. Migrations of cations in amorphous zirconium oxiphosphate. *Ukr. Khim. Zhurn.* 2004. 70 (10): 81. [in Russian].
 8. Maltseva T.V., Vasilyuk S.L., Kotvitskii A.G., Kazdobin K.A. Mobility of Cu (II) ions in various ion exchange materials. *J. Water Chem. Technol.* 2004. 26 (5): 450. [in Russian].
 9. Kotvitskii O.G. Ph. D(Chem.) Thesis. (Kyiv, 2007). [in Ukrainian].
 10. Maltseva T.V., Palchik A.V., Kudelko E.O., Vasilyuk S.L., Kazdobin K.A. Impact of surface properties of hydrated compounds based on ZrO_2 on the value of ionic conduction. *J. Water Chem. Technol.* 2015. 37 (1). 38. [in Russian].
 11. Removal of Nickel and Copper from Dilute Solutions by Ion-exchange Assisted Electrodialysis. Report of Project SfP 972490. Printed in the Institute of General & Inorganic Chemistry NAS Ukraine, Kiev-2003.

Надійшла 11.04.2016

УДК 541.183+628.394

Е.А.Корж*, Н.А.Клименко, С.К.Смолин, Р.Э.Кемалова

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ АДсорбЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА РАЗНОПорИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины,
бульв. академика Вернадского, 42, Киев, 03680, Украина*

* e-mail: adsl14@rambler.ru

Исследованы закономерности равновесной адсорбции стрептоцида, норсульфазола, прокаина, левамизола и кофеина на активных углях с различной пористой структурой и химией поверхности. Установлено соотношение объема доступных для адсорбции фармацевтических веществ истинных микропор к общему удельному адсорбционному объему, определяющее избирательность адсорбции. Изменения энергий адсорбции Гиббса свидетельствуют о значительном энергетическом преимуществе сорбентов с развитой микропористостью. Высокие значения коэффициентов детерминации показали применимость моделей Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона для описания экспериментальных данных.

Ключевые слова: равновесная адсорбция, активные угли, фармацевтические вещества, водные растворы, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ. Фармацевтические вещества (ФВ) и их метаболиты попадают в окружающую среду со сточными водами фармацевтических производств и медицинских учреждений. Биологические методы, используемые на городских очистных сооружениях, позволяют извлечь ФВ лишь частично, что приводит к загрязнению поверхностных и грунтовых вод. В промышленных сточных водах концентрации ФВ могут достигать нескольких г/дм³, тогда как в природных водах их содержание колеблется на уровне микро- и наноконцентраций. Непредсказуемое биологическое действие смеси этих микрозагрязнителей представляет собой потенциальную опасность для гидробионтов и человека [1]. Вследствие попадания ФВ и их метаболитов в водные объекты происходит формирование резистентности у микроорганизмов, что в дальнейшем может привести к снижению эффективности лекарственных препаратов [2].

Избирательность адсорбции сложных органических молекул фармацевтических веществ обуславливает принципиальную возможность применения адсорбционных технологий для очистки воды от таких соединений. Пористая структура промышленных сорбентов не только

ко определяет величину удельной адсорбции ФВ, но и влияет в определенной мере на избирательность процесса адсорбции. Чем выше доля узких, но доступных для молекул адсорбируемого вещества микропор в единице общего удельного объема адсорбционных пор АУ, тем выше избирательность адсорбции вещества из водного раствора и эффективнее применение такого адсорбента в технологии адсорбционной очистки воды [3].

Для технологических целей в большинстве случаев ограничиваются величиной удельной адсорбции в определенных диапазонах исходных и равновесных концентраций адсорбтива, которые не отвечают области достижения удельной адсорбции. Для оценки эффективности применения адсорбента важна величина его удельной адсорбционной емкости, сведения о которой дает изотерма адсорбции. Поэтому для описания изотермических закономерностей равновесной адсорбции ФВ на АУ целесообразно использовать методы математического моделирования.

Модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона были использованы авторами [4] для обработки изотерм равновесной адсорб-

Таблица 1

Характеристика исследуемых фармацевтических веществ

Название (формула)	λ_{max} , нм	M , г/моль	v_i , см ³ /ммоль	$\log P$	$\log D$ (pH 7)	pK_a
Стрептоцид (C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S)	258	172.2	0.141	-0.10	-0.25	2.27, 10.99
Норсульфазол (C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂)	258	255.3	0.198	1.08	0.69	0.35, 2.04, 6.93
Левамизол (C ₁₁ H ₁₂ N ₂ S)	212	204.3	0.180	2.86	2.07	6.98
Прокаин (C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂)	289	236.3	0.237	2.08	-0.07	2.7, 8.96
Кофеин (C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂)	272	194.2	0.164	-0.79	-0.55	-0.92

Примечание. λ_{max} — длина волны, соответствующая максимуму поглощения в УФ-области; M — молярная масса; v_i — молярный объем; $\log P$ и $\log D$ — липофильности молекул и ионизированных частиц вещества соответственно; pK_a — показатель кислотной константы диссоциации функциональных групп.

ции ацетаминофена, диклофенака и карбамазепина на микропористом сорбенте АСФС. В обзорной статье [5] рассмотрено применение моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Дубинина-Радускевича и др. для прогнозирования адсорбционной емкости сорбентов по различным ФВ.

Каждая модельная форма адсорбции содержит ряд фундаментальных положений, которые упрощают реальные условия процесса. Это ограничивает область применения конкретной модели и обуславливает актуальность оценки применения различных моделей для описания адсорбции ФВ на АУ.

Цель настоящей работы — исследование равновесной адсорбции различных ФВ на АУ различной пористой структуры и применимости математических моделей для прогнозирования и оценки эффективности использования углей для глубокой очистки воды от ФВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были выбраны следующие фармацевтические вещества: стрептоцид (Стр), норсульфазол (Нор), левамизол (Лев), прокаин (Пр), кофеин (Коф).

Основные физико-химические свойства исследуемых веществ приведены в табл. 1.

Стрептоцид является первым представителем сульфаниламидных лекарственных средств противомикробного действия [6]. Норсульфазол — один из наиболее активных сульфаниламидных препаратов, обладает противовоспалительным действием и высокой антимикробной активностью [7]. Левамизол — производное имидазола, широко применяется в ветеринарии

Таблица 2

Структурно-сорбционные характеристики активных углей

Сорбент	V_a , см ³ /г	$S_{\text{общ}}$, м ² /г	$V_{\text{ми}}$, см ³ /г	$S_{\text{см}}$, м ² /г	$V_{\text{ме}}/V_a$	ЙЧ, мг/г
F400	0.39	1050	0.18	581	0.54	1022
K835	0.36	962	0.18	508	0.50	983
КАУ	0.34	924	0.17	524	0.50	831
Акант	0.24	650	0.09	400	0.63	761
972П	0.16	436	0.03	263	0.81	295

Примечание. V_a — общий адсорбционный объем; $S_{\text{общ}}$ — удельная поверхность сорбента; $V_{\text{ми}}$ — объем истинных микропор; $S_{\text{см}}$ — площадь поверхности супермикро- и мезопор; $V_{\text{ме}}/V_a$ — степень мезопористости сорбента; ЙЧ — йодное число.

как антигельминтный препарат, имеет широкое терапевтическое действие [8]. Прокаин — местный анестетик эфирной природы с умеренной активностью. Кофеин — алкалоид ксантинового ряда, является психостимулятором. Стимулирует центральную нервную систему, усиливает сердечную деятельность, сужает кровеносные сосуды [9, 10].

Для исследования были выбраны следующие сорбенты: косточковый активный уголь (КАУ), Chemviron Carbon Filtrasorb 400 (F400), Silcarbon K835, Сибунит 972П и активный антрацит (Акант), полученный двухэтапной термической парогазовой активацией антрацита [11]. Пористую структуру сорбентов (табл. 2) уста-

навливали по адсорбции *n*-хлоранилина из водной фазы *t*-методом Де-Бура [12], а также по адсорбции иода [13].

Кроме пористой структуры, на адсорбционную активность АУ значительное влияние может оказывать химия его поверхности. Содержание функциональных групп на поверхности сорбентов устанавливали титриметрическим методом Бозма [14] (табл. 3). Точку нулевого заряда (ТНЗ) находили методом равновесной рН-метрии [15].

Т а б л и ц а 3

Распределение поверхностных функциональных групп АУ

Сорбент	KCOE	ACOE	COE _{общ}	ТНЗ
	мг-экв/г			
F400	0.25	0.55	0.80	7.50
K835	0.35	0.65	1.00	7.47
КАУ	0.30	0.40	0.70	6.38
Акант	0.30	0.45	0.75	7.27
972П	0.30	0.35	0.65	7.37

П р и м е ч а н и е. KCOE и ACOE — катионная и анионная статические обменные емкости.

Изотермы адсорбции определяли методом ограниченного объема [16] при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Для ускорения установления равновесного состояния активные угли измельчали до порошкообразной фракции 0.05–0.1 мм. Рабочие растворы ФВ в концентрации 500 мг/дм³ готовили из фармацевтических субстанций чистотой не ниже класса х.ч. В конические колбы объемом 0.25 дм³ помещали навеску предварительно подготовленного угля массой 0.1 г и добавляли раствор исследуемого ФВ. Системы АУ—ФВ помещали на орбитальную мешалку Biosan OS-20 с частотой вращения 150 об/мин. Время наступления адсорбционного равновесия в системе АУ—ФВ для исходных концентраций 150 мг/дм³ составило 8 ч. Для получения изотерм процесс адсорбции проводили в течение 24 ч. Концентрации веществ определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 по максимуму поглощения в УФ-области.

Величину адсорбции a_p , мг/г рассчитывали по формуле [17]:

$$a_i = \frac{C_0 - C_i}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где C_0 и C_i — начальная и равновесная концентрации ФВ в растворе соответственно, мг/дм³; m — масса навески угля, г; V — объем раствора, дм³.

Относительную долю доступных истинных микропор в общем удельном адсорбционном объеме рассчитывали исходя из уравнения [3]:

$$a_i v_i = a_{\text{мн}} v_i + S_{\text{см}} / S_c \cdot a_c v_i, \quad (2)$$

где a_c и S_c — величина адсорбции и удельная поверхность непористой сажи.

Изменение свободной энергии адсорбции Гиббса определяли согласно методике [18].

Экспериментальные изотермы адсорбции ФВ на АУ анализировали с помощью адсорбционных моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Дубинина–Радушкевича и Редлиха–Петерсона.

Модель Ленгмюра [19] описывает однослойное заполнение поверхности адсорбента при равной энергии всех его активных центров. В линейной форме уравнение Ленгмюра выглядит следующим образом:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C}{a_m}, \quad (3)$$

где C — равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³; a и a_m — равновесная величина адсорбции и предельная адсорбция, ммоль/г; K_L — константа адсорбции Ленгмюра.

Для моделирования адсорбции на неоднородной поверхности широко используется линейная форма уравнения Фрейндлиха [19]:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (4)$$

где K_F , n — адсорбционные константы равновесия модели Фрейндлиха, характеризующие адсорбционную емкость и интенсивность взаимодействия адсорбент–адсорбат соответственно.

Полуэмпирическая модель Редлиха–Петерсона, предусматривающая, кроме гетерогенности поверхности сорбента, наличие определенного числа адсорбционных центров с одним адсорбционным потенциалом, описывается сле-

дующим уравнением [19]:

$$a = \frac{K_R C}{1 + \alpha \cdot C^\beta}, \quad (5)$$

где K_R — константа адсорбционного равновесия; α и β — эмпирические параметры Редлиха–Петерсона. Для расчета констант уравнения (5) использовали процедуру минимизации в программе Statistica 10.

Модель полимолекулярной адсорбции БЭТ описывает послойное заполнение поверхности сорбента, при котором активные центры характеризуются одинаковой энергией адсорбции. Линейная форма уравнения БЭТ имеет вид [20]:

$$\frac{C}{a \cdot (C_s - C)} = \frac{1}{a_m K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ} - 1) \cdot C}{a_m K_{БЭТ} C_s}, \quad (6)$$

где $K_{БЭТ}$ — равновесная константа адсорбции БЭТ; C_s — концентрация насыщенного раствора вещества при 20 °С, ммоль/дм³.

Модель Дубинина–Радускевича базируется на механизме объемного заполнения пор. В линейной форме уравнение Дубинина–Радускевича может быть представлено следующим образом [20]:

$$\ln a = \ln a_m - k \varepsilon^2, \quad (7)$$

где k — константа, связанная с энергией адсорбции, моль²/кДж²; ε — потенциал Поляни, кДж/моль.

Модель Дубинина–Радускевича позволяет рассчитать среднюю свободную энергию адсорбции E [19]:

$$E = (-2k)^{0.5}. \quad (8)$$

Эта величина указывает на природу процесса адсорбции: если $E < 8$ кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер, если $E > 8$ кДж/моль, то адсорбция протекает за счет химического взаимодействия [19].

Параметры адсорбционных моделей рассчитывали в координатах соответствующих линейных уравнений по наклону прямой и отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат.

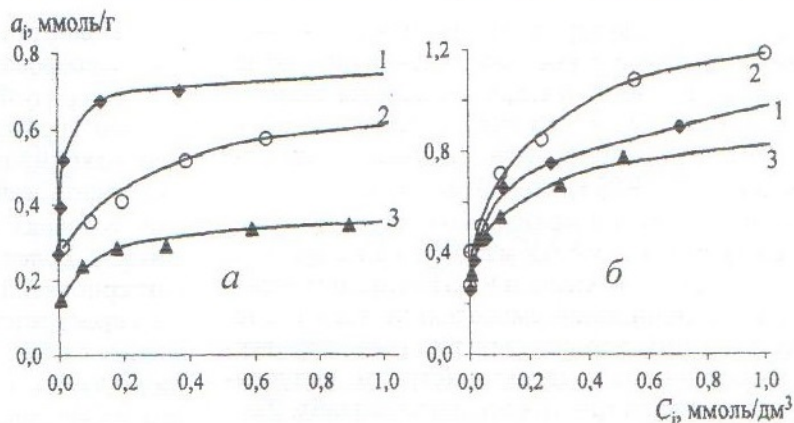


Рис. 1. Экспериментальные кривые адсорбции норсульфазола (1), прокаина (2), левамизола (3) на активных углях Акант (а), K835 (б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Получены экспериментальные изотермы адсорбции исследуемых ФВ на АУ. В качестве примера на рис. 1 представлены данные по адсорбции норсульфазола, прокаина и левамизола на активных углях Акант и K835 в виде зависимости $a-C$.

Эффективность адсорбции ФВ на КАУ, F400 и Аканте уменьшается в ряду Стр>Коф>Нор>Пр>Лев, на K835 — Стр>Коф>Пр>Нор>Лев, на 972П — Коф>Стр=Нор=Пр>Лев.

Таким образом, стрептоцид и кофеин адсорбируются наиболее эффективно, что объясняется компактными размерами их молекул и наименьшими молярными массами среди рассматриваемых ФП (табл. 1). Норсульфазол, несмотря на большую молекулярную массу, сорбируется лучше прокаина, поскольку его молекула занимает меньший объем. Левамизол характеризуется средним размером молекул и высокой липофильностью, однако проявляет наименьшую адсорбционную активность. Это связано с особенностями пространственной конфигурации его молекул, которая уменьшает вероятность плотного расположения молекул на поверхности АУ.

Эффективность адсорбции кофеина, стрептоцида и норсульфазола на АУ уменьшается в ряду F400>КАУ>K835>Акант>972П. Для адсорбции прокаина и левамизола наблюдается следующая закономерность: K835>F400>КАУ>Акант>972П. Таким образом, большей адсорбционной емкостью в отношении молекул с не-

большой молекулярной массой и объемом обладают сорбенты с высокой долей микропористости (F400, КАУ и К835) и высоким значением ИЧ (табл. 2). Адсорбция молекул прокаина и левамизола происходит наиболее эффективно на угле К835, что объясняется большим количеством поверхностных функциональных групп, чем у КАУ и F400 (табл. 3).

Сорбенты Акант и 972П обладают невысокой сорбционной емкостью по всем исследуемым ФВ, что соответствует их структурно-сорбционным характеристикам, полученным по адсорбции *n*-хлоранилина (табл. 2).

На основании экспериментально измеренных изотерм адсорбции рассчитана относительная доля доступных для адсорбции ФВ истинных микропор $V_{\text{ми}}^*$ в общем удельном адсорбционном объеме V_a^* и полнота использования пористого пространства сорбентов $V_a^*/V_{\text{ми}}^*$ в сравнении со стандартным адсорбатом *n*-хлоранилином (табл. 4).

Таблица 4

Использование пористого пространства активных углей при удельной адсорбции исследуемых ФВ

Характеристика	Сорбент	Стрептоцид	Норсульфазол	Прокаин	Левамизол	Кофеин
$V_a^*, \text{см}^3/\text{г}$	F400	0.22	0.21	0.24	0.09	0.21
	K835	0.21	0.17	0.27	0.13	0.19
	КАУ	0.17	0.17	0.21	0.09	0.18
	Акант	0.14	0.13	0.16	0.05	0.12
	972П	0.05	0.06	0.10	0.08	0.08
$V_{\text{ми}}^*, \text{см}^3/\text{г}$	F400	0.13	0.11	0.09	0.05	0.11
	K835	0.10	0.07	0.08	0.06	0.08
	КАУ	0.11	0.08	0.07	0.04	0.10
	Акант	0.06	0.07	0.04	0.03	0.07
	972П	0.03	0.03	0.03	0.01	0.03
$V_{\text{ми}}^*/V_a^*$	F400	0.59	0.52	0.38	0.56	0.52
	K835	0.48	0.41	0.30	0.46	0.42
	КАУ	0.65	0.47	0.33	0.44	0.56
	Акант	0.43	0.54	0.25	0.60	0.58
	972П	0.60	0.50	0.30	0.13	0.38
$V_a^*/V_{\text{ми}}^*$	F400	0.56	0.54	0.62	0.23	0.54
	K835	0.58	0.47	0.75	0.36	0.53
	КАУ	0.50	0.50	0.62	0.26	0.53
	Акант	0.58	0.54	0.67	0.21	0.50
	972П	0.31	0.38	0.63	0.50	0.50

Полнота использования пористого пространства сорбентов в целом уменьшается в следующем ряду ФВ: Пр>Стр>Коф=Нор>Лев. Эти данные справедливы для адсорбции веществ при максимальном насыщении поверхности адсорбента молекулами адсорбата, что в реальных условиях является практически недостижимым. Более значимой технологической характеристикой является объем микропористого пространства сорбента, который занимают молекулы ФВ с повышенной энергией адсорбции. Обобщая данные табл. 4, можно сказать, что эта величина убывает в ряду ФВ Стр>Коф=Лев=Нор>Пр, что удовлетворительно коррелирует со значениями объема молекул адсорбатов (табл. 1). Таким образом, несмотря на то, что прокаин может занять наибольший объем пористого пространства сорбентов, в реальных условиях он будет извлекаться менее эффективно, чем стрептоцид, кофеин и норсульфазол, согласно величин $V_{\text{ми}}^*$.

При сравнении сорбентов между собой следует обращать внимание как на долю доступных истинных микропор, так и на полноту заполнения адсорбционного пространства. Так, в случае адсорбции стрептоцида сорбент 972П характеризуется высокой степенью использования микропористого пространства (0.6), однако сравнительно низкое значение $V_a^*/V_{\text{ми}}^*$ (0.31) показывает нецелесообразность его использования для удаления стрептоцида. Преимущественно мезопористая (табл. 2) поверхность 972П предпочтительна для адсорбции более крупных молекул, например, прокаина, что и отражается в высоком значении величины $V_a^*/V_{\text{ми}}^*$ (0.63).

Для исследованных случаев адсорбции ФВ на АУ были рассчитаны величины изменения свободной энергии адсорбции Гиббса (табл. 5).

В целом значения энергии адсорбции Гиббса ФВ на АУ достаточно высоки по сравнению с непористым сорбентом (сажей). Разброс значений энергии адсорбции различных ве-

Таблица 5

Изменение свободной энергии адсорбции Гиббса ($-\Delta G$, кДж/моль)

АУ	Кофеин	Стрептоцид	Норсульфазол	Прокаин	Левомизол
F400	34.9	36.8	35.5	35.4	35.4
K835	33.0	33.2	34.8	36.2	37.1
КАУ	35.1	35.5	36.9	37.5	37.2
Акант	32.9	30.6	33.5	31.5	35.5
972П	30.9	31.7	32.3	29.4	27.1
Сажа	20.5	21.0	19.9	19.1	17.2

ществ не превышает 15 %. Изменение энергии адсорбции Гиббса на сорбентах F400, K835, КАУ выше, чем на Аканте и 972П. Это говорит о значительном энергетическом преимуществе микропористых АУ и перспективности их использования для очистки от исследуемых ФВ.

При описании экспериментальных изотерм адсорбции с помощью модельных уравнений адсорбции были рассчитаны параметры исследуемых моделей и их коэффициенты детерминации (табл. 6). Согласно установленным коэффициентам детерминации R^2 , модели Фрейндлиха и Редлиха–Петерсона наиболее точно опи-

Таблица 6

Сравнение параметров моделей изотерм адсорбции ФВ на АУ

ФВ	АУ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха			Модель БЭТ			Модель Редлиха–Петерсона	Модель Дубинина–Радushкевича				
		a_m^*	K	R^2	K	n	R^2	a_m^*	K	R^2	R^2	$K \cdot 10^3$	a_m^*	E^{**}	R^2	
Про- каин	F400	1.1	48.3	0.713	1.2	4.9	0.966	1.0	619	0.838	0.962	4.9	1.0	10.1	0.952	
	КАУ	0.9	29.0	0.559	0.9	6.2	0.986	0.8	402	0.711	0.984	3.3	0.7	12.3	0.814	
	K835	1.2	21.0	0.697	1.1	5.1	0.971	1.0	230	0.743	0.929	4.1	0.9	11.0	0.762	
	Акант	0.7	9.6	0.570	0.6	5.3	0.969	0.5	232	0.811	0.972	7.2	0.6	8.3	0.716	
	972Р	0.5	7.6	0.867	0.4	4.9	0.948	0.3	228	0.912	0.936	17.7	0.4	5.4	0.890	
Стреп- тоцид	F400	1.8	34.7	0.816	1.9	4.3	0.971	1.8	2828	0.820	0.948	5.8	1.5	9.3	0.917	
	КАУ	1.4	48.8	0.824	1.5	5.2	0.949	1.4	3619	0.840	0.982	5.1	1.3	9.9	0.954	
	K835	1.7	12.9	0.841	1.7	3.3	0.980	1.7	856	0.844	0.984	8.4	1.2	7.7	0.793	
	Акант	1.2	6.5	0.836	0.9	3.8	0.987	1.1	446	0.848	0.986	11.9	0.9	6.5	0.783	
	972Р	0.4	24.5	0.990	0.4	8.8	0.873	0.4	1979	0.982	0.989	9.9	0.4	7.1	0.994	
Нор- суль- фазол	F400	1.3	103.6	0.898	1.6	4.5	0.943	1.2	1670	0.925	0.923	4.7	1.2	10.3	0.982	
	КАУ	1.0	46.6	0.699	1.1	4.9	0.980	1.0	701	0.760	0.997	4.8	0.9	10.2	0.936	
	K835	1.0	18.9	0.790	1.0	4.3	0.980	0.9	286	0.825	0.957	5.9	0.8	9.2	0.798	
	Акант	0.8	54.6	0.570	0.8	6.9	0.944	0.7	1567	0.769	0.964	3.3	0.7	12.3	0.927	
	972Р	0.4	29.4	0.019	0.4	10.0	0.969	0.3	7851	0.599	0.898	4.5	0.4	10.5	0.917	
Лева- мизол	F400	0.6	22.4	0.390	0.6	7.2	0.978	0.6	2789	0.466	0.984	5.3	0.6	9.7	0.904	
	КАУ	0.6	15.8	0.363	0.5	7.0	0.978	0.5	1850	0.419	0.972	6.5	0.5	8.8	0.856	
	K835	0.9	20.1	0.741	0.8	5.4	0.974	0.9	2350	0.761	0.982	6.8	0.8	8.6	0.911	
	Акант	0.4	27.4	0.598	0.4	5.9	0.983	0.3	3185	0.618	0.977	5.4	0.3	9.6	0.928	
	972Р	0.5	1.3	0.988	0.3	1.9	0.955	0.5	143	0.988	0.987	71.0	0.4	2.7	0.929	
Кофе- ин	F400	1.5	23.6	0.865	1.5	4.2	0.958	1.5	7242	0.866	0.897	5.3	1.2	9.7	0.784	
	КАУ	1.3	34.1	0.841	1.4	4.6	0.955	1.3	10822	0.846	0.927	6.4	1.2	8.8	0.968	
	K835	1.4	11.7	0.904	1.4	3.2	0.970	1.4	3507	0.906	0.983	11.3	1.1	6.7	0.891	
	Акант	0.9	37.4	0.753	0.9	5.4	0.884	0.9	11194	0.748	0.960	6.0	0.8	9.1	0.954	
	972Р	0.6	22.7	0.733	0.6	7.0	0.911	0.6	8660	0.803	0.926	7.5	0.6	8.2	0.902	

* В ммоль/г; ** в кДж/моль.

сывают экспериментальные данные.

Величины энергии адсорбции E , рассчитанные по модели Дубинина–Радushkevича (табл. 6), позволяют определить природу процесса адсорбции. Адсорбция ФВ на сорбенте 972П характеризуется низкими значениями энергии адсорбции и носит преимущественно физический характер. В остальных случаях химическое взаимодействие молекул ФВ с поверхностными группами АУ оказывает заметное влияние на процесс адсорбции ($E > 8$ кДж/моль).

Предельная адсорбционная емкость a_m рассчитанная с помощью моделей Ленгмюра, БЭТ и Дубинина–Радushkevича (табл. 6) для КАУ, F400 и Аканта уменьшаются в ряду Стр>Коф>Нор>Пр>Лев, для К835 — Стр>Коф>Пр>Нор>Лев. На угле 972П не наблюдается одинаковой зависимости между величинами констант, рассчитанными по разным моделям. Однако наиболее приближенной к полученным экспериментальным данным является зависимость между константами, рассчитанными по модели Фрейндлиха: Коф>Пр=Стр=Нор=Лев.

Эти закономерности соответствуют полученным экспериментальным данным (рис. 1), что свидетельствует о применимости всех рассмотренных моделей для описания процесса адсорбции изучаемых ФВ на АУ.

В качестве примера для сравнения математических моделей при описании экспериментальных данных рассмотрен случай адсорбции прокаина на К835 (рис. 2).

Исследуемые модели с разной точностью описывают процесс адсорбции ФВ на АУ. Для описания и прогноза адсорбции ФВ в области низких равновесных концентраций (до 0.2 ммоль/дм³) рекомендуется использовать модели Дубинина–Радushkevича и Фрейндлиха. Модель Дубинина–Радushkevича предполагает объемный механизм заполнения микропор и позволяет с высокой точностью прогнозировать закономерности адсорбции при заполнении пористого пространства с повышенной энергией адсорбции, что характерно для низких степеней насыщения сорбента. В случае приближения равновесной концентрации раствора к пределу раствори-

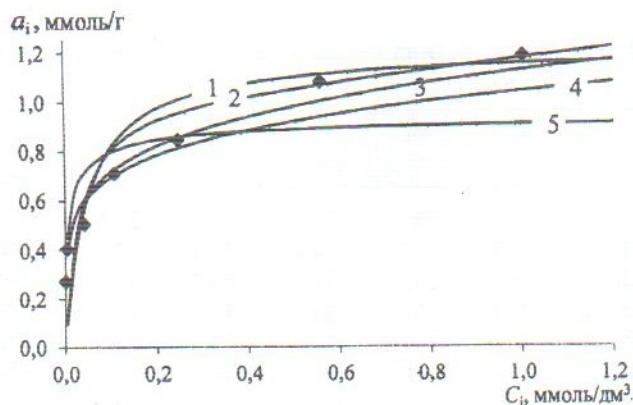


Рис. 2. Сравнение моделей Ленгмюра (1), БЭТ (2), Фрейндлиха (3), Редлиха–Петерсона (4) и Дубинина–Радushkevича (5) при описании экспериментальных данных.

мости ФВ экспериментальные данные наиболее точно описываются с помощью моделей БЭТ и Ленгмюра.

Достоверность описания изотерм полуэмпирической моделью Редлиха–Петерсона в значительной степени зависит от количества экспериментальных точек в целевой области равновесных концентраций. Эта модель может быть использована для расчета значений адсорбции во всем диапазоне исследуемых равновесных концентраций при условии наличия достаточного количества экспериментальных данных.

Таким образом, для прогнозирования закономерностей равновесной адсорбции при доочистке воды от остаточных концентраций ФВ целесообразно использовать модели Дубинина–Радushkevича и Фрейндлиха. При удалении высоких концентраций ФВ, например, в случае адсорбционной очистки сточных вод фармацевтических производств, наиболее адекватно спрогнозировать адсорбционную емкость сорбентов позволят модели Ленгмюра и БЭТ.

ВЫВОДЫ. Степень заполнения пористого пространства сорбентов в целом уменьшается в следующем ряду ФВ: Пр>Стр>Коф=Нор>Лев. Относительная доля доступных истинных микропор в общем удельном объеме уменьшается в ряду Стр>Коф=Лев=Нор>Пр. Преимущественно микропористые сорбенты F400, КАУ и К835 проявляют большую адсорбционную активность по отношению к исследуемым ФВ,

чем более мезопористые сорбенты Акант и 972П. При этом величины адсорбции ФВ в области равновесных концентраций, близких к нулю, в значительной степени определяются природой, количеством и состоянием поверхностных групп АУ и структурных единиц ФВ.

Моделі Дубинина–Радущкевича і Фрейн-дліха дозволяють адекватно прогнозувати значення адсорбції в області рівноважних концентрацій до 0.2 ммоль/дм³. Моделі Ленгмюра і БЭТ применимы для описання процесу адсорбції при приближенні до насиченню.

МОДЕЛЮВАННЯ РІВНОВАЖНОЇ АДСОРБЦІЇ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН НА РІЗНОПОРИСТОМУ АКТИВНОМУ ВУГІЛЛІ

Є.О.Корж*, Н.А.Клименко, С.К.Смолін, Р.Е.Кемалова

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, бульвар академіка Вернадського, 42, Київ, 03680, Україна

* e-mail: ads114@rambler.ru

Досліджено закономірності рівноважної адсорбції стрептоциду, норсульфазолу, прокаїну, левамизолу і кофеїну на активному вугіллі з різною пористою структурою і хімією поверхні. Встановлено співвідношення об'єму доступних для адсорбції фармацевтичних речовин істинних мікропор до загального питомого адсорбційного об'єму, що визначає вибірковість адсорбції. Зміни енергій адсорбції Гіббса свідчать про значну енергетичну перевагу сорбентів з розвинутою мікропористістю. Високі значення коефіцієнтів детермінації показали придатність моделей Фрейндіха та Редліха–Петерсона для опису експериментальних даних.

Ключові слова: рівноважна адсорбція, активне вугілля, фармацевтичні речовини, водні розчини, моделювання.

MODELING OF EQUILIBRIUM ADSORPTION OF PHARMACEUTICAL SUBSTANCES ON ACTIVATED CARBONS WITH DIFFERENT POROUS STRUCTURE

E.A.Korzh*, N.A.Klymenko, S.K.Smolyn, R.E.Kemalova

Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 42 Academic Vernadsky bulv., Kyiv, 03680, Ukraine

* e-mail: ads114@rambler.ru

The regularities of equilibrium adsorption of sulfanilamide, sulfathiazole, procaine, levamisole and caffeine on activated carbons with different porous structure and surface chemistry were investigated. The relation of available for pharmaceuticals adsorption volume of true micropores to the total adsorption specific volume determining the selectivity of adsorption was established. Changes of Gibbs adsorption energies show a significant energy advantage of sorbents with developed microporosity. The high values of determination coefficients showed the applicability of Freundlich and Redlich–Peterson models for describing of experimental data.

К е у о r d s: равновесная адсорбция, активные угли, фармацевтические вещества, водные растворы, моделирование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment. A review. Pt. I // *Chemosphere*. -2009. -75, № 4. -P. 417–434.
2. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment. A review. Pt. II // *Ibid*. -2009. -75, № 4. -P. 435–441.
3. Козановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. -Київ: Наук. думка, 1983.
4. Fallou H., Cimetiere N., Giraudet S. et al. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations // *J. Env. Management*. -2016. -166. -P. 544–555.
5. Kyzas G.Z., Fu J., Lazaridis N.K. et al. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials // *J. molecular liquids*. -2015. -209. -P. 87–93.
6. Дикусар Е.А., Петкевич С.К., Поткин В.И., Степин С.Г. Синтез производных стрептоцида // *Материалы 70-й науч. сессии сотрудников ун-та "Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации"*. -2015. -С. 166–167.
7. Гонких Т.В., Лавриненко И.А., Резван С.Г., Вашанов Г.А. Исследование влияния норсульфазола натрия на гемолитическую и кислотною резистентность эритроцитов донорской крови // *Вестн. Воронеж. гос. ун-та*. -2005. -№ 1. -С. 152–155.
8. Хабзузов И.П., Александров И.Д. К вопросу о влиянии левамизола на иммунный статус молодняка крупного рогатого скота // *Ветеринарная патология*. -2012. -№ 1. -С. 97–105.
9. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. -М.: Мир, 1991.
10. Машковский М.Д. Лекарственные средства. -16-е изд., перераб., испр. и доп. -М.: Новая волна, 2012.

11. Клименко Н.А., Гречаник С.В., Безпояско В.А., Савчина Л.А. // Химия и технол. воды. -2013. -35, № 6. -С. 470–481.
12. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. -Киев: Наук. думка, 1977.
13. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM D 4607 – 14.
14. Boehm H.P. Surface oxides and their analysis: a critical assessment // Carbon. -2002. -40, № 2. -Р. 145–149.
15. Khan M.N., Sarwar A. Determination of point zero charge of natural and treated adsorbents // Surf. Rev. Lett. -2007. -14, № 3. -Р. 461–469.
16. Селеменев В.Ф., Славинская В.Г., Хохлов В.Ю., Иванов В.А. Практикум по ионному обмену. - Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004.
17. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. -Киев: Наук. думка, 1977.
18. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. -Киев: Техника, 1981.
19. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия—фтор // Электронная обработка материалов. -2012. -48, № 6. -С. 65–73.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость /: Пер. с англ., 2-е изд. -М.: Мир, 1984.
6. Dikumar E.A., Petkevich S.K., Potkin V.I., Stepin S.G. Synthesis of sulfanilamide derivatives. *Achiev. of fundamental clin. med. and pharm.*: Proc. 70th sci. session (Vitebsk, 2015). P. 166. [in Russian].
7. Tonkych T.V., Lavrinenko I.A., Rezvan S.G. Vashanov G.A. Research of sodium sulfanilamide impact on hemolytic and acid resistance of erythrocytes of donor blood. *Vestnik Voronezh. University*. 2005. (1): 152. [in Russian].
8. Khabuzov I.P., Aleksandrov I.D. At question about levamisole impact on immune status of young cattle. *Vet. Pathology*. 2012. (1): 97. [in Russian].
9. Doson R.M.C., Elliot D.C., Elliot W.H., Jones K.M. *Handbook of biochemist*. (Oxford: Oxford Univ. Press, 1986).
10. Mashkovsky M.D. *Pharmaceuticals*. (Moscow: Novaya Volna, 2012). [in Russian].
11. Klymenko N.A., Grechanik S.V., Bezpozasko V.A., Savchina L.A. The efficiency improving of water treatment by use activated carbon with advanced sorption characteristics. *J. Water Chem. Technol*. 2013. 35 (6): 470.
12. Koganovskii A.M., Klymenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. *Adsorption of organic substances from water*. (Kyiv: Khimiya, 1990). [in Russian].
13. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM D 4607–14.
14. Boehm H.P. Surface oxides and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. 40 (2): 145.
15. Khan M.N., Sarwar A. Determination of point zero charge of natural and treated adsorbents. *Surf. Rev. Lett*. 2007. 14 (3): 461.
16. Selemenov V.F., Slavinskaya V.G., Hohlov V.Ju., Ivanov V.A. *Practicum at ion exchange*. (Voronezh: Voronezh. Univ. Press, 2004). [in Russian].
17. Koganovskii A.M., Levchenko T.M., Kirichenko V.A. *Adsorption of dissolved solids*. (Kyiv: Naukova dumka, 1977). [in Russian].
18. Koganovskii A.M., Levchenko T.M., Roda I.G., Marytovskii R.M. *Adsorption technology of sewage water purification*. (Kyiv: Tekhnika, 1981). [in Russian].
19. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya. Use of adsorption models for equilibrium description in aluminum hydroxide—fluor system. *Electronic Proc. Mat*. 2012. 48 (6): 65. [in Russian].
20. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. (London: Academic Press, 1982).

REFERENCES

Поступила 09.06.2016

УДК 544.723.21

Н.В.Сыч*, С.И.Трофименко, А.М.Пузий, М.М.Цыба, В.М.Викарчук

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

** e-mail: nataliya_sych@ukr.net*

Исследованы характеристики пористой структуры и сорбционные свойства активированных углей (АУ), полученных из кочерыжек кукурузы и кизиловой косточки химическим активированием с использованием H_3PO_4 . Удельная поверхность по БЭТ для АУ из кукурузных кочерыжек достигает почти 2070, а из кизилковых косточек — 2160 $\text{m}^2/\text{г}$. Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получать высокопористые угли с высокой сорбционной способностью по отношению к техногенным загрязнителям.

Ключевые слова: лигноцеллюлоза, пористая структура, сорбционные свойства, высокопористый активированный уголь.

ВВЕДЕНИЕ. Быстрый темп индустриализации, увеличение численности населения и стихийная урбанизация приводят к сильному загрязнению водного бассейна и окружающих почв. Основными источниками загрязнения пресной воды являются необработанные коммунальные и токсичные промышленные отходы.

Для очистки воды применяют разные методы, такие как химическое окисление, коагуляция, хлорирование, экстракция при помощи растворителей, жидкостная мембранная адсорбция. Среди перечисленных адсорбция является наиболее широко используемым методом для предотвращения разных промышленных выбросов, а активированный уголь — преимущественным адсорбентом для очистки вод с малым содержанием загрязняющего компонента.

Дешевые адсорбенты, экономически выгодные для широкомасштабного проведения водоподготовки, очистки загрязненных вод, удаления ионов тяжелых металлов, играют важную роль в сорбционных процессах. В этом аспекте использование остатков переработки аграрной продукции в качестве исходного сырья для создания дешевых и ценных углеродных адсорбентов является интересной стратегией, которая дает возможность решать проблемы утилизации отходов.

Несмотря на широкое применение углеродных адсорбентов сорбционные технологии остаются достаточно дорогим процессом. Попытки проведения регенерации отработанных адсорбентов приводят к образованию дополнительных загрязнителей. Сложившаяся ситуация принуждает к поиску новых разновидностей дешевого сырья для получения активированных углей. Для разрешения существующей проблемы современные исследования фокусируются на создании более дешевых сорбционных материалов [1–5].

Цель работы — получение образцов высокопористого активированного угля из кочерыжек кукурузы и косточек кизила химической активацией ортофосфорной кислотой, изучение характеристик пористой структуры, тестирование сорбционных свойств по веществу-маркеру — метиленовому голубому — и прогноз пригодности таких сорбционных материалов для извлечения техногенных загрязнителей.

В настоящее время проведено много исследований по созданию дешевых адсорбентов из доступных лигноцеллюлозных материалов, которые образуются в избытке в процессе переработки аграрной продукции. В этом контексте поиск относительно дешевого сырья, экономически оправданного, позволяющего полу-

© Н.В.Сыч, С.И.Трофименко, А.М.Пузий, М.М.Цыба, В.М.Викарчук, 2016

чать активные угли с характеристиками, превосходящими характеристики традиционных адсорбентов, является очень своевременным и оригинальным решением [6]. Использование отходов переработки аграрной продукции для приготовления активированного угля является также по-настоящему важным с точки зрения их вклада в уменьшение средств на утилизацию и одновременно поддержкой мероприятий по защите окружающей среды. Это представляет практическую ценность при создании активированных углей из аграрных отходов. Фруктовые косточки и скорлупа являются особенно интересными в этом плане, поскольку они образуются в результате переработки аграрной продукции в пищевой промышленности в больших количествах, достаточных для получения дешевых и, в то же время, эффективных сорбирующих материалов. Таким образом, их повторное использование в качестве вторичного сырья вносит значительный вклад в стратегию минимизации отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Образцы активированного угля получали методом химической активации кочерыжек кукурузы и косточек кизила ортофосфорной кислотой в качестве модификатора. В работах, посвященных химической активации лигноцеллюлозного сырья, отмечается высокая эффективность активированного угля за счет использования H_3PO_4 [7, 8].

Для получения данных о развитии пористой структуры синтезированных адсорбентов проводили адсорбцию азота. Этот метод предполагает определение объема газа, поглощенного навеской сорбента. Количество поглощенного азота определяли по разнице показателей давления между рассчитанным и равновесным давлением в системе. По построенным изотермам сорбции-десорбции этого адсорбтива и при помощи программного обеспечения определяли удельную поверхность по БЭТ, удельную поверхность микро- и мезопор, объем пор сорбционного материала. Изотермы сорбции азота получали при температуре -196°C при помощи прибора NOVA 2200 (Quantachrome, USA). Перед проведением определенных измерений проводили дегазацию при 180°C под давле-

нием 133.3 Па на протяжении 20 ч.

Суммарный объем пор оценивали, превращая количество поглощенного азота при относительном давлении 0,99 к объему жидкого азота. Объемы микропор ($V_{\text{мл}}$) и мезопор ($V_{\text{ме}}$) рассчитывали из кумулятивного распределения как объемы пор менее 2 и 2–50 нм соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота образцами активированных углей, полученных из лигноцеллюлозного сырья — кочерыжек кукурузы и косточек кизила — путем химической активации H_3PO_4 . Характер изотерм свидетельствует о том, что химическая активация значительно влияет на развитие пористой структуры. Импрегнирование измельченных кочерыжек кукурузы без добавления ортофосфор-

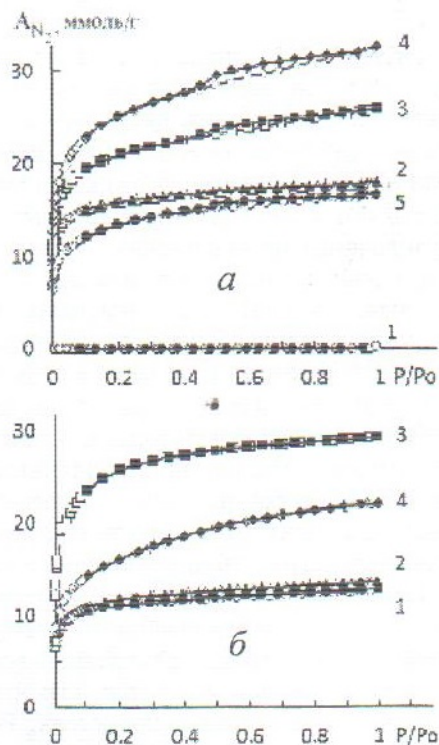


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота активированными углями из кочерыжек кукурузы (а), полученных без активации ортофосфорной кислотой (1) и при коэффициентах пропитки, IR : 2 — 0.5; 3 — 0.75; 4 — 1.0; 5 — 1.25, и кизильных косточек (б) при IR : 1 — 0.5; 2 — 0.75; 3 — 1.0; 4 — 1.25. Температура активирования — 400°C , время выдержки — 1 ч.

ной кислоты практически не оказывает влияния на развитие пористой структуры, в то время как увеличение количества импрегнанта ($IR = 0.5—1.0$) резко меняет ход изотерм, превращая их из изотерм I типа в изотермы смешанного I и IV типа (рис. 1, а). В области низких значений относительного давления P/P_0 изотермы имеют четкие черты изотерм I типа, характеризующиеся адсорбцией в микропорах. На следующем отрезке изотерм наблюдается незначительный подъем, который ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах. Петли гистерезиса, которые появляются в интервале значений относительного давления P/P_0 0.5—0.8, также свидетельствуют о наличии переходных пор. Изотермы АУ, полученных из кизиловой косточки (рис. 1, б) при $IR = 0.5—1.0$, имеют признаки изотерм I типа. Только при $IR = 1.25$ изотерма приобретает вид изотерм II типа по классификации IUPAC [8].

Характеристики пористой структуры активированных углей, полученных при температуре 400 °С и продолжительности активации 1 ч, представлены в таблице. Как видно из приведенных данных, удельная поверхность по БЭТ для активированного угля из кукурузных кочерыжек, как и для АУ из кизилловых косточек, возрастает до коэффициента пропитки $IR = 0.1$. Для АУ из кукурузных кочерыжек удается развить пористую структуру до величины удельной поверхности по БЭТ ($S_{БЭТ}$) 2070 м²/г, а при получении активированного угля из кизиловой косточки равняется 2160 м²/г. При этом максимальное значение объема микропор (V_{mi}) для АУ из кукурузных кочерыжек достигает 0.78 см³/г, а для АУ из кизилловых косточек — 0.59 см³/г. Максимальное значение объема мезопор (V_{me}) для АУ из кукурузных кочерыжек достигает 0.35 см³/г при коэффициенте пропитки 1.0, а для АУ из кизилловых косточек — 0.43 см³/г при $IR=1.25$. Общий объем пор (V_{tot}) для АУ из кукурузных кочерыжек составляет 1.13 см³/г, а для АУ из кизилловых косточек — 1.02 см³/г. Таким образом, изменяя значения коэффициента пропитки, можно управлять характеристиками пористой структуры. Это позволяет получать высокопористые активированные угли с регулируемой пористой структурой. Сравнение

Характеристики пористой структуры исследованных активированных углей

IR	$S_{БЭТ},$ m^2/g	V_{mi}	V_{me}	V_{tot}	V_{mi}/V_{tot}
		cm^3/g			
Активированный уголь из кочерыжек кукурузы					
0.5	1340	0.52	0.11	0.63	81
0.75	1750	0.65	0.24	0.90	70
1.0	2070	0.78	0.35	1.13	66
1.25	1100	0.43	0.15	0.58	67
Активированный уголь из косточек кизила					
0.5	940	0.31	0.14	0.44	69
0.75	990	0.29	0.18	0.47	62
1.0	2160	0.59	0.43	1.02	58
1.25	1310	0.33	0.43	0.76	43

характеристик пористой структуры образцов показывает, что максимальная удельная поверхность по БЭТ для активированного угля из кочерыжек кукурузы и угля из косточек кизила достигается при $IR = 1.0$. АУ, полученный из кукурузных кочерыжек, в основном микропористый, из кизилловых косточек — мезопористый.

Активированные угли с такими высокими характеристиками пористой структуры могут быть достаточно эффективно использованы при очистке вод от красителей и других органических загрязнителей. Такие красители, как метиленовый голубой (МГ), являются веществами, при помощи которых можно тестировать наличие микро- и мезопор у активированного угля за счет того, что молекулы МГ имеют большой размер и молекулярную массу. Именно этот краситель применяют в качестве маркера, при помощи которого можно оценить сорбционную способность образцов адсорбентов. Зависимость адсорбции МГ на углях от равновесной концентрации красителя приведена на рис. 2. Изотермы адсорбции метиленового голубого, полученные на образцах активированных углей, характеризуются резким подъемом в области низких равновесных концентраций. В области равновесных концентраций 400—600 мг/л наблюдается тенденция к насыщению. При этом значения сорбционной емкости, которые достигаются при значительных равновесных концентрациях, колеблются от 100 до 200 мг/л

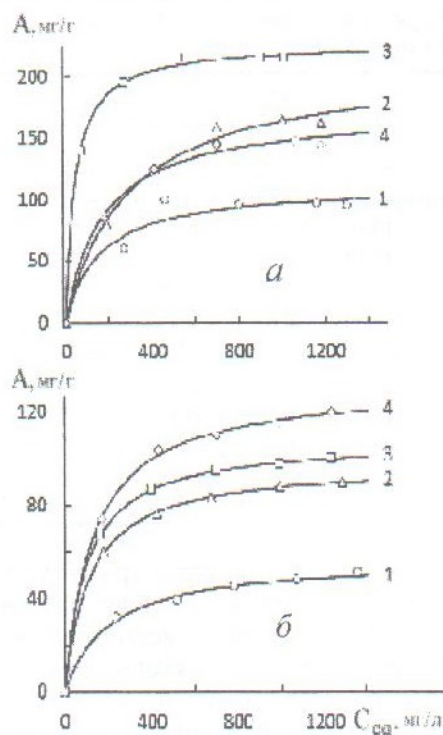


Рис. 2. Изотермы адсорбции метиленового голубого активированными углями из кукурузных кочерыжек (а), полученных при коэффициентах пропитки IR: 1 — 0.25; 2 — 0.5; 3 — 0.75; 4 — 1.0, и кизилевых косточек (б) при IR: 1 — 0.5; 2 — 0.75; 3 — 1.0; 4 — 1.25.

для активированного угля из кукурузных кочерыжек и от 50 до 120 — для активированного угля из кизилевой косточки. Эти показатели хорошо согласуются с сорбционной активностью высокопористых образцов промышленных углей, что подтверждает целесообразность переработки такого лигноцеллюлозного сырья в сорбционные материалы. Полученные результаты позволяют рассматривать предлагаемый способ переработки отходов, образующихся в процессе переработки лигноцеллюлозы, в качестве приемлемого варианта для очистки вод от техногенных загрязнителей.

ВЫВОДЫ. Получены активированные угли из лигноцеллюлозного сырья — кочерыжек кукурузы и кизилевой косточки путем химической активации с использованием H_3PO_4 . Исследованы характеристики пористой структуры и сорбционные свойства данных активи-

рованных углей. Переработка лигноцеллюлозных отходов позволяет получать высокопористые угли. Определено, что удельная поверхность по БЭТ для активированного угля из кукурузных кочерыжек достигает почти 2000, а из кизилевых косточек — 2160 м²/г. Переработка лигноцеллюлозных отходов дает возможность получать высокопористые угли, которым свойственна также и довольно высокая селективность по отношению к техногенным загрязнителям, образованным выбросами металлургических предприятий, гальванических производств, ТЭС и др.

ОДЕРЖАННЯ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНОЇ СИРОВИНИ

Н.В.Сич*, С.І.Трофименко, О.М.Пузий, М.М.Циба, В.М.Вікарчук

Інститут сорбції та проблем екології НАН України, вул. генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

* e-mail: nataliya_sych@ukr.net

Досліджено характеристики поруватої структури та сорбційні властивості активованого вугілля (АВ), отриманого із качанів кукурудзи та кизилевих кісточок шляхом хімічної активації з використанням H_3PO_4 . Знайдено, що питома поверхня за БЕТ для АВ з кукурудзяних качанів досягає майже 2070, а з кизилевих кісточок — 2160 м²/г. Переробка лігноцелюлозних відходів дозволяє одержувати високопорувате вугілля з високою сорбційною селективністю по відношенню до техногенних забруднень.

Ключові слова: лігноцелюлоза, порувата структура, сорбційні властивості, високопорувате активоване вугілля.

PREPARATION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ACTIVATED CARBON FROM LIGNOCELLULOSIC PRECURSORS

N. V. Sych*, S. I. Trofymenko, A. M. Puziy, N. N. Tsyba, V. M. Vikarchuk

Institute for Sorption and Problem of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

* e-mail: nataliya_sych@ukr.net

Porous structure and sorption properties of activated carbons from corn cob and dogwood stone, obtained

by chemical activation with H_3PO_4 have been investigated. It was found that BET surface area for ACs from corncob and dogwood stone reaches 2070 and 2160 m^2/g respectively. The lignocellulosic wastes processing allows obtaining porous materials with high adsorption capacity towards industrial pollutants.

Key words: lignocellulose, porous structure, adsorption properties, highly porous carbon.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aworn A., Thiravetyan P., Nakbanpote W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. -2008. -82. -P. 279–285.
2. Heschel W., Klose E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon // *Fuel*. -1995. -74. -P. 1786–1791.
3. El-Hendawy A.-N.A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass // *Appl. Surf. Sci.* -2005. -252. -P. 287–295.
4. El-Hendawy A.-N.A., Samra S.E., Girgis B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs // *Colloids Surf.* -2001. -A 180. -P. 209–221.
5. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* -2007. -11. -P. 1966–2005.
6. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. et al. Elucidation of the Ion Binding Mechanism in Heterogeneous Carbon-Composite Adsorbents // *Carbon*. -2001. -39. -P. 2313–2324.
7. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. Oxygen and Phosphorus Enriched Carbons from Lignocellulosic Material // *Carbon*. -2007. -45. -P. 1941–1950.
8. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // *Pure and Appl. Chem.* -1985. -51, № 4. -P. 603–619.

REFERENCES

1. Aworn A., Thiravetyan P., Nakbanpote W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2008. 82: 279.
2. Heschel W., Klose E. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*. 1995. 74: 1786.
3. El-Hendawy A.-N.A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Appl. Surf. Sci.* 2005. 252: 287.
4. El-Hendawy A.-N.A., Samra S.E., Girgis B.S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids Surf.* 2001. A 180: 209.
5. Ioannidou O., Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2007. 11: 1966.
6. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A. Elucidation of the Ion Binding Mechanism in Heterogeneous Carbon-Composite Adsorbents. *Carbon*. 2001. 39: 2313.
7. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. Oxygen and Phosphorus Enriched Carbons from Lignocellulosic Material. *Carbon*. 2007. 45: 1941.
8. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniska T. Reporting Physisorption Data for Gas/ Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Appl. Chem.* 1985. 51(4): 603.

Поступила 30.05.2016

УДК 669.018:543.421:54-32

Л.О.Омельянчик¹, Н.П.Синяєва^{1*}, О.В.Луганська¹, В.М.Пряхіна², Л.Г.Курченко²

ВИЗНАЧЕННЯ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ У СТАЛЯХ ТА СПЛАВАХ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

¹ Запорізький національний університет, вул. Жуковського, 66, Запоріжжя, 69600, Україна

² Державний науково-дослідний та проектний інститут титану, проспект Соборний, 180, Запоріжжя, 69035, Україна

* e-mail: sinyaeva.1941@mail.ru

Запропоновано методику атомно-абсорбційного визначення легуючих елементів у сталях та сплавах на основі нікелю. Обрано оптимальні умови переведення проби у розчин для забезпечення дисперсності аерозолі. Встановлено, що найкращим розчинником є суміш концентрованих кислот HCl і HNO₃ у співвідношенні 1:9 із застосуванням спектрохімічного буферу складу 10 % NH₄Cl і 2 % KCl (5:1).

Ключові слова: легуючі елементи, сталі, сплави на основі нікелю, атомно-абсорбційний метод

ВСТУП. Проблема виробництва сплавів на основі нікелю зі спеціальними властивостями пов'язана з легуванням хромом, алюмінієм, рідкісноземельними елементами (ітрієм), сталей — нікелем, хромом, манганом, купрумом, титаном [1]. Актуальним завданням сучасного хімічного аналізу є розробка раціональних експресних методів аналізу [2, 3]. Запропоновані останнім часом методики атомно-абсорбційного визначення елементів з однієї наважки відображають тенденції розвитку аналітичної практики [3, 4]. Методика визначення хрому, алюмінію, ітрію, феруму, нікелю, мангану, купруму та титану, запропонована нами, ґрунтується на відомих умовах проведення атомно-абсорбційного аналізу. Відмінність даної методики від існуючих полягає у тому, що для визначення масової частки легуючих елементів з використанням ламп з порожнистим катодом і монохроматором Черні–Тернера виміри проведено на спектрофотометрі з джерелом суцільного спектру (ксенонова лампа високого тиску Contr AA 300). Спектрофотометр має подвійний [5] монохроматор високої роздільної здатності, призму та дифракційну ґратку Ешельє. Калібрування довжини хвилі монохроматора відбувається на основі фізично існуючих ліній неону (джерело — неонова лампа); корекція фону — виміри

неселективного поглинання, що міститься поряд з лінією селективного поглинання. Аналіз на вміст елементів у пробі з однієї наважки виконується послідовно, можливе також визначення одного елементу на декількох довжинах хвиль у широкому динамічному діапазоні від 0.0044 до 4 од. абсорбції. Застосування ксенонової лампи наближує метод за чутливістю до способу електротермічної атомізації.

Прилад нової генерації спектрометра Contr AA 300 з високою роздільністю та селективністю атомно-абсорбційного методу аналізу надає можливість з використанням одного джерела випромінювання проводити мультиелементний послідовний експресний аналіз елементів у сплавах на основі нікелю та сталях. Великий динамічний діапазон полум'яного атомно-абсорбційного аналізу елементів забезпечує значний інформаційний матеріал для розробників методик аналізу та технологів.

Переваги одного джерела випромінювання світла для визначення всіх елементів такі: можливість використання альтернативних спектральних ліній, інтенсивність поглинання яких менша, ніж у традиційних резонансних ліній, похибки вимірів при цьому незначні; не потрібне додаткове джерело випромінювання для корекції фону; можливість одночасної рес-

страції аналітичного сигналу частини спектру атомного поглинання та частини спектру фонові корекції; відсутність витрат чутливості вимірів при корекції фону; реєстрація достатньо широкого спектрального інтервалу поблизу аналітичної лінії визначуваного елемента. Такі обставини надають значно більше інформації для виявлення причини, урахування або усунення фону, ніж при використанні традиційних атомно-абсорбційних приладів з джерелом випромінювання — лампою з порожнистим катодом.

Використання лінійних детекторів додає третю координату до аналітичного сигналу (абсорбція—довжина хвилі—час), що дозволяє одержати детальнішу інформацію про природу фону. На приладах такої конструкції є можливість збільшувати і зменшувати чутливість. Але на даний час публікацій щодо багатоелементного аналізу недостатньо [5].

Мета нашої роботи — розробка методики багатоелементного аналізу легуючих елементів з однієї наважки у сплавах на основі нікелю та сталях, вибір способів калібрування, типу полум'я, універсального спектрохімічного буфера, оптимальної наважки проби, оцінки основного метрологічного параметру — вірності методики, а також апробації методики на приладах із селективним та суцільним джерелом випромінювання з різними методами корекції фону.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Матеріалом дослідження обрано сплав на основі нікелю, що містив ітрію. Мікроструктура сплаву — твердий розчин (γ) з наявністю інтерметалевої фази Ni_3Al , карбідів та евтектики. При вмісті ітрію від 0.25 до 1.1 % мас. змінювались розміри кількості евтектичної складової у сплав до її подрібнення і глобалізації прикордонних виділень. За наявності такої структури спостерігалась неоднорідність розподілення елементів у зливку, що необхідно було враховувати при підготовці проби до аналізу.

Іншим зразком для дослідження обрано сталь X18N9T з досить однорідною кристалі-

Т а б л и ц я 1

Хімічний склад зразків для розроблених методик

Тип сплаву	Вміст елементів, % мас.							
	Cr	Al	Y	Ti	Fe	Ni	Mn	Cu
На основі нікелю	19.56	12.30	0.25	—	0.09	Основа	—	—
	19.80	12.30	0.50	—	0.15	”	—	—
	20.00	12.50	0.90	—	0.12	”	—	—
	19.70	12.50	1.10	—	0.15	”	—	—
Сталь X18N9T	18.37	0.21	—	0.30	Основа	9.26	0.89	0.29

Т а б л и ц я 2

Умови проведення аналізу сплаву на основі нікелю та сталі

Елемент	λ , нм	d , мм	Суміш газів	n , л/год	z , нм
Cr	359.4	100	C_2H_2 —повітря	120–736	6
Cr	359.4	50	C_2H_2 — NO_2	245–470	4
Al	309.3	50	”	245–472	5
Y	410.23	50	”	315–589	6
Ni	232.00	100	C_2H_2 —повітря	68–635	5
Ni	341.47	100	”	68–635	5
Ni	346.16	100	”	68–635	5
Fe	373.7	100	”	68–635	6
Cu	324.75	100	”	40–600	5
Mn	279.48	100	”	68–635	5
Ti	364.26	50	C_2H_2 — NO_2	315–589	7

П р и м і т к и. Наважка розведення для всіх елементів 0.5/100–1/100 г/см³; d — ширина пальника; n — співвідношення палива до окисника; z — зона просвічування полум'я.

чною структурою. Хімічний склад досліджених зразків наведено в табл. 1. Розробка методики полягала в наступному. Проби для аналізу розчиняли в суміші хлоридної та нітратної кислот (9:1) для забезпечення одержання дрібнодисперсного аерозолі [2].

Режими проведення атомно-абсорбційного аналізу наведені нижче.

Елемент: Cu 324, Cr 359, Ni 232, 341, 346, Mn 279, Y 410, Al 309, Fe 373; термін інтегрування, С:3; кількість пікселів: 7; кількість спектрів: 30; спектральне спостереження за довжи-

ною, нм : 0.38, 0.46, 0.27, 0.41, 0.41, 0.32, 0.37, 0.37, 0.37; 200пкс; фонові корекція — автоматично, з сталонним спектром.

Особливу увагу приділено оптимізації режиму горіння полум'я: його стехіометрії (співвідношення с/о), температури і робочої зони просвічування. Умови проведення аналізу сплаву на основі нікелю та сталі наведені в табл. 2.

Аналіз проводили на спектрометрі на 2–3 довжинах хвиль поглинання: вибирали ту лінію поглинання, де не спостерігався вплив основи сплаву (феруму або нікелю). Число пікселів, що входили в аналітичний сигнал, нараховувалося від 3 до 9, що відповідало ширині зареєстрованого спектру поглинання $\Delta\lambda$ від 0.005 до 0.015.

Пробу для досліджень готували наступним чином. Відбирали стандартизованим методом стружку, з лінійним розміром не більше 3 мм, від зливків сплавів або листів та прутків сталі масою згідно з табл. 2, додавали суміш концентрованих хлоридної та нітратної кислоти (9:1 або 3:1), в об'ємі 30 см³, нагрівали до повного розчинення наважки сплаву, охолоджували до температури навколишнього середовища, переводили в мірні колби, додавали 5 см³ 10 %-го розчину хлориду амонію та 1 см³ розчину 2 %-го хлориду калію, доливали водою до риски і перемішували, отримували вихідний розчин, який шляхом послідовного розведення розподіляли на аліквотні частки проби для визначення окремих елементів. Одержані розчини розпилювали в полум'я, температуру якого обирали залежно від типу режиму горіння суміші газів елемента; а довжину хвилі — характерну для аналізованого елемента. Калібрування виконували при кожному вмиканні атомно-абсорбційного спектрофотометра за спектром неонові лампи; кількість кожного елемента визначали за градувальними графіками (рисунок), побудованими за допомогою стандартних зразків [6].

У тому ж режимі полум'я і спектральних характеристик проведені виміри на спектрофотометрах SOLAARM, Analys 200, Hi-

tachi 180-80. В якості селективних джерел випромінювання на цих спектрофотометрах застосовано лампи з порожнистим катодом. Депресуючий вплив основи та супутніх елементів усували також введенням того ж спектрохімічного буферу. На приладі Hitachi 180-80 депресуючий вплив фону ліквідували, використовуючи ефект Зеємана. Порівняльні результати вимірювань на різноманітних спектрофотометрах наведені в табл. 3.

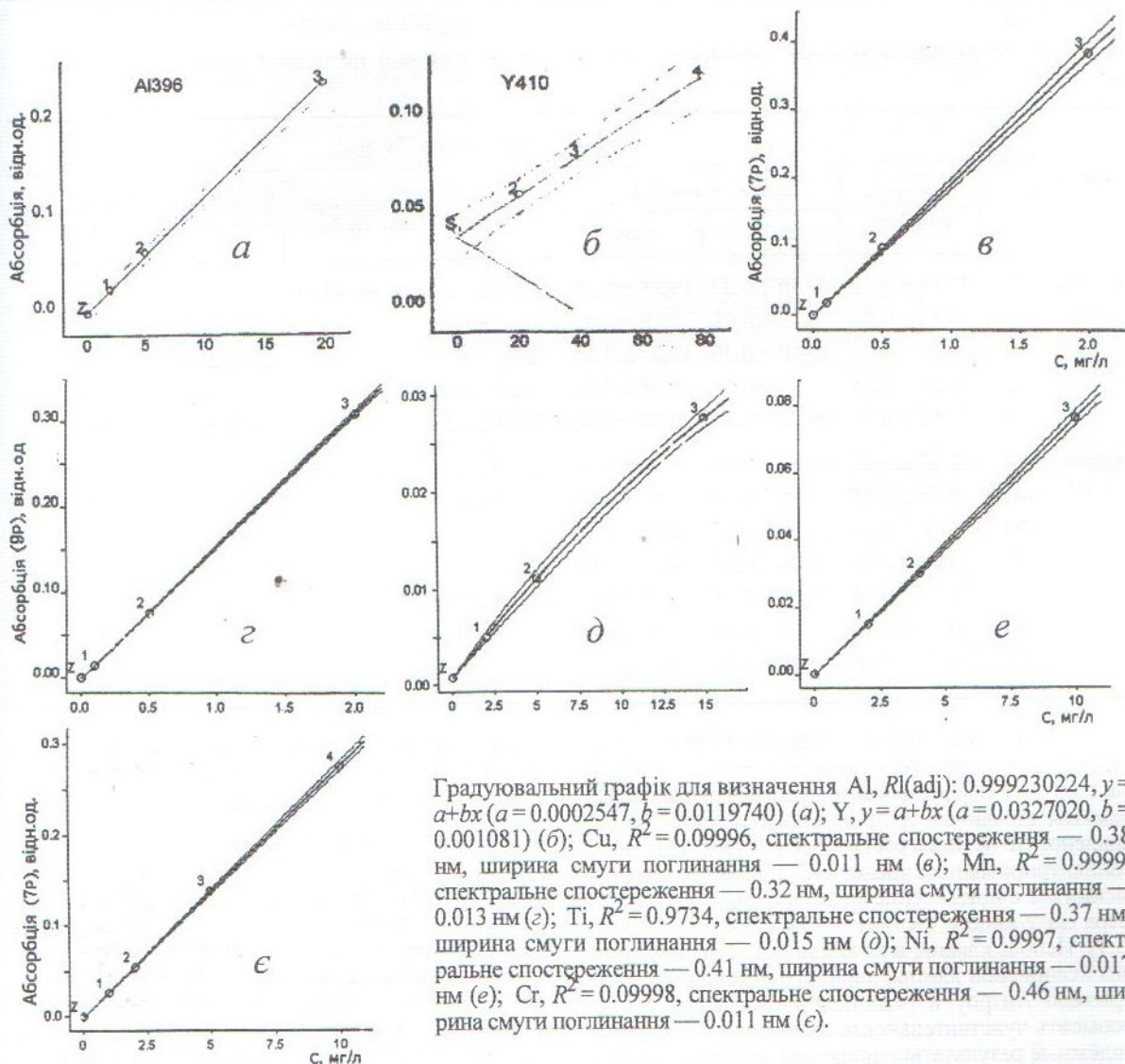
Таблиця 3

Порівняльні результати визначень легуючих елементів на спектрофотометрах Contr AA 300, SOLAARM, Analys 200 і Hitachi 180-80 ($n=10$, $P=0.95$)

Елемент	Визначено, % мас.			
	ContrAA 300	SOLAARM	Analys 200	Hitachi 180-80
Сплав на основі нікелю				
Cr	19.53 ± 0.20	19.56 ± 0.20	19.48 ± 0.23	19.50 ± 0.15
Fe	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.02
Al	12.30 ± 0.20	12.30 ± 0.20	12.34 ± 0.22	12.35 ± 0.03
Y	0.36 ± 0.03	0.37 ± 0.04	0.35 ± 0.02	0.37 ± 0.02
Ni	70.63 ± 0.52	70.48 ± 0.50	70.54 ± 0.46	70.64 ± 0.54
Сталь X18H9T				
Cr	18.37 ± 0.43	18.16 ± 0.50	18.37 ± 0.43	18.44 ± 0.40
Mn	0.89 ± 0.05	0.85 ± 0.06	0.88 ± 0.07	0.89 ± 0.040
Cu	0.29 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.29 ± 0.02	0.30 ± 0.02
Ni	9.26 ± 0.24	9.18 ± 0.22	9.23 ± 0.25	9.18 ± 0.25
Fe	71.11 ± 0.54	71.11 ± 0.54	71.00 ± 0.60	70.98 ± 0.56
Al	0.21 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.1 ± 0.02
Ti	0.29 ± 0.02	0.28 ± 0.02	0.28 ± 0.03	0.29 ± 0.02

Проведено порівняння одержаних результатів згідно з вимогами до перевірки вірності [6]. Результати наведені в табл. 4. Як видно з таблиці, вірність результатів визначення складових елементів сплавів підтверджено атомно-абсорбційним методом з використанням дрібних наважок, штучних домішок, що імітували хімічний склад сплавів, та порівнянням їх із класичними стандартними методами. Дані також відтворені на приладах відомих фірм.

Отже, в даній роботі показано, що запропонований спосіб аналізу відповідає метрологічним параметрам арбітражних методів, доз-



воляє обирати оптимальну аналітичну лінію, ширину реєстрованої частини спектру поглинання та частини спектру для фонові корекції. Це дало змогу оперативно здійснювати достовірний експрес-аналіз сплавів, послідовно, згідно з програмою приладу визначати всі основні складові компоненти сплаву з однієї наважки, оперативно контролювати якості в процесі плавки, скоротити час виконання аналізу науководослідних проб та проб невідомого складу. У процесі досліджень вибрані оптимальні хімічні та спектральні умови проведення оперативного контролю.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Л.О.Омельянчик¹, Н.П.Синяева^{1*}, О.В. Луганская¹, В.М.Пряхина², Л.Г.Курченко²

¹ Запорозький національний університет, ул. Жуковського, 66, Запорозьке, 69600, Україна

² Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана, просп. Соборный, 180, Запорозьке, 69035, Україна

* e-mail: sinyayeva.1941@mail.ru

Предложена методика атомно-абсорбционного определения легирующих элементов в сталях и

Таблиця 4

Порівняльні результати вимірювання вмісту елементів у сплаві на основі нікелю та сплавах ($n=10$, $P=0.95$)

Проба	Елемент	Способи вимірювання, % мас.						
		Запропонований	Дрібні наважки, г		Штучні суміші	Персульфатно-срібний	Комплексометричний	Фотоколориметричний
			0.25	0.50				
Сплав на основі нікелю	Cr	19.53 ± 0.20	19.50 ± 0.20	19.55 ± 0.22	19.56 ± 0.27	19.50 ± 0.15	—	—
	Fe	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.15 ± 0.01	—	—	0.16 ± 0.01
	Al	12.30 ± 0.21	12.30 ± 0.20	12.27 ± 0.15	12.34 ± 0.22	—	12.30 ± 0.21	—
	Y	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.34 ± 0.02	—	—	0.35 ± 0.01
	Ni	70.63 ± 0.51	70.70 ± 0.55	70.68 ± 0.48	70.54 ± 0.51	—	70.70 ± 0.54	70.54 ± 0.52
Сталь	Cr	18.37 ± 0.43	18.37 ± 0.40	18.30 ± 0.30	18.44 ± 0.40	18.3 ± 0.30	—	—
	Mn	0.89 ± 0.05	0.88 ± 0.06	0.87 ± 0.06	0.88 ± 0.07	—	—	0.87 ± 0.06
	Ni	9.26 ± 0.24	9.18 ± 0.22	9.18 ± 0.24	9.23 ± 0.25	—	9.18 ± 0.23	9.23 ± 0.25
	Cu	0.29 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.28 ± 0.04	0.29 ± 0.02	—	—	0.29 ± 0.03
	Fe	71.11 ± 0.54	71.11 ± 0.54	71.00 ± 0.60	70.98 ± 0.56	—	71.00 ± 0.65	—
	Al	0.21 ± 0.01	0.19 ± 0.01	0.20 ± 0.01	0.21 ± 0.02	—	—	0.22 ± 0.02
	Ti	0.29 ± 0.02	0.28 ± 0.01	0.29 ± 0.01	0.28 ± 0.01	—	—	0.28 ± 0.01

сплавах на основе никеля. Выбраны оптимальные условия для проведения анализа, перевода пробы в раствор для обеспечения дисперсности аэрозоля, режимы атомно-абсорбционного измерения. Установлено, что лучшим растворителем является смесь концентрированных кислот HCl и HNO₃ в соотношении 9:1 с применением спектрохимического буфера следующего состава: 10 % NH₄Cl и 2 % KCl (5:1). Использование в качестве источника излучения ксеноновой лампы, двойного монохроматора с призмой Литроу и решеткой Эшеле позволяют повысить чувствительность измерений и получить надежные результаты в широком диапазоне содержания составляющих сплавов.

Ключевые слова: легирующие элементы, сталь, сплавы на основе никеля, атомно-абсорбционный метод.

DETERMINATION OF ALLOYING ELEMENTS IN THE STEEL AND ALLOY BY ATOMIC ABSORPTION METHOD

L.O.Omel'yanchik¹, N.P.Sinyayeva^{1*}, O.V.Luganskaya¹, V.M.Pryakhina², L.G.Kurchenko²

¹ Zaporizhzhya National University, 66 Zhukovsky Str, Zaporizhzhya, 69600, Ukraine

² State titanium research and design institute, 180 Sobornuy Avenue, Zaporizhzhya, 69035, Ukraine
* e-mail: sinyayeva.1941@mail.ru

The technique of nuclear absorbing definition of the alloying elements in the steel and alloys on the basis of nickel is offered. Optimum conditions for carrying out the analysis, the modes of nuclear and absorbing measurement, optimum conditions of the transfer of test to solution for ensuring dispersion of an aerosol are chosen. It is established that the best solvent is mix of the concentrated HCl and HNO₃ acids in the ratio 9:1 with use of the spectrochemical buffer of the following structure of 10 % of NH₄Cl and 2 % of KCl (5:1). Application as a source of radiation of a xenon lamp, the double monochromator with Litrow's prism and Eshelye's lattice allow to increase sensitivity of measurements and to receive reliable results in the wide range of maintenance of the making alloys.

Key words: alloying elements, steel, alloys, atomic absorption method.

ЛІТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Мубояджан С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток и турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии: Юбилей

- ний научно-технический сб. -М.: Наука, 2012. -С. 60–70.
2. Пат. 78032, Україна, МПК 601N33/20, 601N21/73, 601N3/10, 601J3/42. -Опубл. 11.03.2013; Бюл. № 5.
3. Цунцаева Н.П., Игнатьева Т.И. Спектрофотометрическое определение иттрия в сплавах, содержащих никель, алюминий и хром // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. -2005. -71, № 4. -С. 12–14.
4. Волинський А.Б. Сучасна атомно-абсорбційна спектрометрія: досягнення та перспективи розвитку // Укр. хим. журн. -2005. -71, № 9. -С. 25–31.
5. Путьшев А.А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра // Аналитика и контроль. -2008. -12, № 3–4. -С 64–92.
6. Дворкин В.И. Метрология и контроль качества количественного химического анализа. -М.: Химия, 2001.
- turbines blades of perspective gas turbine engines. *Aviation materials and technologies: Anniversary scientific and technical compendium*. -М.: Nauka, 2012. [in Russian].
2. Patent UA 78032. Omel'yanchik L., Sinaeva N., Luganskaya O., Pryahina V., Kurchenko L. Method of determination of alloyants in steels and alloys. 2013.
3. Tsuntsaeva N.P., Ihnat'eva T.I. Spektrophotometric determination of yttrium in alloys containing Nickel, Aluminium and Chrome. *Zavod. laboratoriya. Diagnostyka materialov*. (Factory laboratory. Diagnostics of materials). 2005. 71 (4): 12. [in Russian].
4. Volynsky A.B. Achievements and prospects of development of modern atomic absorption spectrometry. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*. 2005. 71 (9-10): 25. [in Ukrainian].
5. Pupyshchev A.A. Atomic absorbtion spektrometers for high-resolution continues source. *Analitika i kontrol* (Analytics and control). 2008. 12 (3-4): 64. [in Russian].
6. Dvorkin V.I. Metrology and quality control of quantitative chemical analysis. (Moscow: Khimiya, 2001). [in Russian].

REFERENCES

Надійшла 07.08.2015

УДК 547.541.52

Я.С. Алексеенко, К.И.Петко*

**ПЕРГАЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ N-АЛКИЛ-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФАМИДОВ
1,2-ДИБРОМТЕТРАФТОРЭТАНОМ (ФРЕОНОМ-114Б2)***Институт органической химии НАН Украины, ул. Мурманская, 5, Киев, 02660, Украина*** e-mail: kirpet@ukr.net*

Исследовано взаимодействие натриевых производных N-алкил-*n*-толуолсульфамидов с 1,2-дибромтетрафторэтаном (фреоном-114Б2). Синтезированы первые гидролитически устойчивые нециклические соединения с бромтетрафторэтильным фрагментом у атома азота.

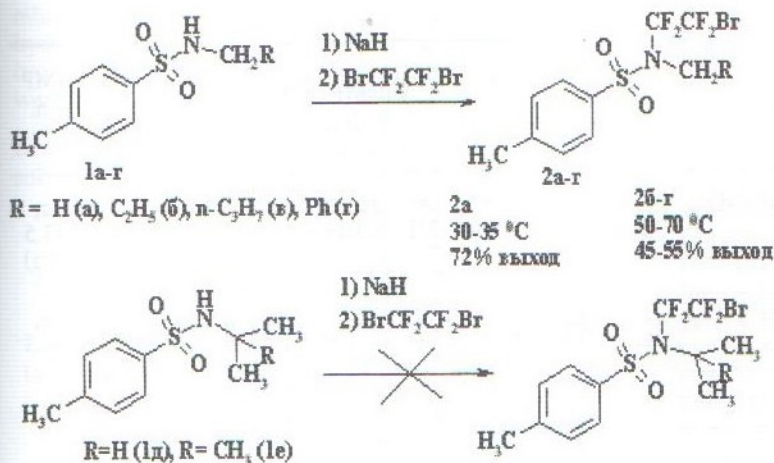
Ключевые слова: пергалолкилирование, N-алкил-*n*-толуолсульфамиды, фреон-114Б2, нециклические соединения.

ВВЕДЕНИЕ. Исследование реакционной способности бром- и хлорсодержащих фреонов и получение новых практически ценных продуктов в результате их переработки является актуальной задачей, поскольку использование их в качестве растворителей и пожаротушающих средств запрещено Монреальским протоколом. Продукты взаимодействия вторичных аминов с 1,1,2-трихлортрифторэтаном (фреоном-113) и 1,2-дибромтетрафторэтаном (фреоном-114Б2) являются гидролитически неустойчивыми [1]. Ранее нами изучалось взаимодействие натриевых солей азолов с фреоном-114Б2 [2, 3] и фреоном-113 [4]. В результате, в отличие от вторичных аминов, были получены гидролитически устойчивые соединения с полностью галогенированными группами ($-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ и $-\text{CF}_2\text{CFCl}_2$) у атома азота. Из этих соединений синтезированы вещества, содержащие фрагмент $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SiMe}_3$ [5] либо неопределенную фторированную группу $\text{CF}=\text{CFCl}$ [6], которые можно широко использовать для дальнейшей функционализации молекул. Данное различие объясняется включением электронной пары атома азота в ароматическую систему сопряжения, что сильно затрудняет передачу электронной плотности на фторированную группу и элиминирование атомов фтора в виде фторид-ионов.

Сульфамиды также содержат у атома азо-

та электроноакцепторный фрагмент ($-\text{SO}_2-$), что должно способствовать повышению гидролитической стабильности N-пергалолалкилсульфамидов. Ранее нами исследовалась реакция диформетилирования N-алкил- и N-арилсульфамидов фреоном-22, что привело к получению гидролитически стабильных их диформетильных производных [7]. В продолжение исследований в этой области в настоящей работе нами изучено взаимодействие натриевых солей *n*-толуол-N-алкилсульфамидов с фреоном-114Б2.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Нами были проведены реакции натриевых солей *n*-толуол-N-алкилсульфамидов с фреоном-114Б2 в среде диметилформамида, в условиях, аналогичных реакциям соответствующих солей азолов [2]. Оказалось, что протекание реакции и выход целевого продукта сильно зависят от стерических факторов. Так, натриевая соль *n*-толуол-N-метилсульфамида (1a) реагирует с фреоном-114Б2 уже при комнатной температуре с разогреванием реакционной смеси. Реакция заканчивается в течение 30 мин (схема). В результате с препаративным выходом (72 %) был получен *n*-толуол-N-метил-N-(2-бромтетрафторэтил)сульфамид (2a), представляющий собой вязкую гидролитически и термически стабильную жидкость, перегоняющуюся



юся без разложения в вакууме. В случае *n*-толуол-*N*-алкилсульфамидов, содержащих неразветвленные алкильные группы у атома азота (1б-г), реакция их натриевых солей с фреоном-114Б2 проходит не так активно. Необходимо нагревание реакционной смеси до 50—70 °С в течение 2—3 ч, а в случае бензильного производного (1г) — 5 ч. Реакция сопровождается побочными процессами, выход целевых продуктов *n*-толуол-*N*-алкил-*N*-(2-бромтетрафторэтил)-сульфамидов (2б-г) снижается до 45—55 %. Соединения 2б и 2в, содержащие пропильный и бутильный радикалы у атома азота соответственно, представляют собой вязкие жидкости, уже частично разлагающиеся при перегонке в вакууме, поэтому они были очищены хроматографией. *n*-Толуол-*N*-бензил-*N*-(2-бромтетрафторэтил)-сульфамид (2г) является твердым продуктом, который очищали кристаллизацией из гексана. В спектрах ЯМР маточного раствора после кристаллизации основного продукта присутствовали сигналы при -84 и -70 м.д. в виде дублета и триплета с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 и константой спин-спинового взаимодействия около 10 Гц, что предположительно соответствует группе —CF₂CFBr₂. Наличие такой примеси можно объяснить галофильным механизмом реакции. Примеси 2,2-дибромтрифторэтильных производных возникали при взаимодействии натриевых солей азолов с 1,2-дибром-1-хлортрифторэтаном, вследствие частичного элиминирования хлорид-аниона при галофильной атаке [8].

Аналогично, в нашем случае, если при галофильной атаке на атом брома натриевой солью соединения I_g происходит частичное элиминирование фторид-аниона, это ведет к получению данной примеси. Такая примесь получалась только в случае бензильного производного, когда время реакции было максимальным.

Взаимодействие натриевой соли *n*-толуол-*N*-изопропилсульфамида (1д) с фреоном-114Б2 происходит очень медленно и сопровождается побочными про-

цессами. Даже при кипячении реакционной смеси (раствор в диметилформамиде) в течение 5 ч образовывались, по данным спектров ЯМР, только незначительные примеси целевого продукта. В результате целевой продукт в чистом виде выделить не удалось. Натриевая соль *n*-толуол-*N*-трет-бутилсульфамида (1д) при кипячении в течение 5 ч не реагирует. Не было замечено даже следов целевого продукта по спектрам ЯМР.

Спектры ЯМР ^1H (300 МГц) и ^{19}F (282.2 МГц) регистрировали на приборе Varian VXR-300 в растворе CDCl_3 , используя TMC и CFCl_3 в качестве внутренних стандартов.

n-Толуол-*N*-алкил-*N*-(2-бромтетрафторэтил)сульфамиды (2а-г). Общая методика. К суспензии 0.5 г (0.012 моль) 60 %-го (в минеральном масле) гидрида натрия в 20 мл безводного диметилформамида прикапывали раствор 0.01 моль соединений 1а-г в 20 мл безводного диметилформамида и перемешивали при комнатной температуре до прекращения выделения водорода. Затем прибавляли в один прием 5.2 г (0.02 моль) фреона-114Б2. В случае соединения 1а реакционную смесь перемешивали 30 мин без нагревания, для соединений 1б, в реакционную смесь нагревали при 50—60 °С 3 ч, а соединение 1г реагировало при 70 °С 5 ч. Контроль реакции проводили методом ТСХ. Добавляли 200 мл воды, продукты реакции экстрагировали гексаном (2×100 мл), гексановые вытяжки промывали водой (3×100 мл), гексан упаривали, остаток в случае соединения 2а пе-

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C (мм рт.ст.)	Брутто-формула	Найдено вычислено, %			Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J, Гц)	Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д. (J, Гц)
					C	H	Br		
2a	72	—	135–138 (1)	$C_{10}H_{10}BrF_4NO_2S$	<u>33.17</u> 32.98	<u>2.56</u> 2.77	<u>22.07</u> 21.94	2.45 (3H, с, CH ₃), 3.13 (3H, с, CH ₃), 7.33–7.36 (2H, м, Наром), 7.77–7.99 (2H, м, Наром)	–67.3 (2F, с, CF ₂ Br), –95.5 (2F, с, NCF ₂)
б	54	—	—	$C_{12}H_{14}BrF_4NO_2S$	<u>37.91</u> 36.75	<u>3.89</u> 3.60	<u>20.55</u> 20.37	1.03 (3H, т CH ₃), 1.58 (2H, м, CH ₂), 2.45 (3H, с, CH ₃), 3.49 (2H, с, CH ₃), 7.36–7.40 (2H, м, Наром), 7.78–8.02 (2H, м, Наром)	–64.8 (2F, с, CF ₂ Br), –90.3 (2F, с, NCF ₂)
в	52	—	—	$C_{13}H_{16}BrF_4NO_2S$	<u>38.54</u> 38.44	<u>4.00</u> 3.97	<u>19.85</u> 19.67	1.03 (3H, т CH ₃), 1.24 (2H, м, CH ₂), 1.71 (2H, м, CH ₂), 2.43 (3H, с, CH ₃), 3.48 (2H, с, CH ₃), 7.31–7.33 (2H, м, Наром), 7.76–7.79 (2H, м, Наром)	–64.7 (2F, с, CF ₂ Br), –90.5 (2F, с, NCF ₂)
г	47	72–73	—	$C_{16}H_{14}BrF_4NO_2S$	<u>43.54</u> 43.65	<u>3.17</u> 3.21	<u>18.57</u> 18.15	2.38 (3H, с, CH ₃), 4.22 (2H, с, CH ₂), 7.12–7.16 (2H, м, Наром), 7.28–7.49 (7H, м, Наром)	–66.8 (2F, с, CF ₂ Br), –91.3 (2F, с, NCF ₂)

регионяли в вакууме, соединения 2б и 2в очищали хроматографически (элюент — хлористый метилен : гексан 2:1, $R_f \approx 0.45$), соединение 2г кристаллизировали из 20 мл гексана. Характеристики синтезированных соединений даны в таблице.

ВЫВОДЫ. Таким образом, нами проведены первые исследования взаимодействия сульфамидов с фреоном-114Б2, получены первые гидролитически стабильные нециклические соединения с 2-бромтетрафторэтильной группой у атома азота, показано, что взаимодействие натриевых производных N-алкил-*n*-толуолсульфамидов с 1,2-дибромтетрафторэтаном (фреоном-114Б2) сильно зависит от стерических факторов и проходит успешно лишь при наличии не разветвленного в α -положении радикала у атома азота.

ПЕРГАЛОАЛКИЛЮВАННЯ N-АЛКИЛ-*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФАМІДІВ 1,2-ДИБРОМОТЕТРАФТОРОЕТАНОМ (ФРЕОНОМ-114Б2)

Я.С.Олексієнко, К.І.Петко*

Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, Київ, 02660, Україна
* e-mail: kirpet@ukr.net

Досліджено взаємодію натрієвих похідних N-алкил-*n*-толуолсульфамідів з 1,2-дибромтетрафтороетаном (фреоном-114Б2). Синтезовано перші гідролітично стійкі нециклічні сполуки з бромтетрафтороети́льним фрагментом біля атома азоту.

Ключові слова: пергалоалкілювання, N-алкил-*n*-толуолсульфаміди, фреон-114Б2, нециклічні сполуки.

PERHALOALKYLATION OF N-ALKYL-*p*-TOLUOLESULFAMIDES WITH 1,2-DIBROMOTETRAFLUORETHANE (FREON-114B2)

Ya.S.Alekseenko, K.I.Petko*

Institute of Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 5 Murmanska Str., Kiev, 02660, Ukraine
* e-mail: kirpet@ukr.net

The interaction of sodium derivatives of N-alkyl-*p*-toluolsulfamides with 1,2-dibromotetrafluoroethane

ethane (Freon-114B2) was investigated. The first hydrolytic stability non-cyclic compounds with 2-bromotetrafluoroethyl moiety at the nitrogen atom were synthesized.

Key words: perhaloalkylation, N-alkyl-*p*-toluol-sulfamides, Freon – 114B2, non-cyclic compounds.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li X-Y., Pan H-Q., Yang X-K. N-perhalofluoroalkylation of secondary amines by the reaction of the amines with perhalofluoroalkanes // *Tetrahedron Lett.* -1987. -28, № 32. -P. 3699–3702.
2. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Sololenko T.M., Bezudniy A.V. N-(2-Bromotetrafluoro)-ethyl Derivatives of Nitrogen-Containing Heterocycles // *J. Fluorine Chem.* -2005. -126, № 9. -P. 1342–1346.
3. Петко К.И., Кохановский Ю.П., Ягупольский Л.М. N-полифторалкилимидазолий-2-дитиокарбоксилаты // *Журн. орган. химии.* -2010. -46, № 6. -С. 906–912.
4. Petko K.I., Yagupolskii L.M. Interaction of the Azole N-Sodium Derivatives with Freon-113: Synthesis of N-(2,2-dichlorotrifluoroethyl)azoles // *Synthetic Comm.* -2006. -36, № 14. -P. 1967–1972.
5. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Kot S.Yu. N-Polyfluoro(trimethylsilyl)ethyl azole derivatives // *J. Fluorine Chem.* -2008. -129, № 4. -P. 301–306.
6. Петко К.И., Кот С.Ю., Ягупольский Л.М. N-1,2-Дифтор-2-хлорвинильные производные азолов // *Журн. орган. химии.* -2010. -46, № 4. -С. 555–559.
7. Петко К.И., Ягупольский Л.М., Толмачёв А.А. Дифторметилирование сульфамидов // Там же. -2002. -38, № 7. -С. 1073–1077.
8. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Kot S.Yu. Halophilic re-

action of N-sodium-substituted Azoles with Polyhaloperfluoro-ethanes containing different vicinal halogen atoms // *J. Fluorine Chem.* -2008. -129, № 11. -P. 1119–1123.

REFERENCES

1. Li X-Y., Pan H-Q., Yang X-K. N-perhalofluoroalkylation of secondary amines by the reaction of the amines with perhalofluoroalkanes. *Tetrahedron Lett.* 1987. 28 (32): 3699.
2. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Sololenko T.M., Bezudniy A.V. N-(2-Bromotetrafluoro)-ethyl Derivatives of Nitrogen-Containing Heterocycles. *J. Fluorine Chem.* 2005. 126 (9): 1342.
3. Petko K.I., Kohanovskii Yu.P., Yagupolskii L.M. N-polyfluoroalkyl-imidazolium-2-dithiocarboxylates. *Russ. Journ. Org. Chem.* 2010. 46 (6): 906.
4. Petko K.I., Yagupolskii L.M. Interaction of the Azole N-Sodium Derivatives with Freon-113: Synthesis of N-(2,2-dichlorotrifluoroethyl)azoles. *Synthetic Comm.* 2006. 36 (14): 1967.
5. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Kot S.Yu. N-Polyfluoro(trimethylsilyl)ethyl azole derivatives. *J. Fluorine Chem.* 2008. 129 (4): 301.
6. Petko K.I., Kot S.Yu., Yagupolskii L.M. N-1,2-Difluor-2-chlorovinyl derivatives of azoles. *Russ. Journ. Org. Chem.* 2010. 46 (6): 555.
7. Petko K.I., Tolmachiov A.A., Yagupolskii L.M.. Difluoromethylation of sulfamides. *Russ. Journ. Org. Chem.* 2002. 38 (7): 1073.
8. Yagupolskii L.M., Petko K.I., Kot S.Yu. Halophilic reaction of N-sodium-substituted Azoles with Polyhaloperfluoro-ethanes containing different vicinal halogen atoms. *J. Fluorine Chem.* 2008. 129 (11): 1119.

Поступила 09.06.2016

С.В.Водзінський, Л.Г.Кладько, О.В.Мазепа, Б.М.Галкін, Ю.В.Ішков*

СИНТЕЗ ДИХІНОЛІНІЛПРОРФІРИНІВ ЯК ПОТЕНЦІЙНИХ АНТИБАКТЕРІАЛЬНИХ АГЕНТІВ

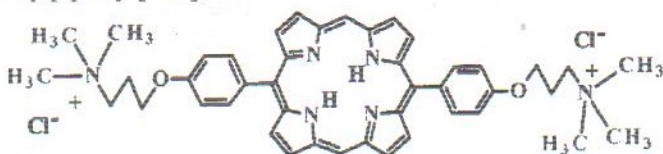
Одеський національний університет ім. І.І.Мечникова, вул. Дворянська, 2,
Одеса, 65082, Україна

* e-mail: jvi@eurocom.od.ua

Змішаноальдегідною конденсацією суміші хінолін-6-карбальдегіду (або ізомерного йому хінолін-7-карбальдегіду) та *n*-бутиральдегіду з піролом отримано суміш хінолінілпропілпорфіринів, з якої хроматографічно виділені ізомерні дихінолінілдіпропілпорфірини. Останні перетворено у водорозчинну форму кватернізацією хінолінільних фрагментів метиловим естером *para*-толуенсульфо кислоти для подальшого дослідження їх антибактеріальних властивостей.

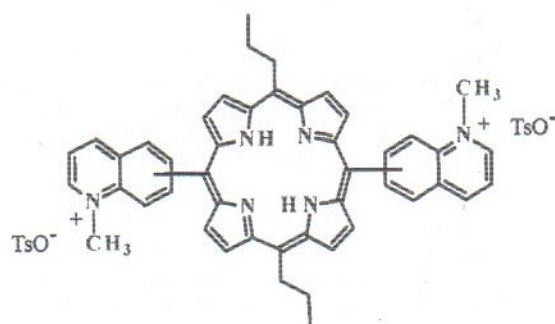
Ключові слова: синтез, порфірин, хінолін, антибактеріальний засіб.

ВСТУП. У зв'язку з розповсюдженням небезпечних інфекційних захворювань, резистентних до лікування антибіотиками навіть останнього покоління, значний інтерес викликають методи боротьби зі збудувачами таких хвороб. Останнім часом значний розвиток отримала фотодинамічна інактивація шкідливих мікроорганізмів, яка полягає у знищенні їх при опромінюванні світлом у присутності певних фотосенсибілізаторів. Один з найвідоміших фотосенсибілізаторів, який пройшов клінічні випробування — XF-73, або *Ecxporfinium chloride*, є водорозчинним похідним 5,15-ди(4-оксифеніл)-порфірину [1–3]:



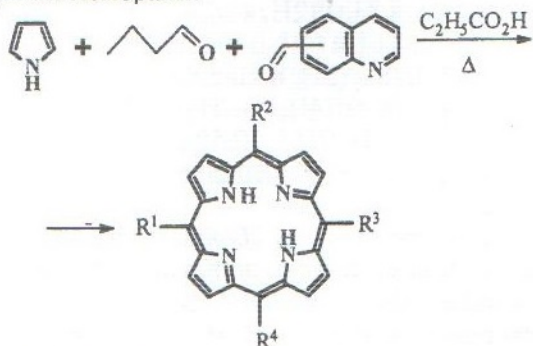
Продовжуючи власні дослідження у галузі мезо-заміщених гетерилалкілпорфіринів [4, 5], ми поставили за мету отримання низки мезо-дихінолінілпорфіринів, які в інших мезо-положеннях містили б невеликий алкільний ланцюг і були б до певної міри структурними аналогами XF-73 (див. схему далі).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Нещодавно в літературі з'явилось декілька повідомлень про синтез 5,15-заміщених пор-



фіринів з гетерильними (зокрема, піридинними) замісниками [6, 7]. Але, на жаль, нам не вдалось їх відтворити і, незважаючи на те, що цілеспрямований синтез 5,15-дизаміщених порфіринів за методологією 2+2 взагалі приводить до значно вищих виходів порфіринів, ніж синтез мезо-тетразаміщених порфіринів за Ротмундом, ми вирішили використати для отримання цілових сполук саме змішаноальдегідний варіант синтезу Ротмунда [8]. Цей метод є відносно простим, не потребує дуже складних та вельми лабільних вихідних сполук та дозволяє отримувати одночасно декілька порфіринів з різним розташуванням полярних гетерильних замісників навколо порфіринового макроциклу. Вибір хінолінільних та пропільних замісників продиктований бажанням одержати поверхнево-активні сполуки, які для кращої

біодоступності були б здатні до вбудови в біологічні мембрани:



1: $R^1=R^2=R^3=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^4=6\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 2: $R^1=R^3=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^2=R^4=6\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 3: $R^1=R^2=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^3=R^4=6\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 4: $R^1=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^2=R^3=R^4=6\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 5: $R^1=R^2=R^3=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^4=7\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 6: $R^1=R^3=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^2=R^4=7\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 7: $R^1=R^2=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^3=R^4=7\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$; 8: $R^1=n\text{-C}_3\text{H}_7$, $R^2=R^3=R^4=7\text{-C}_9\text{H}_6\text{N}$.

Таким чином, при конденсації піролу та суміші *n*-бутиральдегіду та хінолін-6-карбальдегіду (або ізомерного йому хінолін-7-карбальдегіду) у співвідношенні 2:1:1 у середовищі киплячої пропіонової кислоти з додаванням 4% пропіонового ангідриду ми отримали 2 низки порфіринів (сполуки 1–4 та 5–8), заміщених по мезо-положенням *n*-пропільними та 6- (або 7)-хінолінільними замісниками.

Після видалення розчинника та нейтралізації залишку пропіонової кислоти суміш порфіринів була розділена за допомогою колонкової хроматографії на окису алюмінію та силікагелі. Будова виділених порфіринів була доведена за допомогою мас-спектрометрії, електронної та ПМР-спектроскопії.

Так, мас-спектри сполук 1–8 містять піки молекулярних іонів, а також іонів $[M+H]^+$, величини m/z молекулярних іонів відповідали розрахованій молекулярній масі, а електронні спектри містили високоінтенсивну смугу Сорє біля 420 нм та чотири полоси спадаючої інтенсивності в інтервалі 500–700 нм, характерні для мезо-заміщених порфіринів. У ПМР-спектрах усіх порфіринів (1–8) ми спостерігали характерні для цих ароматичних макроциклів сигнали внутрішніх NH-протонів у вельми сильних полях біля –2.6 м.ч. Відмінність між ізомерними сполуками 5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(6-

хінолініл)порфірином (2) та 5,10-ди(*n*-пропіл)-15,20-ди(6-хінолініл)порфірином (3), а також між їх аналогами з 7-хінолінільними замісниками 6 та 7 дуже виразно спостерігалась на прикладі сигналів їх β -пірольних протонів [9]. Так, для більш симетричного “транс” 5,15-ізомера 2 ми спостерігали одну АВ-систему з $\Delta\delta_{AB}$ 0.60 м.ч., для “цис” 5,10-ізомера 3 — два синглета при 8.60 та 9.59 м.ч. та одну АВ-систему з $\Delta\delta_{AB}$ 0.86 м.ч.

Кватернізацію атомів азоту хінолінільних залишків у порфіринах 2 та 6 здійснювали при їх кип'ятінні з надлишком метилового естеру *на-ра*-толуенсульфокислоти в нітрометані [10]. Отримані тозилати хінолінілпорфіринів (9, 10) добре розчинялись у воді та спирті та можуть бути легко переведені у відповідні хлориди [11].

Таким чином, нами отримані нові порфіринові сполуки, які планується дослідити в якості перспективних антимікробних препаратів.

Спектри ПМР були записані на спектрометрі DPX-300 фірми Bruker з робочою частотою 300.13 МГц (внутрішній стандарт — ТМС, розчинник — CDCl_3), мас-спектри FAB — на приладі VC 7070 EQ. Десорбцію іонів здійснювали пучком атомів ксенону з енергією 8 кВ з матриці, яка є розчином досліджуваної сполуки у 3-нітробензиловому спирті. Точні маси молекулярних іонів визначали при роздільній здатності мас-спектрометра 10000. Електронні спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40 у CHCl_3 . ТШХ виконували на пластинках Silufol UV-254, елюент — хлороформ–ацетон–метанол = 20:3:0.1. Для колонкової хроматографії використовували силікагель L 40/100.

Загальний метод синтезу порфіринів 1–4. У колбі ємністю 500 мл, обладнаній мішалкою, зворотним холодильником та трубкою для пропускання газу, при постійному перемішуванні під током аргону кип'ятили протягом 1 год розчин 3.23 мл (0.036 моль) масляного альдегіду, 5.70 г (0.036 моль) хінолін-6-карбальдегіду, 5.0 (0.072 моль) мл піролу та 9.23 мл (0.072 моль) пропіонової ангідриду у 300 мл пропіонової кислоти. Потім ток аргону припиняли, кип'ятили ще 1 год, замінювали зворотний холодильник на спадний, відганяли 270 мл пропіонової кислоти, додавали 200 мл води та при пе-

ремішуванні нейтралізували залишок пропіонової кислоти карбонатом натрію. Смола, яка випадала, відфільтровували, промивали водою, сушили та екстрагували хлороформом (5×50 мл). Об'єднані хлороформні екстракти пропускали крізь шар Al_2O_3 (7 см), елюювали хлороформом, хлороформ відганяли досуха, додавали 200 мл толуену, 1 г (0.0041 моль) орто-хлоранілу та суміш кип'ятили 2 год. Толуен відганяли досуха, залишок екстрагували хлороформом (3×50 мл), пропускали розчин крізь шар Al_2O_3 (7 см), елюювали сумішшю хлороформ:метанол = 50:1. Розчинник відганяли, залишок розчиняли у свіжому хлороформі та хроматографували на колонці з силікагелем (2.5×40 см), елюювали спочатку чистим хлороформом, потім сумішшю хлороформ:метанол, від 200:1 до 50:1. Першим з колонки вимивали 5,10,15-три-(*n*-пропіл)-20-(6-хінолініл)порфірин (1), його кристалізували з суміші $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:5$, $R_f = 0.66$, ЕСП в CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 423 (5.27), 515 (4.04), 551 (3.82), 588 (3.60), 647 (3.64). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.53 д (6H, β -пірол.), 9.38 с (2H, β -пірол.), 9.18 д (1H, 2-хінолін.), 8.77 д (1H, 8-хінолін.), 8.58 с (1H, 5-хінолін.), 8.49 м (1H, 7-хінолін.), 8.37 д (1H, 4-хінолін.), 7.63 т (1H, 3-хінолін.), 4.93 м (6H, α - CH_2), 2.57 м (6H, β - CH_2), 1.24 м (9H, CH_3), -2.62 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 563.3048, визначене — 563.3031.

5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(6-хінолініл)порфірин (2) вимивали з колонки після порфірину 1, кристалізували з суміші $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:5$, вихід 0.395 г (3.38 %). $R_f = 0.38$, ЕСП у CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 420 (5.09), 514 (3.79), 549 (3.55), 590 (3.38), 647 (3.59). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.44 д (4H, β -пірол.), 9.20 с (2H, 2-хінолін.), 8.84 д (4H, β -пірол.), 8.62 м (4H, 5,8-хінолін.), 8.52 м (2H, 7-хінолін.), 8.40 м (2H, 4-хінолін.), 7.66 м (2H, 3-хінолін.), 4.93 м (4H, α - CH_2), 2.54 м (4H, β - CH_2), 1.30 м (6H, CH_3), -2.59 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 648.3001, визначене — 648.2985.

5,10-ди(*n*-пропіл)-15,20-ди(6-хінолініл)порфірин (3) вимивали з колонки після порфірину 2, кристалізували з суміші $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 1:1$, вихід 0.277 г (2.37 %). $R_f = 0.34$, ЕСП у CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 422 (5.20), 515 (3.90), 548 (3.80), 586

(3.60), 645 (3.50). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.59 д (2H, β -пірол.), 9.47 д (2H, β -пірол.), 9.17 д (2H, 2-хінолін.), 8.83 м (2H, 4-хінолін.), 8.72 с (2H, 5-хінолін.), 8.61 м (4H, β -пірол.), 8.48 м (2H, 7-хінолін.), 8.38 м (2H, 8-хінолін.), 7.63 м (2H, 3-хінолін.), 5.05 м (4H, α - CH_2), 2.53 м (4H, β - CH_2), 1.31 м (6H, CH_3), -2.59 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 648.3001, визначене — 648.3021.

5-(*n*-пропіл)-10,15,20-три(6-хінолініл)порфірин (4) вимивали з колонки після порфірину 3, кристалізували з суміші $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 5:1$, вихід 0.074 г (0.56 %). $R_f = 0.18$, ЕСП у CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 424 (5.19), 515 (4.03), 552 (3.70), 580 (3.38), 642 (3.75). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.38 м (6H, β -пірол.), 9.28 с (2H, β -пірол.), 9.16 д (3H, 2-хінолін.), 8.75 д (3H, 4-хінолін.), 8.60 с (3H, 5-хінолін.), 8.49 м (3H, 7-хінолін.), 8.40 д (3H, 8-хінолін.), 7.64 м (3H, 3-хінолін.), 4.98 м (2H, α - CH_2), 2.55 м (2H, β - CH_2), 1.33 м (3H, CH_3), -2.56 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 733.2953, визначене — 733.2982.

Порфірини 5–8 синтезували та виділяли аналогічно сполукам 1–4 з 3.23 мл (0.036 моль) масляного альдегіду, 5.70 г (0.036 моль) хінолін-7-карбальдегіду, 5.0 мл (0.072 моль) піролу та 9.23 мл (0.072 моль) пропіонового ангідриду у 300 мл пропіонової кислоти.

5,10,15-три(*n*-пропіл)-20-(7-хінолініл)порфірин (5). Вихід 0.266 г (2.52 %). $R_f = 0.76$, ЕСП у CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 426 (5.61), 523 (4.36), 558 (4.14), 602 (3.84), 652 (3.91). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.47 д (6H, β -пірол.), 9.36 с (2H, β -пірол.), 9.08 с (1H, 2-хінолін.), 9.01 с (1H, 8-хінолін.), 8.57 д (1H, 4-хінолін.), 8.47 д (1H, 6-хінолін.), 8.37 м (1H, 5-хінолін.), 7.59 м (1H, 3-хінолін.), 4.94 м (6H, α - CH_2), 2.57 м (6H, β - CH_2), 1.25 м (9H, CH_3), -2.60 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 563.3048, визначене — 563.3027.

5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(7-хінолініл)порфірин (6). Вихід 0.406 г (3.47 %). $R_f = 0.42$, ЕСП у CHCl_3 , $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 422 (5.52), 525 (4.14), 558 (3.81), 601 (3.65), 657 (3.65). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.42 д (4H, β -пірол.), 9.10 с (2H, 2-хінолін.), 9.03 с (2H, 8-хінолін.), 8.85 д (4H, β -пірол.), 8.60 д (2H, 4-хінолін.), 8.49 д (2H, 6-хінолін.), 8.39 м (2H, 5-хінолін.), 7.62 м (2H, 3-хінолін.), 4.94 м (4H, α - CH_2), 2.53 м (4H, β - CH_2), 1.28 м (6H, CH_3), -2.55

ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 648/3001, визначене — 648.3030.

5,10-ди(*n*-пропіл)-15,20-ди(7-хінолініл)порфірин (7). Вихід 0.254 г (2.17 %). $R_f=0.38$, ЕСП у $CHCl_3$, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 422 (5.20), 515 (3.90), 548 (3.80), 586 (3.60), 645 (3.50). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.54 д (2H, β -пірол.), 9.43 д (2H, β -пірол.), 9.11 д (2H, 2-хінолін.), 9.05 с (2H, 8-хінолін.), 8.62 д (2H, β -пірол.), 8.59 д (2H, 4-хінолін.), 8.52 д (2H, 6-хінолін.), 8.44 м (2H, 5-хінолін.), 7.60 м (2H, 3-хінолін.), 5.03 м (4H, α -CH₂), 2.51 м (4H, β -CH₂), 1.29 м (6H, CH₃), -2.55 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 648.3001, визначене — 648.3027.

5-(*n*-пропіл)-10,15,20-три(7-хінолініл)порфірин (8). Вихід 0.082 г (0.62 %). $R_f=0.19$, ЕСП у $CHCl_3$, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 419 (5.60), 514 (4.19), 550 (3.83), 589 (3.71), 647 (3.48). Спектр ПМР, δ м.ч., 9.36 м (6H, β -пірол.), 9.25 с (2H, β -пірол.), 9.10 с (3H, 2-хінолін.), 9.01 с (3H, 8-хінолін.), 8.56 д (3H, 4-хінолін.), 8.51 д (3H, 6-хінолін.), 8.45 м (3H, 5-хінолін.), 7.61 м (3H, 3-хінолін.), 4.95 м (2H, α -CH₂), 2.53 м (2H, β -CH₂), 1.32 м (3H, CH₃), -2.53 ушир.с (2H, NH). M^+ , розраховане значення m/z — 733.2953, визначене — 733.2978.

5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(*N*-метил-6-хінолініл)порфірин дитозилат (9). Суміш 0.124 г ($1.91 \cdot 10^{-4}$ моль) 5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(6-хінолініл)порфірину (2) та 0.213 г ($1.15 \cdot 10^{-3}$ моль) метилового естеру *пара*-толуенсульфокислоти у 6 мл нітрометану кип'ятили під током аргону протягом 2 год. Нітрометан відганяли на роторному випарювачі під зниженим тиском, залишок розчиняли в абсолютному метанолі (~10 мл), додавали 15 мл толуену та відганяли суміш розчинників до температури 110 °С. Осад, який випадав, відфільтровували, промивали абсолютним хлороформом та сушили при 90 °С 1 год. Вихід 0.161 г (82 %). ЕСП у H₂O, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 420 (4.88), 516 (3.61), 548 (3.51), 589 (3.37), 645 (3.48).

5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(*N*-метил-7-хінолініл)порфірин дитозилат (10). Синтезували аналогічно сполуці 9 з 0.136 г ($2.10 \cdot 10^{-4}$ моль) 5,15-ди(*n*-пропіл)-10,20-ди(7-хінолініл)порфірину 6 та 0.235 г ($1.26 \cdot 10^{-3}$ моль) метилового естеру *пара*-толуенсульфокислоти. Вихід 0.185 г (86 %). ЕСП у H₂O, $\lambda_{\text{макс}}$ (lge) 422 (5.34), 525 (3.99), 556 (3.79), 600 (3.57), 655 (3.56).

СИНТЕЗ ДИХИНОЛИНИЛПОРФИРИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ АГЕНТОВ

С.В.Водзинский, Л.Г.Кладько, А.В.Мазепа, Б.Н. Галкин, Ю.В.Ишков*

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

* e-mail: jvi@eurocom.od.ua

Смешаноальдегидной конденсацией смеси хинолин-6-карбальдегида (или его 7-го изомера) и *n*-бутиральдегида с пирролом получена смесь хинолинилпропилпорфиринов, из которой хроматографически выделены изомерные дихинолинилдипропилпорфирины. Последние переведены в водорастворимую форму кватернизацией хинолинильных фрагментов метиловым эфиром *пара*-толуолсульфокислоты для дальнейшего исследования их антибактериальных свойств.

К л ю ч е в ы е с л о в а: синтез, порфирин, хинолин, антибактериальный препарат.

SYNTHESIS OF DIQUINOLINYLDIALKYL-PORPHYRINS AS POTENTIAL ANTIMICROBIAL AGENTS

S.V.Vodzinskii, L.G.Kladko, A.V.Mazepa, B.N.Galkin, Yu.V.Ishkov*

Odesa I.I. Mechnikov National University, 2 Dvoryanska Str., Odesa, 65082, Ukraine

* e-mail: jvi@eurocom.od.ua

By mixed aldehydes condensation of mixture quinoline-6-carbaldehyde (or its 7 isomer) and *n*-butyraldehyde with pyrrole the mixture meso-quinolinylalkylporphyrins was obtained. Isomeric meso-diquinolinylalkylporphyrins was isolated from this mixture by column chromatography and converted to watersoluble form by quaternization quinolinyl fragments by methyl *para*-toluenesulfonate for further investigation their antimicrobial properties.

K e y w o r d s: synthesis, porphyrin, quinolin, antibacterial agent.

ЛІТЕРАТУРА

1. Farrell D.J., Robbins M., Rhys-Williams W. et al. In vitro activity of XF-73, a novel antibacterial agent, against antibiotic-sensitive and -resistant Gram-positive and Gram-negative bacterial species // Int. J. Antimicrob. Agents. -2010. -35, № 6. -P. 531-536.
2. Farrell D.J., Robbins M., Rhys-Williams W. et al.

- Investigation of the Potential for Mutational Resistance to XF-73, Retapamulin, Mupirocin, Fusidic Acid, Daptomycin, and Vancomycin in Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* Isolates during a 55-Passage Study // *Antimicrob. Agents Chemoter.* -2011. -55, № 3. -P. 1177–1181.
3. Fowler V.G., Proctor R.A. Where does a *Staphylococcus aureus* vaccine stand? // *Clin. Microbiol and Infection.* -2014. -20, № S5. -P. 66–75.
 4. Водзінський С.В. Синтез і свойства порфіринов с гетерильными и алкильными мезо-заместителями. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Одесса, 1991.
 5. Philippova T.O., Galkin B.N., Zinchenko O.Yu. et al. The antimicrobial properties of new synthetic porphyrins // *J. Porph. Phtalocyanines.* -2003. -7, № 11. -P. 755–760.
 6. Goncalves D.P.N., Ladame S., Balasubramanian S., Sanders J.K.M. Synthesis and G-quadruplex binding studies of new 4-N-methylpyridiniumporphyrins // *Org. Biomol. Chem.* -2006. -4, № 17. -P. 3337–3342.
 7. Orlandi V.T., Caruso E., Tettamanti G. et al. Photoinduced antibacterial activity of two dicationic 5,15-diarylporphyrins // *J. Photochem. Photobiol. B.* -2013. -127. -P. 123–132.
 8. Богатский А.В., Жилина З.И., Водзінський С.В., Захарова Р.М. Порфирины и их производные. VI. Синтез и свойства поверхностно-активных мезо-замещенных порфиринов // *Журн. орган. химии.* -1989. -21, № 3. -С. 649–652.
 9. Богатский А.В., Захаров К.С., Жилина З.И. и др. Порфирины и их производные. IV. ПМР спектры орто-замещенных мезо-тетрафенил порфиринов // *Там же.* -1983. -19, № 8. -С. 1704–1706.
 10. Пат. 1541211 СССР. C07D 487/22. Способ получения тетратозильной соли мезо-тетракис-(N-метил-4-пиридил)порфирина -Опубл. 07.02.1990; Бюл. № 5.
 11. Richards R.A., Hammons K., Joe M. et al. Observation of a stable water-soluble lithium porphyrin // *Inorg. Chem.* -1996. -35, № 7. -P. 1940–1944.
 1. Farrell D.J., Robbins M., Rhys-Williams W., Love W.G. In vitro activity of XF-73, a novel antibacterial agent, against antibiotic-sensitive and -resistant Gram-positive and Gram-negative bacterial species. *Int. J. Antimicrob. Agents.* 2010. 35 (6): 531.
 2. Farrell D.J., Robbins M., Rhys-Williams W., Love W.G. Investigation of the Potential for Mutational Resistance to XF-73, Retapamulin, Mupirocin, Fusidic Acid, Daptomycin, and Vancomycin in Methicillin-Resistant. *Staphylococcus aureus* Isolates during a 55-Passage Study. *Antimicrob. Agents Chemoter.* 2011. 55 (3): 1177.
 3. Fowler V.G., Proctor R.A. Where does a *Staphylococcus aureus* vaccine stand. *Clin. Microbiol and Infection.* 2014. 20 (S5): 66.
 4. Vodzinskii S.V. PhD (Chem.) Thesis. (Odessa, 1990). [in Russian].
 5. Philippova T.O., Galkin B.N., Zinchenko O.Yu., Rusakova M.Yu., Ivanitsa V.O., Zhilina Z.I., Vodzinskii S.V., Ishkov Yu.V. The antimicrobial properties of new synthetic porphyrins. *J. Porph. Phtalocyanines.* 2003. 7 (11): 755.
 6. Goncalves D.P.N., Ladame S., Balasubramanian S., Sanders J.K.M. Synthesis and G-quadruplex binding studies of new 4-N-methylpyridiniumporphyrins. *Org. Biomol. Chem.* 2006. 4 (17): 3337.
 7. Orlandi V.T., Caruso E., Tettamanti G., Banfi S., Barbieri P. Photoinduced antibacterial activity of two dicationic 5,15-diarylporphyrins. *J. Photochem. Photobiol. B.* 2013. 127: 123.
 8. Bogatskii A.V., Zhilina Z.I., Vodzinskii S.V., Zakharova R.M. Porphyrins and their derivatives. VI. Synthesis and properties surface-active meso-substituted porphyrins. *Russ. J. Org. Chem.* 1989. 21 (3): 649.
 9. Bogatskii A.V., Zakharov K.S., Zhilina Z.I., Zakharova R.M., Fedorova G.V. Porphyrins and their derivatives. IV. PMR spectra of ortho-substituted meso-tetraphenyl porphyrins. *Russ. J. Org. Chem.* 1983. 19 (8): 1704.
 10. Patent USSR 1541211. Vodzinskii S.V., Zhilina Z.I., Andronati S.A. A process for preparing of tetratosyle salt meso-tetrakis-(N-methyl-4-pyridyl)porphyrine. 1990.
 11. Richards R.A., Hammons K., Joe M., Miskelly G.M. Observation of a stable water-soluble lithium porphyrin. *Inorg. Chem.* 1996. 35 (7): 1940.

REFERENCES

Надійшла 11.02.2016

УДК 543.426

С.А.Доленко*, А.М.Кравченко, Г.Н.Пшинко

СВЯЗЫВАНИЕ ЛЕТУЧИХ ФЕНОЛОВ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ГУМУСОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины,
бульвар академика Вернадского, 42, Киев, 03680, Украина

* e-mail: sdolenko@ukr.net

На примере фенола и изомеров крезола исследовано взаимодействие летучих фенолов с водорастворимыми гумусовыми кислотами, рассчитаны его количественные характеристики (константы связывания) и установлены влияющие на него факторы.

Ключевые слова: гумусовые кислоты, гуминовые кислоты, фульвокислоты, летучие фенолы, флуориметрическое определение, константа связывания.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы отмечается интенсивный рост числа исследований в области химии гумусовых кислот, которые являются наиболее подвижной и реакционноспособной компонентой природных органических веществ, активно участвующих в геохимических, биологических и биохимических процессах, протекающих в экосистемах и выполняющих целый набор важных биосферных функций. Термин “гумусовые кислоты” включает общее название гуминовых и фульвокислот и имеет общепринятое сокращение ГФК [1, 2].

Наличие в молекулах ГФК широкого спектра функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и другие в сочетании с присутствием ароматических фрагментов обуславливает их способность вступать во взаимодействия с различными неорганическими и органическими катионами в природных экосистемах. Кроме того, структура и амфолитная природа ГФК позволяют им связывать загрязняющие вещества, независимо от заряда иона.

Экологическими последствиями такого взаимодействия могут быть изменения форм нахождения экотоксикантов в природных объектах, их миграционной способности, биодоступности и токсичности. Связанная форма вещества теряет свою токсичность. Однако процесс связывания экотоксикантов гумусовыми кислотами может быть обратимым и приводить к вторичному загрязнению. Поэтому более углублен-

ные систематические исследования, направленные на установление ряда факторов, которые могут оказывать влияние на процессы связывания, являются актуальной задачей экологической безопасности.

Многие исследования посвящены изучению связывания водорастворимыми гумусовыми кислотами разных неорганических [3, 4] и органических загрязнителей [5, 6]. Однако взаимодействию ГФК с фенолами в литературе уделено чрезвычайно мало внимания. Высокая токсичность и экологическая опасность требуют надежного и достоверного определения этих соединений как на выходах источников загрязнений, так и в природных объектах, где необходимо обязательно учитывать их связывание ГФК.

Цель этой работы — количественная оценка связывания летучих фенолов ГФК и установление факторов, оказывающих влияние на данное взаимодействие.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Взаимодействие гумусовых кислот с летучими фенолами исследовали на примере фенола и о-, м- и п-крезолов. Использовали стандартный образец фенола (МСО 0579:2003), о-крезол (ДСЗУ 162.41-03), м-крезол (ДСЗУ 162.42-03), п-крезол (ДСЗУ 162.43-03). В качестве гумусовых кислот применяли коммерческие препараты гуминовых кислот (ГК) фирмы Aldrich и фульвокислот (ФК) фирмы Леорданит (Венгрия). На основании этих компонентов готови-

ли модельные растворы с разным содержанием летучих фенолов и ГФК.

Количественной характеристикой связывания летучих фенолов гумусовыми кислотами выбрана константа связывания (K_{OC} , $\text{дм}^3/\text{кг С}$), которую обычно используют [7] при оценке связывания гидрофобных органических соединений:

$$K_{OC} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{1}{C_{ГФК}},$$

где K_{OC} — константа связывания фенола гумусовыми кислотами в расчете на массовую концентрацию ГФК, выраженную в $\text{кг органического углерода (ОС)}$ на 1 дм^3 раствора; $\alpha = [ph]/C_{ph}$ — доля свободного фенола или изомеров крезолов в растворе; $C_{ГФК}$ — общая концентрация гумусовых кислот, возможность использования которой при расчетах K_{OC} вместо равновесной [ГФК] обусловлена тем, что в природных водах концентрация ГФК, как правило, значительно превышает концентрацию экотоксиканта.

Методом высокотемпературного каталитического окисления органических веществ на платиновом катализаторе с использованием анализатора общего органического углерода ТОС-VCSN (Shimadzu) установлено, что 1 мг/дм^3 ГФК содержит 0.508 , а 1 мг/дм^3 ФК — 0.535 мг С/дм^3 .

Выбор модельных компонентов летучих фенолов основывался на различии их физико-химических свойств, структурные формулы которых приведены ниже:



Модельные растворы летучих фенолов хранили в затемненных стеклянных конических колбах с притертыми пробками в течение 21 сут.

Равновесные концентрации фенола и изомеров крезолов определяли флуориметрическим методом с помощью анализатора жидкости ФЛЮОРАТ 02-3М, который в последнее время получил широкое распространение и рекомендован для анализа окрашенных, мутных вод, а

также вод с большим содержанием органических веществ [8].

Значения pH измеряли pH-метром pH-262. Спектральные свойства ГК исследовали на спектрофотометре СФ-26 в ультрафиолетовой области. Общее количество кислотных групп устанавливали методом потенциометрического титрования [9].

Проведена оценка влияния длительности контакта и концентрации компонентов в растворе на связывание фенола гумусовыми кислотами. Обнаружено, что константа связывания зависит от концентрации фенола в растворе. Как видно из рис. 1, исследованные концентрации гумусовых кислот лучше связывают большие концентрации фенола. Так, при одинаковой длительности контакта величины K_{OC} при концентрации фенола в растворе 0.1 мг/дм^3 приблизительно в 10–20 раз меньше, чем при 1.0 мг/дм^3 . Также показано, что связывание фенола гумусовыми кислотами зависит от длительности контакта. С увеличением продолжительности контакта величины констант связывания возрастают, достигая максимального значения через разные промежутки времени, в зависимости от природы ГФК и их концентрации. При этом для ГК максимальная величина K_{OC} наблюдается через 6 сут при концентрации 5 мг/дм^3 , а ее величины составляют $1.3 \cdot 10^6$ и $35.4 \cdot 10^6 \text{ дм}^3/\text{кг С}$ для концентраций фенола 0.1 и 1 мг/дм^3 соответственно (рис. 1, а, б). Для ФК максимальное связывание наблюдается через 14 сут при концентрации 10 мг/дм^3 , а величина константы связывания фенолов в 26 раз ниже, чем для ГК (рис. 1, в, г).

Установлено, что при отмеченных концентрациях гумусовых кислот наблюдаются также резкие изменения ряда их физико-химических свойств. Так, например, в указанном концентрационном диапазоне скачкообразно меняются оптические свойства ГК (рис. 2, кривая 1). Изменение массового коэффициента светопоглощения (ϵ), который обычно является константой для определенного вещества, при повышении концентрации ГК в растворе может быть результатом структурных преобразований молекул гумусовых кислот, вызванных их ассоциацией. Как известно [10], ϵ

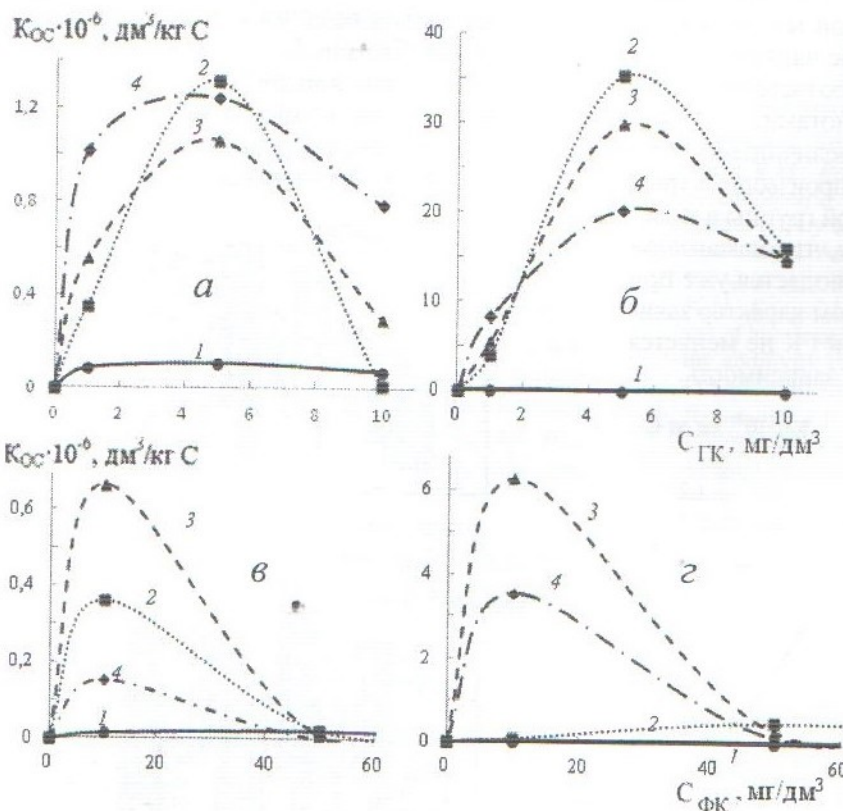


Рис. 1. Влияние концентрации гуминовых (а, б) и фульвокислот (в, г) на величины констант связывания фенола (K_{OC}). $C_{\text{фенол}}, \text{мг/дм}^3$: 0.1 (а, в), 1.0 (б, г); продолжительность контакта ГФК и фенола: 15 мин (1), 6 (2), 13 (3), 21 сут (4).

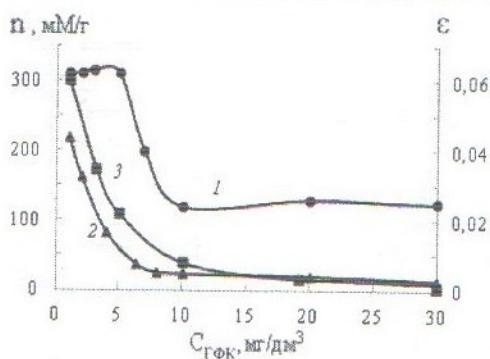


Рис. 2. Зависимость массового коэффициента светопоглощения ($\epsilon_{\lambda=277\text{нм}}^{1\text{см}}$) ГК (1), количества карбоксильных групп ГК (2) и ФК (3) от концентрации ГФК в растворе. $T=18^\circ\text{C}$, $\text{pH } 5.8$.

мономерных молекул органических соединений выше, чем их ассоциатов. И на участках, где доминируют либо моно-, либо полифор-

мы ГК величина ϵ постоянна. А на участке, отражающем момент ассоциации ГК, поскольку соотношение содержания ассоциатов разного состава зависит от общей концентрации молекул в растворе, величина ϵ изменяется с ростом концентрации. Таким образом, до 5 мг/дм^3 молекулы ГК находятся в растворе в виде мономеров, а выше 10 мг/дм^3 — ассоциатов. Процесс ассоциации протекает в узком концентрационном интервале ($5\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$), в котором и наблюдается максимальное связывание фенола (рис. 1).

Также показано, что с ростом концентрации гумусовых кислот в растворе существенно уменьшается количество карбоксильных групп в составе ГФК (рис. 2, кривые 2, 3).

Это может быть обусловлено тем, что при увеличении концентрации ГК сокращается расстояние между молекулами, функциональные группы могут вступать в межмолекулярные взаимодействия, образовывать внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи, в результате чего часть активных функциональных групп размещается внутри "клубка", экранированная фрагментами других молекул и практически недоступная для химического взаимодействия.

Таким образом, резкое уменьшение количества кислотных групп в интервале концентраций ($5 \leq C_{ГФК} \leq 10$) мг/дм^3 также обусловлено ассоциацией ГФК в растворе (рис. 2, кривые 2, 3). В связи с этим связывание фенолов может быть вызвано образованием смешанных ассоциатов, которое наблюдается в том же концентрационном диапазоне. При концентрации ГФК, достаточной для образования их гомоассоциатов,

а именно выше их критической концентрации ассоциации, добавки фенола не влияют на процесс их ассоциации с ГФК, и, соответственно, не связываются гумусовыми кислотами.

Установлено также, что величины K_{OC} различны для фенола и его метилпроизводных (рис. 3, 4). Наличие одной метильной группы в молекуле фенола приводит к тому, что максимальное связывание крезолов наблюдается уже при $C_{ГК}=1 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 3). При этом характер зависимости K_{OC} от концентрации ГК не меняется — наблюдается экстремальная зависимость.

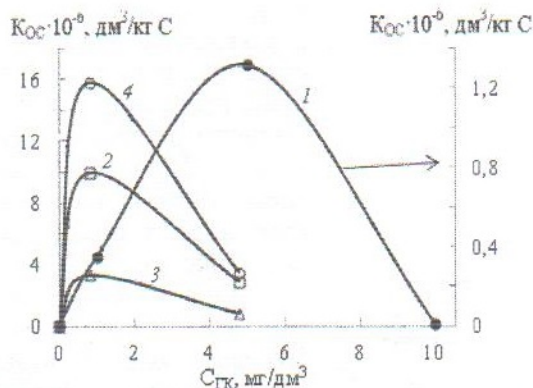


Рис. 3. Влияние концентрации гуминовых кислот на величины констант связывания летучих фенолов: фенол (1), п-крезол (2), м-крезол (3), о-крезол (4). $C_{\text{фенол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$, продолжительность контакта ГК и летучих фенолов — 6 сут, pH 5.8.

Показано, что существует различие и в зависимости от положения метильной группы в молекуле крезола (рис. 3, кривые 2–4). В начальный момент времени при концентрации ГК 1 мг/дм^3 исследуемые крезолы можно расположить в следующем порядке по мере увеличения величины K_{OC} , $\text{дм}^3/\text{кг} \cdot \text{С}$: п- ($0.135 \cdot 10^6$) > м- ($0.229 \cdot 10^6$) > о-крезол ($0.321 \cdot 10^6$) (рис. 4, а). С увеличением продолжительности контакта возрастают величины K_{OC} (рис. 4) и нивелируется их различие в зависимости от положения метильной группы. Таким образом, от расположения метильной группы в молекуле крезола зависит ско-

рость достижения величины их максимального связывания ГК (рис. 5).

В присутствии 5 мг/дм^3 ГК величины K_{OC} для фенола и всех изомеров крезола близки (рис. 4, б). При этом, в отличие от фенола, меньшие концентрации ГК (1 мг/дм^3) связывают крезолы

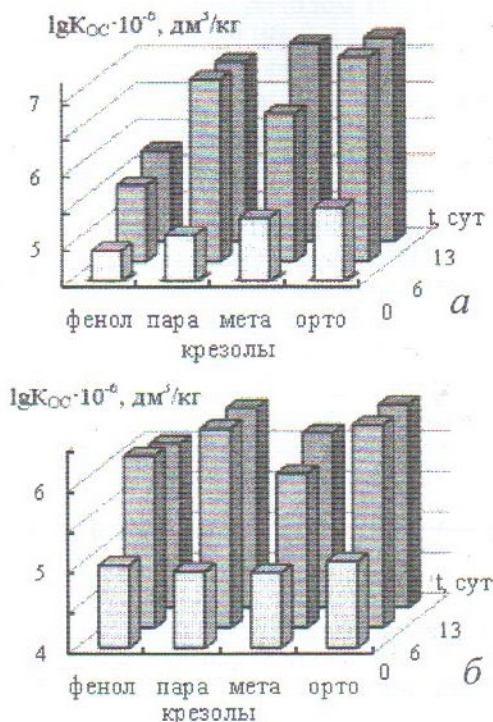


Рис. 4. Зависимость констант связывания летучих фенолов гуминовой кислотой от продолжительности контакта. $C_{\text{фенол}} = C_{\text{крезол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$; $C_{ГК} = 1.0$ (а), 5.0 (б) мг/дм^3 ; pH 5.8.

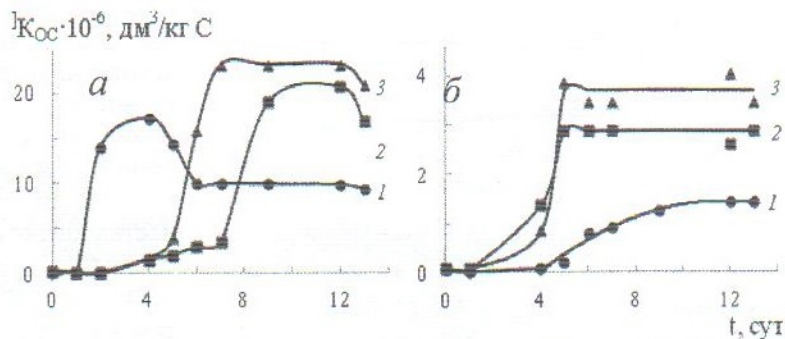


Рис. 5. Зависимость констант связывания крезолов гуминовыми кислотами с концентрацией 1.0 (а) и 5.0 мг/дм^3 (б) от продолжительности контакта компонентов: п-крезол (1), м-крезол (2), о-крезол (3). $C_{\text{крезол}} = 0.1 \text{ мг/дм}^3$, pH 5.8.

зола значительно лучше, чем большие (5 мг/дм³). Так, максимальные величины K_{OC} крезолов при 1 мг/дм³ ГК на порядок выше, чем при 5 мг/дм³ (рис. 4). Таким образом, гидрофобизация молекулы фенола приводит к образованию смешанных ассоциатов с ГК при меньших концентрациях.

ВЫВОДЫ. На основании проведенных исследований установлено, что связывание летучих фенолов гумусовыми кислотами зависит от длительности контакта, концентрации и природы компонентов в растворе. При этом максимальное связывание наблюдается при концентрациях, соответствующих критическим концентрациям ассоциации смешанных ассоциатов ГФК—фенол в растворе.

ЗВ'ЯЗУВАННЯ ЛЕТКИХ ФЕНОЛІВ ВОДОРОЗЧИННИМИ ГУМУСОВИМИ КИСЛОТАМИ

С.О.Доленко*, Г.М.Кравченко, Г.М.Пшинко

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, бульвар академіка Вернадського, 42, Київ, 03680, Україна
* e-mail: sdolenko@ukr.net

На прикладі фенолу й ізомерів крезолу досліджено взаємодію летких фенолів з водорозчинними гумусовими кислотами, розраховано її кількісні характеристики (константи зв'язування) і встановлено чинники, які на неї впливають.

Ключові слова: гумусові кислоти, гумінові кислоти, фульвокислоти, леткі феноли, флуориметричне визначення, константа зв'язування.

BINDING OF VOLATILE PHENOLS BY WATER-SOLUBLE HUMIC ACIDS

S.A.Dolenco*, A.M.Kravchenko, G.N.Pshinko

A.V.Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Science of Ukraine, 42 Academic Vernadsky bulv., Kyiv, 03680, Ukraine
* e-mail: sdolenko@ukr.net

For example, investigated the interaction of volatile phenols and water-soluble humic acids, quantitative characteristics of this interaction (binding constant) were calculated and was assessed the factors that affect on the reaction.

Key words: humic acid, fulvic acid, volatile phenols, fluorimetric determination, binding constant.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. -М.: Изд-во МГУ, 1990.
2. Орлов Д.С. Химия почв. -М.: Изд-во МГУ, 1992.
3. Town R.M., Powell H.K.J. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by soil-derived humic and fulvic acids // *Anal. Chim. Acta.* -1993. -279. -P. 221-233.
4. Vermeer A.P.W., McCulloch J.K., VanRiemsdijk W.H., Koopal L.K. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: deviations from the additivity rule // *Environ. Sci. Technol.* -1999 -33. -P. 3892-3897.
5. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. Relationships between Structure and Binding Affinity of Humic Substances for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relevance of Molecular Descriptors // *Ibid.* -1999. -33. -P. 3781-3787.
6. Доленко С.А., Алексеев Е.Ю., Кузнецкая Н.Ф. Связывание анионных поверхностно-активных веществ водорастворимыми гуминовыми кислотами // *Химия и технол. воды.* -2011. -33, № 4. -С. 433- 442.
7. Gauthier, T. D.; Shane, E. C.; Guerin, W. F. et al. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials // *Environ. Sci. Technol.* -1986. -20. -P. 1162-1166.
8. Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов общих и летучих в пробах природной, питьевой и сточной воды на анализаторе жидкости "ФЛЮОРАТ 02" (М 01-07-93), МБВ 104-12-98.
9. Сиггва С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
10. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. -Л.: Наука, 1967.

REFERENCES

1. Orlov D.S. *Soil humic acids and general humification theory* (Moscow: MGU, 1990). [in Russian].
2. Orlov D.S. *Soil chemistry* (Moscow: MGU, 1992). [in Russian].
3. Town R.M., Powell H.K.J. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper (II) by soil-derived humic and fulvic acids. *Anal. Chim. Acta.* 1993. 279: 221.
4. Vermeer A.P.W., McCulloch J.K., VanRiemsdijk W.H., Koopal L.K. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: deviations from the additivity rule. *Environ. Sci. Technol.* 1999. 33: 3892.
5. Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Petrosyan V.S. Relationships between Structure and Binding

- Affinity of Humic Substances for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relevance of Molecular Descriptors. *Ibid.* 1999. **33**: 3781.
6. Dolenko S.A., Alexeenco E.U., Kushevskay N.F. Binding of anionic surfactions with water-soluble humic acids. *Chem. Technol. Water*. 2011. **33** (4): 433.
 7. Gauthier, T.D.; Shane, E.C.; Guerin, W.F. et al. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 1986. **20**: 1162.
 8. Method of measuring of mass concentration of total and volatile phenols in samples of natural, drinking and waste water by fluid analyzer "FLYUORAT 02" (М 01-07-93) МВВ 104-12-98. [in Russian]
 9. Siggia S., Hanna J.G. Quantitative Organic Analysis via Functional Groups. (NY: Wiley. 1979).
 10. Terenin A.N. *Photonics of Dye Molecules and Related Organic Compounds* (Leningrad: Nauka, 1967). [in Russian].

Поступила 16.07.2015.