

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 76
октябрь
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТИПІЛО І.В., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є., СЕМЕНІШИН Д.І. Кристалічна структура октаціановольфрамату (IV) рубідію дигідрату 77
- ГУСЕВ А.М., МЕШКОВА С.Б., ТОПИЛОВА З.М., ШУЛЬГІН В.Ф. Синтез, люмінесцентні і термічні властивості координаційних сполук цинку з функціалізованими 1,2,4-триазолами 80
- ТИМОШЕНКО М.В., БІЛЯВИНА Н.М., ТІТОВ Ю.О., МАРКІВ В.Я., СЛОБОДЯНИК М.С. Ізотермічне окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ 84
- СКРИПТУН І.М. Розчинність оксиду міді (II) в гідроксидних та гідроксидно-хлоридних розплавах лужних металів 90
- ЗАПОЛЬСЬКИЙ А.К. Агрегативна стійкість ліофільних колоїдно-дисперсних систем 93

Електрохімія

- ГЛОБА М.І., ПОТАПЕНКО О.В., ПРИСЯЖНИЙ В.Д., ЛІСНИЧА Т.В., КИРИЛОВ С.О. Електрохімічна поведінка нанорозмірного TiO_2 у соль-сольватних електrolітах 101
- БАЙРАЧНИЙ Б.І., ЛЯШОК Л.В., АФОНІНА І.О., ЧЕРАНОВСЬКИЙ В.О., ОРХОВА Т.В. Електрохімічний синтез наноконструктивних матеріалів для сенсорів на основі електроактивних полімерів 106
- БОЛОТІН О.В., ТОЛСТЕНКО Ю.В., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧ В.І. Дослідження взаємодії органічних катіонів тетрациклінового ряду та гетерополіаніонів структури Кеггіна з використанням математичних методів нелінійної динаміки в електрохімічних методах аналізу 109

Аналітична хімія

- САМЧУК А.І., ПОНОМАРЕНКО О.М., АНТОНЕНКО О.Г. Аналітичні схеми мікрохвильового розкладу гірських порід і мінералів та визначення в них мікроелементів методом мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою 115
- МАГА І.М. Використання реакції азосполучення для визначення індолу методом високо-ефективної рідинної хроматографії 121

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ТЫПИЛО И.В., ГЛАДЫШЕВСКИЙ Р.Е., СЕМЕНИШИН Д.И. Кристаллическая структура октациановольфрамата (IV) рубидия дигидрата 77
- ГУСЕВ А.Н., МЕШКОВА С.Б., ТОПИЛОВА З.М., ШУЛЬГИН В.Ф. Синтез, люминесцентные и термические свойства координационных соединений цинка с функционализированными 1,2,4-триазолами 80

ТИМОШЕНКО М.В., БЕЛЯВИНА Н.Н., ТИТОВ Ю.А., МАРКИВ В.Я., СЛОБОДЯНИК Н.С. Изотермическое окисление порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$	84
СКРИПТУН И.Н. Растворимость оксида меди (II) в гидроксидных и гидроксидно-хлоридных расплавах щелочных металлов	90
ЗАПОЛЬСКИЙ А.К. Агрегативная стойкость лиофильных коллоидно-дисперсных систем	93

Электрохимия

ГЛОБА Н.И., ПОТАПЕНКО А.В., ПРИСЯЖНЫЙ В.Д., ЛЕСНИЧАЯ Т.В., КИРИЛЛОВ С.А. Электрохимическое поведение наноразмерного TiO_2 в соль-сolvатных электролитах	101
БАЙРАЧНЫЙ Б.И., ЛЯШОК Л.В., АФОНИНА И.А., ЧЕРАНОВСКИЙ В.О., ОРЕХОВА Т.В. Электрохимический синтез нанокompозитных материалов для сенсоров на основе электроактивных полимеров	106
БОЛОТИН А.В., ТОЛСТЕНКО Ю.В., НЕЧИПОРУК В.В., ТКАЧ В.И. Исследование взаимодействия органических катионов тетрациклинового ряда и гетерополианионов структуры Кеггина с использованием математических методов нелинейной динамики в электрохимических методах анализа	109

Аналитическая химия

САМЧУК А.И., ПОНОМАРЕНКО А.Н., АНТОНЕНКО А.Г. Аналитические схемы микроволнового разложения горных пород и минералов и определение в них микроэлементов методом масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой	115
МАГА И.М. Использование реакции азосочетания для определения индола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	121

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

TYPILO I.V., GLADYSHEVSKII R.Ye., SEMENYSHYN D.I. Crystal structure of octacyanotungstate (IV) rubidium dihydrate	77
GUSEV A.N., MESHKOVA S.B., TOPYLOVA Z.M., SHULDIN V.F. Synthesis, luminescence and thermal properties of the coordination compounds of zinc with functionalization 1,2,4-triazoles	80
TIMOSHENKO M.V., BELYAVINA N.N., TITOV Yu.A., MARKIV V.Ya., SLOBODYANIK N.S. Isothermal oxidation of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solution powders	84
SKRYPTUN I.N. Solubility of copper (II) oxide in hydroxide and hydroxide-chloride melts of alkali metals	90
ZAPOLSKII A.K. Aggregative stability of lyophilic colloidal-disperse systems	93

Electrochemistry

GLOBA N.I., POTAPENKO A.V., PRISYAZHNYI V.D., LESNICHAYA T.V., KIRILLOV S.A. Electrochemical behaviour of nanosize TiO_2 in salt-solvate electrolytes	101
BAIRACHNYI B.I., LYASHOK L.V., AFONINA I.A., CHERANOVSKII V.O., OREHOVA T.V. Electrochemical synthesis of nanocomposite materials for sensor based electroactive polymers	106
BOLOTIN A.V., TOLSTENKO Yu.V., NECHIPORUK V.V., TKACH V.I. Investigation of interaction between organic cations of tetracycline series and heteropolyanions with application of mathematical methods of nonlinear dynamic in electrochemical analysis	109

Analytical Chemistry

SAMCHUK A.I., PONOMARENKO A.N. Analytical schemes for the microwave decomposition of rocks and minerals and determination of microelements in them by inductively coupled plasma mass spectrometry	115
MAGA I.M. Use of the reaction of azo coupling for the indole determination by the method of high performance liquid chromatography	121

УДК 548.784'35'267:541.49

І.В. Типіло, Р.Є. Гладішевський, Д.І. Семенишин

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ОКТАЦІАНОВОЛЬФРАМАТУ (IV) РУБІДІЮ ДИГІДРАТУ

Методом монокристалу встановлено кристалічну структуру $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сполука кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група $Pnma$, $a = 17.097(13)$, $b = 11.941(5)$, $c = 8.905(2)$ Å, $V = 1818.1(15)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.813$ г·см⁻³; $R = 0.0832$, $wR = 0.1386$ для 2492 незалежних відбить. Координаційним многогранником атомів вольфраму є деформований додекаедр $[\text{W}(\text{CN})_8]$. Атоми рубідію мають три різних многогранники: $[\text{Rb1}(\text{NC})_7(\text{OH}_2)]$ — деформована тетрагональна антипризма, $[\text{Rb2}(\text{NC})_7]$ — деформована пентагональна біпіраміда та $[\text{Rb3}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)_2]$ — одношарпкова тригональна призма. Всі ціаногрупи в комплексі є кінцевими.

ВСТУП. Серед октаціанідних (IV) комплексів катіонів лужних металів кристалічні структури вивчені лише для кількох сполук. Перші відомості про дослідження кристалічної структури $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ описані в роботі [1], а їх уточнення — в роботі [2]. Координаційний многогранник аніону $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ у цій сполуці має форму додекаедра. В роботі [3] описано кристалічні структури сполук $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Rb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, які належать до різних сингоній. У комплексі $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ атоми молібдену займають два окремі положення і мають різні коор-

динаційні многогранники: $[\text{Mo1}(\text{CN})_8]^{4-}$ — додекаедр і $[\text{Mo2}(\text{CN})_8]^{4-}$ — тетрагональна антипризма. В структурі сполуки $\text{Rb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ координаційним многогранником атомів молібдену є лише додекаедр. Вперше автори [3] вказують на значний вплив кількості молекул кристалізаційної води на кристалічну структуру октаціаномолібдатів (IV) лужних металів.

Кристалічну структуру октаціановольфраматів (IV) вивчено для сполук $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Na}_3[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5], які мають тетрагонально-антипризматичну конфігурацію атомів вольфраму

Т а б л и ц я 1

Експериментальні умови та результати дослідження структури $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Параметри та їх значення		Параметри та їх значення	
Колір кристала	Жовтий	Кут, град	$2.38 < \theta < 28.96$
Розмір кристала, мм	0.30x0.20x0.15	Кількість виміряних відбить	5647
Емпірична формула	$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_2\text{Rb}_4\text{W}$	Кількість незалежних відбить	2492
Молярна маса M_r	769.92	Кількість відбить з $I > 2\sigma(I)$	1705
Кристалічна сингонія	Ромбічна	Фактор усереднення R_{int}	0.1487
Просторова група	$Pnma$	Кількість уточнених параметрів	128
Параметри комірки, Å	$a = 17.097(13)$, $b = 11.941(5)$, $c = 8.905(2)$	Фактори збіжності $w = 1/[(\sigma^2 F_o^2) + (0.0578P)^2]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$R = 0.0832$, $wR = 0.1386$, $S = 0.976$;
Об'єм комірки V , Å ³	1818.1(15)		$R = 0.0535$, $wR = 0.1271$
Кількість формульних одиниць Z	4		$(I > 2\sigma(I))$
Густина (розрахована) D_x , г/см ³	2.813	Різниця електронна густина: $\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$, e·Å ⁻³	-3.798/2.997
Лінійний коефіцієнт абсорбції μ , мм ⁻¹	17.011	Коефіцієнт екстинкції	0.0073(4)
Випромінювання	MoK_α		
Довжина хвилі λ , Å	0.71073		

та $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ [6], в якій координаційний поліедр атомів вольфраму має форму додекаедра і яка ізоструктурна з $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$. В роботі [7] описано синтез та кристалічну структуру сполуки $Na_3H_3O[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$, в якій аніон $[W(CN)_8]^{4-}$ має форму додекаедра.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. З метою вивчення впливу природи зовнішньосферного катіона на структуру октаціановольфраматів (IV) лужних металів нами синтезовано нову сполуку $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$.

Октаціановольфраматну (IV) кислоту, необхідну для синтезу $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$, одержували пропусканням розчину $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ через катіоніт КУ-2 в H^+ -формі. Розчин кислоти обробляли карбонатом рубідію до припинення виділення CO_2 . Одержаний розчин ставили на повільну кристалізацію при кімнатній температурі в темному місці. Через кілька тижнів одержали монокристали, придатні для рентгеноструктурного дослідження.

Масив дифрактометричних даних одержали на дифрактометрі CAD-4Т при температурі 293 К з використанням MoK_α -проміння (графітовий монохроматор, ω -2 θ -сканування). Структура розв'язана прямими методами з використанням програм SHELX-97 [8, 9]. Атоми гідрогену локалізовані за допомогою різницевого синтезу Фур'є і уточнені в ізотропному наближенні з використанням повноматричного методу найменших квадратів по F^2 .

Кристаліграфічні характеристики комплексу та деякі експериментальні параметри подано в табл. 1. Координати атомів і еквівалентні (ізотропні) температурні параметри структури наведено в табл. 2. Вибрані довжини зв'язків і деякі кути подані в табл. 3. Проекція структури $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ зображена на рис. 1 в програмі ATOMS [10].

З проведених досліджень можна зробити висновки, що структура $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ складається із окремих аніонів $[W(CN)_8]^{4-}$, між якими розміщуються катіони рубідію та молекули води. Атоми вольфраму у структурі займають одну правильну систему точок і оточені вісьмома ціаногрупами у формі додекаедра. Відстані W–C є в межах 2.151(10)–2.194(10) Å, довжини зв'язків

Т а б л и ц я 2

Координати та еквівалентні (ізотропні) параметри зміщення атомів у структурі $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$

Атом	Позиція	x	y	z	$U_{eq}/U_{iso}, \text{\AA}^2$
Rb1	8d	0.35261(6)	0.54489(9)	0.19535(14)	0.0263(3)
Rb2	4c	0.36684(9)	1/4	0.53117(18)	0.0231(4)
Rb3	4c	0.46204(9)	1/4	0.01505(17)	0.0243(4)
W	4c	0.14012(3)	1/4	0.09999(6)	0.00587(19)
C1	8d	0.0417(6)	0.1434(8)	0.1676(12)	0.017(2)
C2	8d	0.1741(5)	0.0777(8)	0.0729(11)	0.014(2)
C3	4c	0.1446(8)	1/4	0.3436(17)	0.016(3)
C4	4c	0.2589(9)	1/4	0.1827(17)	0.023(4)
C5	4c	0.5676(8)	1/4	0.5976(14)	0.015(3)
C6	4c	0.7169(8)	1/4	0.5930(16)	0.017(3)
N1	8d	0.4921(5)	0.0899(9)	0.2939(12)	0.033(3)
N2	8d	0.1920(6)	0.5125(7)	0.0546(13)	0.032(2)
N3	4c	0.1437(9)	1/4	0.4726(17)	0.031(4)
N4	4c	0.3248(8)	1/4	0.2114(19)	0.052(6)
N5	4c	0.0287(9)	1/4	0.7982(16)	0.035(4)
N6	4c	0.2586(8)	1/4	0.8061(13)	0.023(3)
O	8d	0.1148(7)	0.5556(9)	0.3967(11)	0.047(3)
H1	8d	0.162(4)	0.569(12)	0.364(17)	0.070
H2	8d	0.097(7)	0.493(8)	0.360(18)	0.070

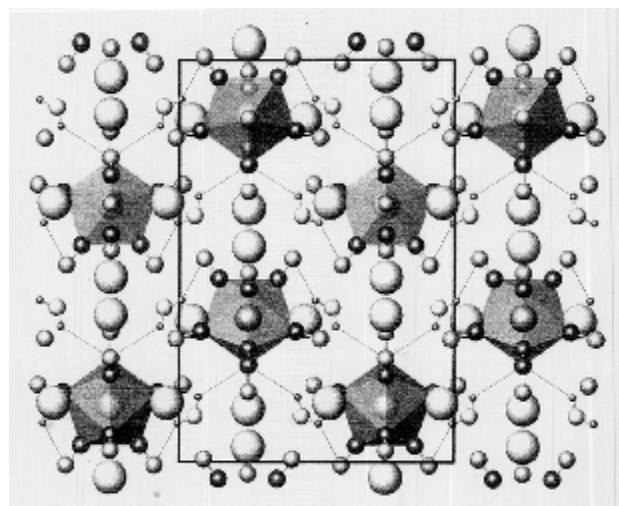


Рис. 1. Проекція структури $Rb_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ вздовж $[001]$.

$C \equiv N$ — 1.116(13)–1.148(18) Å. Величини кутів W–C–N змінюються від 172.8(16) до 179.6(13)°.

Т а б л и ц я 3

Вибрані міжатомні відстані та кути в структурі $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атоми	δ , Å	Атоми	δ , Å	Атоми	ω , град
Rb1-O	2.971(11)	W-2C2	2.151(10)	C1-W-C1	70.9(5)
Rb1-N1	3.008(9)	W-C5	2.152(13)	C1-W-C2	71.5(4)
Rb1-N2	3.043(10)	W-C4	2.160(16)	C1-W-C2	142.4(4)
Rb1-N3	3.152(10)	W-C6	2.162(15)	C1-W-C3	75.7(4)
Rb1-N6	3.254(9)	W-C3	2.170(15)	C1-W-C4	128.9(4)
Rb1-N5	3.310(11)	W-2C1	2.194(10)	C1-W-C5	77.4(4)
Rb1-N2	3.360(12)	C1-N1	1.116(13)	C1-W-C6	133.1(3)
Rb1-N4	3.556(3)	C2-N2	1.132(13)	C2-W-C2	146.0(5)
Rb2-N4	2.937(17)	C3-N3	1.15(2)	C2-W-C3	95.9(3)
Rb2-2N2	3.016(9)	C4-N4	1.16(2)	C2-W-C4	77.6(3)
Rb2-N6	3.069(13)	C5-N5	1.142(18)	C2-W-C5	93.6(3)
Rb2-N5	3.157(16)	C6-N6	1.148(18)	C2-W-C6	75.4(3)
Rb2-2N1	3.565(11)			C3-W-C4	68.1(5)
Rb3-2O	2.868(10)			C3-W-C5	146.8(5)
Rb3-N4	2.927(15)			C3-W-C6	140.6(5)
Rb3-N5	3.013(14)			C4-W-C5	145.1(5)
Rb3-N3	3.107(15)			C4-W-C6	72.6(5)
Rb3-2N1	3.176(11)			C5-W-C6	72.5(5)

Чотири атоми рубідію займають три окремі положення та мають три різні форми координаційних поліедрів: $[\text{Rb1}(\text{NC})_7(\text{OH}_2)]$ — деформовану тетрагональну антипризму, $[\text{Rb2}(\text{NC})_7]$ — деформовану пентагональну біпіраміду і $[\text{Rb3}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)_2]$ — одношарпкову тригональну призму. Координаційні многогранники атомів вольфраму та рубідію у структурі комплексу зображено на рис. 2.

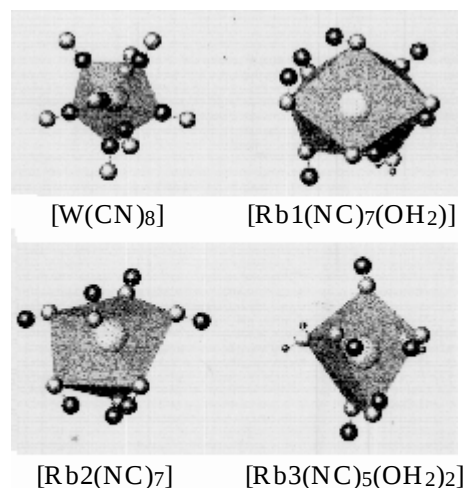
Цікавим є той факт, що дві молекули води в коміріці знаходяться біля йонів Rb3 , що приводить до значної відмінності координаційних многогранників йонів рубідію.

Між молекулами води і ціаногрупами існує

Т а б л и ц я 4

Водневі зв'язки в структурі $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D-H...A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D-H...A, град.	Симетрія
O-H1...N6	0.877	2.599	3.275	134.62	$-x+1/2, -y+1, z-1/2$
O-H2...N1	0.869	2.460	3.208	144.57	$x-1/2, -y+1/2, -z+1/2$

Рис. 2. Координаційні многогранники в структурі $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

водневий зв'язок (табл. 4), причому два йона гідрогену однієї молекули утворюють водневий зв'язок з різними атомами нітрогену. Система водневих зв'язків об'єднує структуру комплексу у гофровані шари, перпендикулярні до кристалографічного напрямку $[100]$.

ВИСНОВКИ. Проведене нами дослідження дозволило встановити, що комплекс $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є ізоструктурним з $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але відрізняється за будовою від комплексів $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Rb}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Розміри катіонів ($r(\text{K}^+) = 1.33$, $r(\text{NH}_4^+) = 1.43$, $r(\text{Rb}^+) = 1.49$ Å) є досить близькими, і тому сполуки вольфраму і молібдену одного складу є ізоструктурними, однак зміна кількості молекул води у комплексах приводить до значної різниці в їхніх структурах. Можна очікувати, що при синтезі октаціановольфраматів (IV) амонію і рубідію, аналогічних до октаціаномолібдатів (IV), їхні кристалічні структури будуть однаковими.

РЕЗЮМЕ. Методом монокристалла определена кристаллическая структура $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Она принадлежит к ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$, $a = 17.0967(6)$, $b = 11.941(4)$, $c = 8.905(6)$ Å, $V = 1818.1(15)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.813$ г·см⁻³; $R = 0.0832$, $wR = 0.1386$ для 2492 независимых отражений. Координационным многогранником атомов вольфрама является $[\text{W}(\text{CN})_8]$ в виде додекаэдра. Атомы рубидия имеют три разных многогранника — $[\text{Rb}(1)(\text{NC})_7\text{OH}_2]$ (деформированная тетрагональная антипризма), $[\text{Rb}(2)(\text{NC})_7]$ (деформированная пентагональная бипирамида) и $[\text{Rb}(3)(\text{NC})_5(\text{OH}_2)_2]$ (одношапочная тригональная призма). Все цианогруппы в комплексе концевые.

SUMMARY. The crystal structure of $\text{Rb}_4[\text{W}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been solved from X-ray single crystal diffraction data. The compound crystallizes in the rhombic system, space group $Pnma$, lattice parameters $a = 17.0967(6)$, $b = 11.941(4)$, $c = 8.905(6)$ Å, $V = 1818.1(15)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.813$ г·см⁻³; $R = 0.0832$, $wR = 0.1386$ for 2492, independent reflections. The coordination polyhedra of the tungsten atoms are dodecahedra $[\text{W}(\text{CN})_8]$. The rubidium atoms has three different polyhedra: $[\text{Rb}(1)(\text{NC})_7\text{OH}_2]$ — deformation tetragonal antiprisms, $[\text{Rb}(2)(\text{NC})_7]$ — deformation

on pentagonal bipyramids and $[\text{Rb}(3)(\text{NC})_5(\text{OH}_2)_2]$ — monocapped trigonal prisms. The all cyanogroups in complex is terminal.

1. Hoard J.L., Nordsieck H.H. // J. Amer. Chem. Soc. -1939. -**61**, № 10. -P. 2853—2857.
2. Hoard J.L., Hamor T.A., Glick M.D. // Ibid. -1968. -**90**, № 12. -P. 3177—3184.
3. Семеншин Д.И., Гловяк Т., Мыськив М.Г. // Координац. химия. -1985. -**11**, вып. 1. -С. 122—128.
4. Basson S.S., Bok L.D.C., Leipoldt J.G. // Acta Crystallogr. -1970. -**B26**, № 9. -P. 1209—1216.
5. Bok L.D.C., Leipoldt J.G., Basson S.S. // Ibid. -1970. -**B26**, № 6. -P. 684—692.
6. Сарамага I.B., Довгей В.В., Яровец В.Я., Черняк Б.И. // Укр. хім. журн. -1998. -**64**, № 1. -С. 34—40.
7. Сарамага I.B., Довгей В.В. // Там же. -1998. -**64**, № 12. -С. 87—92.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. -1990. -**A46**. -P. 467—473.
9. Sheldrick G.M. SHELXS-97, Universitat Gottingen, Germany, 1999.
10. Dowty E. Atoms. A Computer Program for Displaying Atomic Structures, Kingsport (TN), USA, 1999.

Національний університет “Львівська політехніка”
Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 28.12.2009

УДК 546.47 + 547.792 + 535.372

А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин

СИНТЕЗ, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С ФУНКЦИАЛИЗИРОВАННЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Описаны синтез и результаты исследования люминесцентных и термических свойств координационных соединений цинка с продуктами конденсации 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов с салициловым альдегидом и 2-гидроксинафталальдегидом-1. Установлено, что в твердом состоянии комплексы проявляют интенсивную люминесценцию в видимом диапазоне ($\lambda_{\text{max}} = 477—496$ и $515—590$ нм). Изучена зависимость интенсивности люминесценции от природы лиганда.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к координационным соединениям с люминесцентной активностью имеет теоретический и прикладной аспекты. Первый связан с изучением взаимосвязи между составом, строением комплексов и их фотофизическими характеристиками, второй — с использованием координационных соединений как электролюминесцентных материалов, а также люминесцентных меток в медицине и аналитической химии. Эти

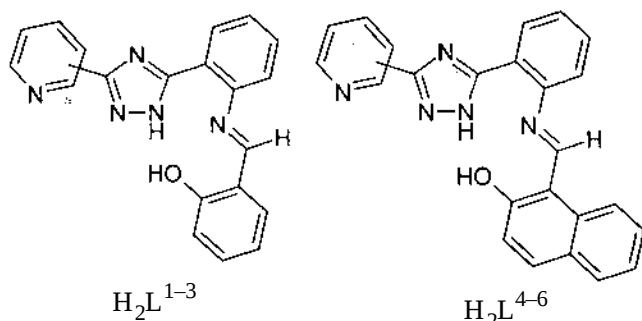
аспекты взаимно дополняют друг друга и инициируют новые исследования в области химии люминесцирующих комплексов [1—6].

На сегодняшний день лучшие показатели яркости имеют органические соединения [1, 2], однако низкая термостойкость этих материалов существенно ограничивает возможности их применения. Координационные соединения *d*- и *f*-элементов люминесцируют слабее, однако термичес-

© А.Н. Гусев, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, В.Ф. Шульгин, 2010

ки они намного стабильнее. Не менее важным фактором является то, что люминесценция комплексов является структурно чувствительным свойством. Это создает возможность для изучения корреляции между строением координационных соединений и их эмиссионными характеристиками, а также позволяет варьировать функциональные свойства люминесцентных материалов [1—6].

В настоящей работе описаны синтез и результаты исследования термических и люминесцентных свойств нового класса координационных соединений цинка с функционализированными триазиолами $H_2L^1-H_2L^6$.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Используемые в работе 3-пиридил-5-(2'-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолы получали взаимодействием нитрила соответствующей пиридинкарбоновой кислоты с гидразидом 2-аминобензойной кислоты [7]. Синтез 3-пиридинил-5-(2'-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов (H_2L^{1-6}) осуществляли по следующей методике. 3-(Пиридил)-5-(2'-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазол (948 мг, 4 ммоль) растворяли в 20 мл горячего 96%-го этанола при перемешивании на магнитной мешалке. К полученному раствору добавили 4.2 ммоль соответствующего альдегида. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. Раствор охладили, выпавший белый кристаллический осадок отфильтровали, промыли холодным этанолом, высушили на воздухе, а затем в вакууме. Получили 1.0—1.2 г 3-пиридил-5-(2'-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазола. Выход продукта составляет 75—87 % от теоретического в расчете на триазол. Строение полученных триазолов установлено ИК- и ПМР-спектрами.

Синтез исследуемых координационных соединений осуществляли по следующей методике. Раствор 2.1 ммоль альдегида в 10 мл этанола добав-

ляли к раствору 472 мг (2 ммоль) 3-(пиридил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола в 10 мл этанола. Полученную реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке при нагревании в течение часа. К образовавшейся суспензии добавляли 438 мг (2 ммоль) дигидрата ацетата цинка и перемешивали еще 2 ч. Осадок оставляли на ночь под маточным раствором, отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход продукта составил около 75 % от теоретического в расчете на исходный триазол.

$[Zn_2L_2^1] \cdot 0.5EtOH$ (I). Найдено, %: Zn 15.62; N 16.36. Для $C_{41}H_{29}N_{10}O_{2.5}Zn_2$ вычислено, %: Zn 15.59; N 16.66. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ см⁻¹): 1610 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1593, 1533, 1457, 1444, 1330 ($C_{аром}-O$), 1147, 800, 752.

$[ZnL^2] \cdot EtOH$ (II). Найдено, %: Zn 14.09; N 15.71. Для $C_{22}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 14.47; N 15.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ см⁻¹): 1614 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1577, 1535, 1467, 1444, 1321 ($C_{аром}-O$), 1153, 754.

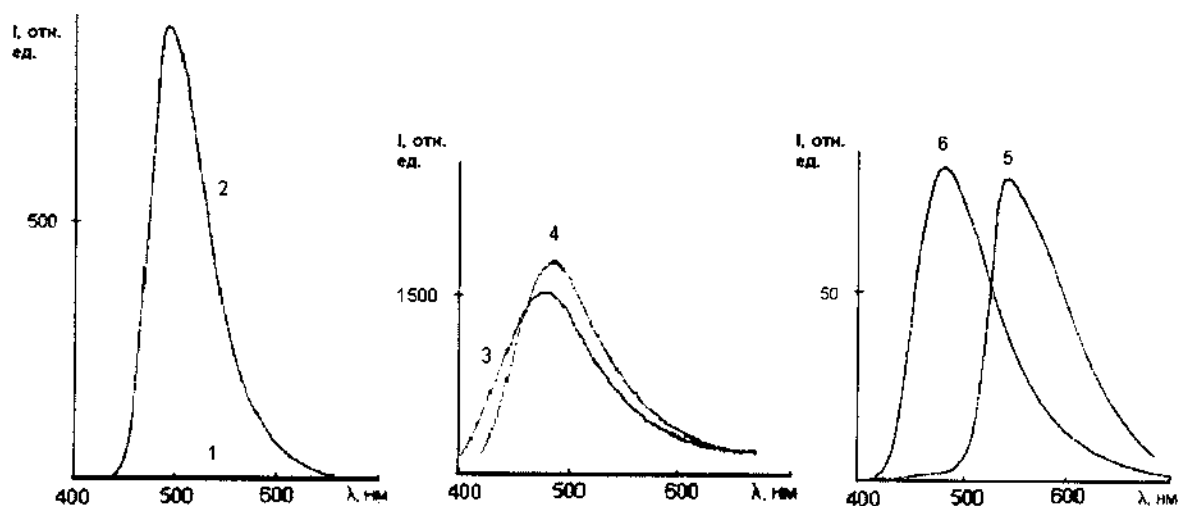
$[ZnL^3] EtOH$ (III). Найдено, %: Zn 14.11; N 15.31. Для $C_{22}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 14.47; N 15.48. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ см⁻¹): 1612 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1588, 1511, 1459, 1413, 1398, 1350 ($C_{аром}-O$), 1185, 751.

$[Zn_2L_2^4] 2EtOH$ (IV). Найдено, %: Zn 13.77; N 13.33. Для $C_{52}H_{42}N_{10}O_4Zn_2$ вычислено, %: Zn 13.08; N 13.99. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ см⁻¹): 1606 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1582, 1538, 1454, 1428, 1392, 1360 ($C_{аром}-O$), 1180, 800, 750.

$[ZnL^5] EtOH$ (V). Найдено, %: Zn 13.56; N 14.05. Для $C_{26}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 13.08; N 13.99. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ см⁻¹): 1618, 1604 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1582, 1538, 1454, 1428, 1392, 1338 ($C_{аром}-O$), 1182, 800, 746.

$[ZnL^6] EtOH$ (VI). Найдено, %: Zn 13.12; N 14.35. Для $C_{26}H_{21}N_5O_2Zn$ вычислено, %: Zn 13.08; N 13.99. ИК-спектр ($\bar{\nu}_{max}$ см⁻¹): 1624 — $\nu(C=N_{Шифф})$, 1574, 1540, 1456, 1430, 1396, 1338 ($C_{аром}-O$), 1184, 800, 750.

Содержание цинка рассчитано на основании данных трилометрического титрования после термического разложения навески [8], азот определен микрометодом по Дюма [9]. ИК-спектры записаны в диапазоне 4000—400 см⁻¹ на спектрофотометре Nicollet Nexus 470, использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия. Термогравиметрические исследования проведены на Q-дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Скорость нагревания 10 °С/мин, навеска вещества — 0.100 г, держатель образца — керамичес-



Спектры люминесценции твердых образцов: H_2L^1 (1); комплекс I (2); H_2L^2 (3); комплекс II (4); H_2L^3 (5); комплекс III (6).

кий тигель без крышки, эталон — прокаленный оксид алюминия. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda-9 UV/VIS/NIR (Perkin-Elmer), спектры люминесценции твердых образцов — на дифракционном спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) с фотоумножителем ФЭУ-79. Спектры возбуждения исследуемых соединений записывали на приборе Fluorolog-FL 3-22 (HORIBA Jobin-Yvon Inc., Франция) с ксеноновой лампой (450 Вт).

По данным элементного анализа состав синтезированных координационных соединений отвечает соотношению металл—лиганд 1:1. Строение комплексов I и III установлено по результатам рентгеноструктурного анализа, опубликованным в работе [10]. Согласно данным ИК-спектроскопии, строение комплексов I и IV, II и V, III и VI однотипно.

Фотофизические характеристики исследуемых соединений определяли для твердых образцов. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по спектрам возбуждения и диффузного отражения (табл. 1). Из параметров поглощения исследуемых соединений видно, что максимальное поглощение света для H_2L^{1-3} происходит в области 319—354 нм, а для комплексов ZnL^{1-3} — в области 295—399 нм. Это свидетельствует о возможности возбуждения люминесценции при поглощении интенсивной линии ртути с максимумом при 365 нм.

Соединение H_2L^1 в твердом виде практически не излучает. В спектрах люминесценции тве-

Т а б л и ц а 1

Параметры спектров диффузного отражения и спектров возбуждения твердых образцов триазолов H_2L^{1-3} и комплексов I—III

Соединение	Поглощение		Возбуждение	
	λ , нм	A	λ , нм	I, квант/с
H_2L^1	348	0.242	390	682568
I	399	0.531	359.1	10612
H_2L^2	319	0.149	365	1560000
II	295	0.345	368.5	2750000
H_2L^3	354	0.348	406	67500
III	395	0.272	437	31000

рдых образцов лигандов H_2L^2 и H_2L^3 , а также комплексов I—III регистрируется интенсивный сигнал в зеленой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 436\text{—}540$ нм) (рисунок). Интенсивность излучения комплексов уменьшается в ряду $\text{II} > \text{I} \gg \text{III}$ (табл. 2). Широкая полоса излучения в спектрах фотолюминесценции исследуемых оснований Шиффа и комплексов на их основе обусловлена переносом энергии между высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярными орбиталями, который может быть отнесен к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Как известно, депротонирование органических лигандов при образовании комплексов с катионами d^{10} -металлов значительно уменьшает энергетический зазор между ВЗМО и НВМО, что должно про-

Т а б л и ц а 2

Интенсивность люминесценции исследуемых соединений (значения $I_{\text{люм}}$ приведены к одинаковым условиям эксперимента)

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$I_{\text{люм}}$, отн.ед.
H_2L^1	—	—
I	496	930
H_2L^2	436	1500
II	477	1800
H_2L^3	540	76
III	485	82
IV	515	80
V	525	90
VI	590	14

являться в батохромном сдвиге максимума излучения в спектрах фотолюминесценции [11]. Это наблюдается при переходе от H_2L^3 к комплексу III, однако для пары H_2L^2 — комплекс II регистрируется гипсохромный сдвиг (рисунок).

Замена салицилальдиминного фрагмента в лигандах H_2L^1 — H_2L^3 на 2-гидроксиафталидиминный приводит к батохромному сдвигу в спектрах люминесценции комплексов IV—VI ($\lambda_{\text{макс}} = 515$ —590 нм) по сравнению с соединениями I—III ($\lambda_{\text{макс}} = 477$ —496 нм) (табл. 2). Это согласуется с литературными данными, согласно которым увеличение сопряжения заместителей приводит к батохромному сдвигу полос испускания [12]. Интенсивность излучения комплексов с лигандами H_2L^{4-6} изменяется в ряду $\text{IV} > \text{V} > \text{VI}$, при этом интенсивность их люминесценции меньше по сравнению с аналогичными комплексами I—III.

При создании электролюминесцентных устройств важным является не только эффективная люминесценция материала эмиссионного слоя, но и высокая его термическая стабильность. Термическую устойчивость исследуемых триазолов и комплексов цинка на их основе оценивали по температуре начала термоокислительной деструкции, определенной по данным термогравиметрического анализа (табл. 3). Соединения H_2L^{1-3} устойчивы до температуры 230—235 °С. Дальнейшее нагревание вызывает частичную сублимацию органических соединений. Повышение температуры до 400—480 °С приводит к окислению триазолов кислородом воздуха. Процесс сопровождается мощным экзоэффектом с максимумом на кривой ДТА при 600 °С.

На термогравиграммах координационных соединений I—III в интервале температур 50—300 °С наблюдается потеря сольватных и координированных молекул этанола. Нагревание до температуры 300—440 °С приводит к окислительной деструкции комплексов. Процесс заканчивается при 800—900 °С полным выгоранием органического остатка.

Потеря молекул этанола в комплексах IV—VI происходит в интервале температур 60—250 °С. Для комплексов V и VI процесс десольватации разделен на два этапа. Термоокислительная деструкция соединений IV—VI осуществляется в интервале температур 330—850 °С. Процесс сопровождается серией мощных экзотермических эффектов с максимумами на кривой ДТА при 500—650 °С.

Таким образом, изучены новые термически

Т а б л и ц а 3

Данные термогравиметрического анализа координационных соединений I—VI

Соединение	Интервал температур по ТГ, °С	Экстремум на кривой ДТА, °С*	Потеря массы, %	Процесс
I	100–350	—	6	–0.5EtOH окисление
	400–900	430(+) 600(+) 670(+)		
II	80–230	100(–) 265(–)	8	–EtOH плавление окисление
	440–800	550(+)		
III	50–240	70(+) 235(–)	10	–EtOH плавление окисление
	300–850	370(+) 600(+)		
IV	100–250	100(–)	9	–EtOH окисление
	400–850	550(+) 650(+)		
V	60–170	100(–)	5	–0.5EtOH
	170–250	180(–)	9	–0.5EtOH
	450–800	550(+) 650(+)	5	окисление
VI	80–180	100(–)		
	180–250	240(–)	11	–0.5EtOH
	330–800	500(+) 600(+)	11	окисление

* (–) — Эндотермический; (+) — экзотермический эффект.

стабільні координаційні сполуки цинку з продуктами конденсації 3-(піридил)-5-(2'-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів і салицилового альдегіда або 2-гідроксинафталальдегіда-1, які проявляють інтенсивну люмінесценцію в видимій області і можуть бути використані при конструюванні електролюмінесцентних пристроїв.

РЕЗЮМЕ. Описано синтез та результати дослідження люмінесцентних і термічних властивостей координаційних сполук цинку з продуктами конденсації 3-(піридил)-5-(2'-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів з салициловим альдегідом і 2-гідроксинафталальдегідом-1. Встановлено, що у твердому стані комплекси проявляють інтенсивну люмінесценцію у видимому діапазоні спектру ($\lambda_{\max}$ 477—496 і 515—590 нм). Вивчено залежність інтенсивності люмінесценції від природи ліганду.

SUMMARY. The coordination compounds of zinc with condensation products of 3-(pyridil)-5-(2'-aminophenyl)-1,2,4-triazoles and salicylic aldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde-1 are described. The luminescence and thermal properties were studied. It was shown strong luminescence in visible region for complexes in solid state ($\lambda_{\max}$ 477—495 and 515—590 nm). The dependence of the luminescence intensity from nature of the ligands was investigated.

Таврицький національний університет
ім. В.І. Вернадського, Симферополь
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 30.03.2010

УДК 546.56'81

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявіна, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$

В інтервалі температур 630—780 °С досліджено кінетику ізоTERMІЧНОГО окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Розроблено методологію визначення констант швидкості окиснення порошків $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ у залежності від температури і вмісту олова в сплаві. Запропоновано механізм активації центрів окиснення і показано, що добавки олова знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді й тим самим підвищують їх корозійну стійкість.

ВСТУП. Відомо, що багаті на мідь сплави системи Cu—Sn (олов'яні бронзи) мають високу міцність, високі антифрикційні властивості, а також корозійно стійкі на повітрі, у вуглекислих розчинах і розчинах більшості органічних кислот [1]. Са-

1. Каткова М.А., Витухновський А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи химии. -2005. -74, № 12. -С. 1193—1215.
2. Кузьміна Н.П., Елисеєва С.В. // Журн. неорган. химии. -2006. -51, № 1. -С. 80—96.
3. de Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. -2007. -P. 2229—2241.
4. Eliseeva S.V., Bunzli Jean-Claude G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39. -P. 189—227.
5. Fabbrizzi L., Licchelli M., Taglietti A. // Dalton Trans. -2003. -P. 3471—3479.
6. Huang Y., Ding B., Song H. et al. // Chem. Commun. -2006. -P. 4906—4908.
7. Pat. 4198513 USA. -Publ. 15.04.1980.
8. Пришибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1975.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
10. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского. Сер. Биология и химия. -2009. -22 (61), № 1. -С. 154—159.
11. Котова О.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Москва, 2008.
12. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.

ме завдяки цьому вони широко використовуються в техніці та хімічній промисловості для виготовлення арматури, відливок антифрикційних деталей типу втулок, вкладишів підшипників, а також для виготовлення різноманітних деталей та

© М.В. Тимошенко, Н.М. Білявіна, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, 2010

вузлів машин (баків, резервуарів, колекторів), які призначені для роботи у морській воді та інших агресивних середовищах.

Корозійна стійкість компактних зразків чистої міді визначалася [2] шляхом дослідження коефіцієнту окиснення на повітрі та в атмосфері кисню. Рентгенівське та електронно-мікроскопічне дослідження будови самої окислини (її фазовий склад, дисперсність, мікроструктура та інш.) проведено авторами робіт [3, 4]. Кінетику окиснення порошків міді та порошків сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ досліджено нами в роботі [5]. Даних же про кінетику окиснення на повітрі порошків багатих на мідь сплавів міді з оловом нами в літературі не знайдено. Проте такі дослідження можуть бути досить інформативними з огляду на те, що за рахунок розвинутої поверхні порошкових матеріалів (високі значення питомої поверхні) процеси окиснення в них проходять значно скоріше, в результаті чого повноту окиснення можна досягнути достатньо швидко.

Мета даної роботи — дослідження кінетики ізотермічного окиснення на повітрі при температурах 600—800 °C порошків твердого розчину олова в міді $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження вибрано 4 сплави, складі яких належать до області існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Зразки сплавів виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з електролітичної міді (99.99 %) та з олова марки ОВЧ000 (99.999 %).

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів і продуктів їх окиснення записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [6] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001\text{—}0.005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5\text{—}15\%)$. Якісний і кількісний фазовий аналіз вихідних сплавів та окиснених порошків виконано за комплексом програм [6] (похибка $\pm 1\%$ мас.).

За результатами рентгенівського фазового аналізу усі виготовлені сплави однофазні і містять твердий розчин $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$. Враховуючи схильність литих сплавів системи Cu—Sn до ліквідацій [1], а також суттєву залежність періодів гратки сплавів певного складу твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від температури відпалу та виготовлення сплава [7], вміст у виготовлених сплавах олова уточняли методом локального рентгеноспектрального аналізу, за результатами якого (табл. 1) побудовано графік залежності періодів гратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від вмісту олова в сплаві (рис. 1).

Для дослідження кінетики ізотермічного окиснення з литих сплавів надфілем натирали порошки, які потім послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Отримані порошки (розмір зерна від 50 до 100 мкм) розташо-

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості ($k \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$) ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$

Вміст Sn у вихідному сплаві ^а , % ат.	Дослід ^б			Розрахунок ^в	Дослід	Розрахунок	Дослід	Розрахунок
	$k_{\text{експ}}$	k_1	k_2	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$
	680 °C				730 °C		780 °C	
0	—	—	—	1230	—	2296	—	4033
1.5	1086	1163	196	813	1587	1608	3307	2974
5.0	258	260	260	308	667	701	2222	1433
8.0	128	75	1250	134	334	344	694	750
10.0	82	62	1639	77	230	214	438	481

^а Вміст олова у твердому розчині наведено за даними локального рентгеноспектрального аналізу; ^б похибка у визначенні експериментального значення $k_{\text{експ}}$ не перевищує $\pm 10\%$; ^в значення ефективних констант швидкості окиснення для всіх температур розраховано за формулою (4).

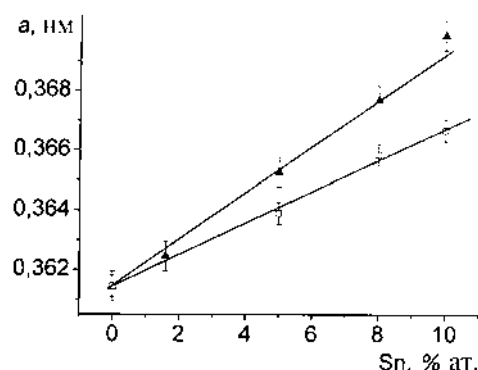


Рис. 1. Залежності значень періодів гратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від вмісту олова в литому сплаві (трикутники) та в окиснених за час t_p порошках (квадрати).

ували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу становила 0,7—0,8 г) і відпалювали на повітрі в муфельній печі при температурах 680, 730 або 780 °С. Час ізотермічної витримки порошків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до 2000—3000 хв (у залежності від температури окиснення). Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенівського фазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналітичних терезах ВЛР — 20 г з точністю $\pm 0,0001$ г. Мірою ступеня окиснення порошку твердого розчину слугував параметр α — відношення приросту маси порошку за час окиснення t до маси цього порошку при $t = 0$.

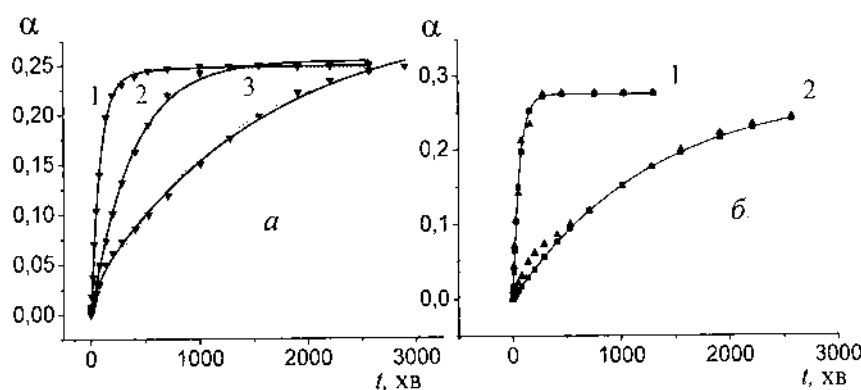


Рис. 2. Кінетичні криві (680 °С) окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$: 1 — 1,5 % ат. Sn; 2 — 5 % ат. Sn; 3 — 10 % ат. Sn. Суцільна лінія — обробка експериментальних даних з використанням виразу (1); пунктирна лінія — обробка даних з використанням виразу (2) (а). Експериментальні (трикутники) та розраховані за рівнянням (4) (квадрати) кінетичні криві порошків: 1 — 1,5 % ат. Sn при 730 °С; 2 — 10 % ат. Sn (б).

Типові залежності параметра α від часу витримки при температурі 680 °С зображені на рис. 2.

Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, що базується на знаходженні математичної функції, яка найкраще описує експериментальні залежності $\alpha(t)$ і у той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень [8]. Такою математичною функцією, яка за весь час окиснення ідеально описує кожну з експериментальних кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину (суцільні лінії на рис. 2, а), виявилася функція виду:

$$\alpha = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при певній температурі; A_1 , A_2 , k_1 , k_2 — коефіцієнти.

Проте, оскільки для усіх досліджених кінетичних кривих твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ коефіцієнт A_2 виявився на порядок меншим за коефіцієнт A_1 , у даній роботі криві $\alpha(t)$ описували одностепенним виразом:

$$\alpha = A(1 - e^{-k_{ef} t}), \quad (2)$$

де t — час витримки порошку при певній температурі; A , k_{ef} — коефіцієнти.

Це наближення цілком задовільно описує експериментальні дані (пунктирна лінія на рис. 2) і може бути застосовано для подальшої інтерпретації отриманих результатів.

Відомо, що якщо перетворення (в даному випадку окиснення) у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-k_{ef} t^n}), \quad (3)$$

де t — час окиснення; ζ — доля речовини, яка зазнала перетворення; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість в заморожених центрах зародкоутворення; n — показник ступеня, то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [8] проходження твердофазної реакції пов'язано з виникненням на місцях підвищеної реакційної здатності активних центрів зародкоутворення з подальшим зростанням їх розміру. Якщо ж при цьому показник ступеня n у виразі (3) дорівнює одиниці (що після приблизно 160 хв окиснення має місце для всіх

досліджених кінетичних кривих), то при такому процесі реалізується модель випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення. На початкових же стадіях окиснення (до біля 160 хв витримки) для більшості кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ показник ступеня $n \approx 0.7-0.8$. Отже, з самого початку окиснення здійснюється на границях зерен, дислокаціях та інших просторових дефектах [8].

Для кожної з досліджених кінетичних кривих, застосовуючи функцію (2), було визначено експериментальні значення ефективних констант швидкості окиснення $k_{\text{експ}}$ порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$, а для кінетичних кривих, отриманих при 680°C , із застосуванням функції (1) визначено також і значення констант швидкостей окиснення k_1 та k_2 (табл. 1).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз отриманих даних (табл. 1) показує, що в інтервалі температур $680-730^\circ\text{C}$ мають місце лінійні залежності логарифмів констант швидкостей ($-\ln(k_{\text{експ}})$, $-\ln(k_1)$ та $-\ln(k_2)$) окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від вмісту в ньому олова. Проте при 780°C значення $-\ln(k_{\text{експ}})$ із збільшенням вмісту олова в цих порошках зростає квадратично (рис. 3).

Наявність двох нерівнозначних за їх внеском складових у виразі (1) (і відповідних цим складовим значень параметрів k_1 , k_2), вірогідно, можна пов'язати з двома механізмами протікання дифузійних процесів при окисненні досліджуваних порошків сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$. Так, за даними авторів [2] при окисненні чистої міді

в інтервалі температур $550-800^\circ\text{C}$ одночасно реалізуються два механізми дифузії: а саме, дифузія по границях зерен та дифузія всередині кристалічних ґраток. Отже, вірогідно, що і при окисненні порошків сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ у досліджуваному інтервалі температур $680-730^\circ\text{C}$ обидва ці механізми реалізуються одночасно, і кожен з них у виразі (1) описується своєю складовою. Один з цих механізмів (дифузія всередині ґраток — перший член у виразі (1)) превалує над іншим (погранична дифузія — другий член у виразі (1)) ($A_1 \gg A_2$), тому й ефективне значення параметра окиснення $k_{\text{експ}}$ в цілому відповідає значенню k_1 (табл. 1).

Сумісний аналіз температурних та концентраційних залежностей $-\ln(k)$ показав, що в інтервалі температур $680-730^\circ\text{C}$ значення констант швидкостей окиснення k добре описуються виразом:

$$k \cong k_0 \exp\left(\frac{4.3069c}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_0 + 6278c}{RT}\right), \quad (4)$$

де k_0 — константа ($k_0 = 52.905 \text{ хв}^{-1}$); c — вміст у твердому розчині олова, % ат.; R — універсальна газова постійна ($R = 8.3144 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}^{-1}$); E_0 — енергія активації окиснення міді (98420 Дж/моль) (визначена нами в роботі [5]); T — температура окиснення, К.

Кінетичні криві, розраховані з використанням виразу (4) за формулою (2) при $n = 1$, добре співпадають з експериментальними (рис. 2, б) для всіх досліджених зразків.

Враховуючи те, що вираз для константи швидкості реакції зазвичай має дві складові (ентропійну та ентальпійну), тобто

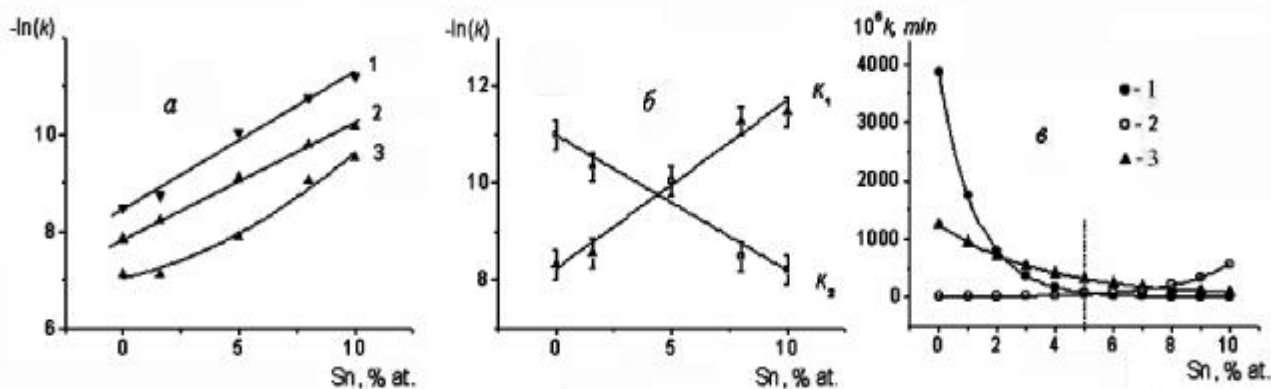


Рис. 3. Логарифмічні залежності значень ефективних констант швидкості окиснення міді $k_{\text{експ}}$: 1 — 680°C ; 2 — 730°C ; 3 — 780°C (а) та значень k_1 і k_2 (б) від вмісту олова в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$. Залежності розрахованих значень константи швидкості окиснення k і її ентропійної та ентальпійної складових (в) від вмісту олова в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$: 1 — $10^9 \exp(-\Delta H/RT)$; 2 — $10^{-2} k_0 \exp(\Delta S/R)$; 3 — $10^5 k$.

Т а б л и ц я 2

Результати фазового аналізу проб окиснених при 680 °С порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$

Вміст Sn у вихідному сплаві, % ат.	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм
	40 хв		80 хв		120 хв		160 хв	
5.0	(Cu,Sn)(66) + CuO(30) + SnO ₂ (4) + Cu ₂ O ^б	0.3642(1) ^б 0.3644 ^г	(Cu,Sn)(55) + CuO(40) + SnO ₂ (5) + Cu ₂ O ^б	0.3639(1) 0.3640	(Cu,Sn)(44) + CuO(50) + SnO ₂ (6)	0.3638(1)	(Cu,Sn)(33) + CuO(60) + SnO ₂ (7)	0.3637(1) —
8.0	(Cu,Sn)(77) + CuO(18) + SnO ₂ (5)	0.3672(1) 0.3669	(Cu,Sn)(70) + CuO(24) + SnO ₂ (6)	0.3665(1) 0.3664	(Cu,Sn)(56) + CuO(36) + SnO ₂ (8)	0.3660(1) 0.3658	(Cu,Sn)(49) + CuO(42) + SnO ₂ (9)	0.3658(1) —
10.0	(Cu,Sn)(80) + CuO(14) + SnO ₂ (6)	0.3693(1) 0.3691	(Cu,Sn)(74) + CuO(19) + SnO ₂ (7)	0.3682(1) 0.3683	(Cu,Sn)(62) + CuO(28) + SnO ₂ (10)	0.3674(1) 0.3676	(Cu,Sn)(51) + CuO(38) + SnO ₂ (11)	0.3669(1) 0.3668

^а В дужках указано кількісний вміст фазової складової (% мас.); ^б вміст фазової складової Cu₂O менше 1 % мас.; ^в експериментальне значення періоду ґратки; ^г розраховане за формулою (6) значення періоду ґратки.

$$k \cong k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (5)$$

для ізотермічного окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ в інтервалі температур 680—780 °С отримуємо: $\Delta S = 4.3069\text{с Дж/моль}\cdot\text{К}$; $\Delta H = E_0 + \Delta E\text{с}$ з $E_0 \approx 98.42\text{ кДж/моль}$; $\Delta E \approx 6.28\text{ кДж/моль}$.

Слід зазначити також, що в досліджуваному інтервалі температур k_0 є константою.

Значення констант швидкостей окиснення $k_{\text{розр}}$ які для сплавів у межах існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ було розраховано за формулою (4) (табл. 1), в цілому добре корелюють з ефективними експериментальними значеннями $k_{\text{експ}}$ визначеними з використанням формули (2). Тобто, при ізотермічному окисненні 680—780 °С порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ при певній температурі зі збільшенням вмісту олова в сплаві ентальпійний множник у виразі (4) суттєво зменшується, в той час як ентропійний множник, навпаки, дещо збільшується. При цьому, їх добуток (константа швидкості окиснення) зі збільшенням вмісту олова зменшується, а значить, в цілому, корозійна стійкість сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ росте (рис. 3, в).

За даними рентгенівського фазового аналізу контрольних проб при ізотермічному окисненні на повітрі порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$, у продуктах окиснення утворюються оксид Cu₂O (який далі поступово доокиснюється до CuO) та

оксид SnO₂. Вміст оксидів CuO та SnO₂ зі збільшенням часу окиснення зростає, а кількість твердого розчину на основі міді поступово зменшується (табл. 2). Рентгенографічне дослідження також показало, що в отриманих в результаті окиснення зразках періоди ґратки твердого розчину на основі міді (a) дещо менші відповідних значень, які були притаманні йому у вихідному неокисненому сплаві $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ (рис. 1). Характер зміни періодів кристалічних ґраток твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ докладно досліджено при температурі помірної швидкості окиснення (680 °С). Отримані залежності $\ln(a)$ від часу окиснення для кожного з досліджених при цій температурі зразків мають по два прямолінійних відрізки (рис. 4, а), абсциса точки перетину яких (час t_p , пунктирна лінія на рис. 4, а) лінійно змінюється зі зміною вмісту олова в сплаві (рис. 4, б). Початкові відрізки на залежностях $-\ln(a) = f(t)$ було апроксимовано як $f(t) = a_0 + bt$ (де a_0 та b — коефіцієнти). В результаті показано, що для кожної функції $f(t)$ значення $10^5 \cdot bR$ (рис. 4, в, пусті квадрати) дуже добре корелюють зі значеннями ентропії ΔS у виразі (4) (рис. 4, в, трикутники). Таким чином, на початкових стадіях окиснення періоди ґратки твердого розчину Cu_{1-x}S зменшуються за формулою:

$$a = a_0 \exp\left(-\frac{10^{-5}\Delta S \cdot t}{R}\right), \quad (6),$$

де $\Delta S = 4.3069\text{с}$; a_0 — період ґратки литого сплава.

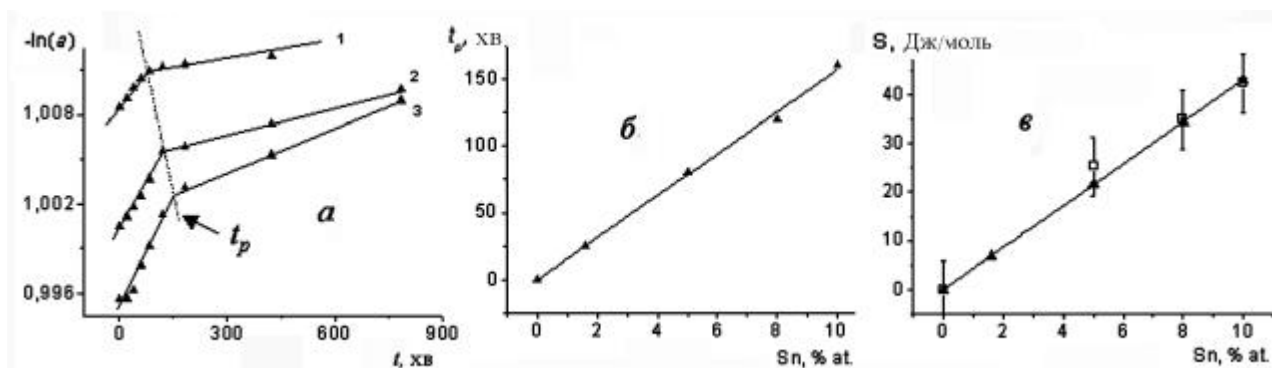


Рис. 4. Логарифмічні залежності значень періодів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від часу окиснення: 1 — 5 % ат. Sn; 2 — 8 % ат. Sn; 3 — 10 % ат. Sn (а). Концентраційні залежності часу t_p завершення процесу інтенсивного зародкоутворення (б), а також ентропії ΔS (трикутники) та зведеної швидкості зростання періодів ґратки (квадрати) (в).

Розраховані за формулою (6) значення періодів ґратки окисненого твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ добре співпадають із відповідними експериментальними значеннями (табл. 2).

Отже, окиснення досліджених сплавів супроводжується поступовим збідненням вихідного твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ оловом, яке окиснюється з утворенням оксиду SnO_2 . Швидкість цього процесу значно вища на початкових стадіях, тобто тоді, коли окиснення здійснюється переважно по границях зерен та інших просторових дефектах (показник ступеня у формулі (2) $n \approx 0.7\text{—}0.8$).

Згідно з роботою [9], початкова стадія дифузійного розпаду твердого розчину характеризується інтенсивним утворенням зародків макродфектів (у випадку окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ оксидів CuO (Cu_2O) та SnO_2). Саме ця, початкова, стадія і визначає ентропійний член у рівнянні (4). Коли ж загальна кількість речовини, що утворюється, стає порівняною із кількістю породжуючого її твердого розчину, настає перехідна стадія. Для цієї стадії ріст зародків превалює над їх утворенням. Дійсно, при окисненні твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ абсциса перелому залежності $-\ln(a)$ (час t_p на рис. 4) корелює із фазовим складом продуктів окиснення. Так, після t_p хв окиснення в зразках залишається приблизно половина твердого розчину (Cu, Sn) (у табл. 2 виділені дані, які відповідають часу t_p). І нарешті, на третій, останній, стадії розпаду (окиснення) твердого розчину нові зародки практично не утворюються, а превалюючим стає механізм “дифузійної” взаємодії між контактуючими макрочастинками фазових складових. Процес окиснення уповіль-

нюється і здійснюється за рахунок масопереносу речовини.

ВИСНОВКИ. Таким чином, процес повного окиснення на повітрі твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ відбувається за схемою: $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{SnO}_2$. Реакції окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ здійснюються на центрах, що з часом активуються згідно з експоненціальним законом (2) (при $A \approx (0.22\text{—}0.29)$) за моделлю випадкового зародкоутворення, і проходять зі швидкостями, які в залежності від температури ((630—780) °C) та вмісту в сплаві олова з достатньою точністю можна описати виразом (4). В цілому ж добавки олова знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді і тим самим збільшують їх корозійну стійкість.

РЕЗЮМЕ. В интервале температур 630—780 °C исследована кинетика изотермического окисления порошков твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Разработана методология определения констант скорости окисления порошков $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ в зависимости от температуры и содержания олова в сплаве. Предложен механизм активации центров окисления и показано, что добавки олова понижают скорость окисления сплавов на основе меди и тем самым повышают их коррозионную стойкость.

SUMMARY. The isothermal kinetics of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) powders oxidations at 630—780 °C were studied. The estimation method for the rate constant of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ powders oxidation versus temperature and tin content in an alloy was developed. The activation mechanism of the centers of oxidations was proposed. It was shown that oxidation rates of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys decrease versus Sn-content. So, tin is the corrosion inhibitor for copper alloys.

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Учебник для вузов. -М.: Металлургия, 1986.
2. Zhu Y., Mimura K., Lim J.-W. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. -2006. -37A. -P. 1231—1237.
3. Приседский В.В., Виноградов В.М., Лебедев К.А. // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Зб. доп. -Донецьк: ДонНТУ, 2004. -2. -С. 45—47.
4. Лебедев К.А., Приседский В.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хімічна технологія. -2007. -119, № 9. -С. 61—69.
5. Тимошенко М.В., Білявіна Н.М., Тітов Ю.О. та ін. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 4. -С. 75—80.
6. Марків В.Я., Білявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнарод. конф. "КФМ 97". -Львів, 1997. -С. 260—261.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1997. -С. 323—326. -Т. 2.
8. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Изд-во Мир, 1978. -Т. 1.
9. Слезов В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. -1987. -151, вып. 1. -С. 67—104.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.02.2010

УДК 54-36+544.35+546.562

И.Н. Скриптурн

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА МЕДИ (II) В ГИДРОКСИДНЫХ И ГИДРОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приведены результаты исследований растворимости оксида меди (II) в расплавах гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH) и солевых смесях на их основе (NaOH—MCl и KOH—MCl, где M = Li, Na, K) в интервале температур 673—873 К. Установлено, что с ростом температуры растворимость CuO увеличивается и удовлетворительно описывается линейным уравнением вида $\ln C = A + B/T$. Показано, что добавки хлоридов щелочных металлов к гидроксидному расплаву снижают растворимость оксида меди (II).

ВВЕДЕНИЕ. Расплавы гидроксидов щелочных металлов и их смеси с солями нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, благодаря своим химическим и электрохимическим свойствам расплавленные щелочи в качестве реакционной среды применяют в цветной металлургии для рафинирования тяжелых цветных металлов, в машиностроении — для очистки литых заготовок от формовочной керамики [1, 2]. Кроме того, в последнее время расплавы гидроксидов щелочных металлов стали использовать для выращивания кристаллов керамических материалов [3]. Очевидно, что изучение растворимости металлов и их оксидов в расплавах на основе гидроксидов щелочных металлов представляет не только научный, но и прикладной интерес.

В данном сообщении приведены результаты исследований растворимости оксида меди (II) в расплавах гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH), а также в щелочно-хлоридных расплавленных смесях (NaOH—MCl, KOH—MCl, где M = Li, Na, K).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Растворимость оксида CuO изучали методом изотермического насыщения. Для проведения экспериментов использовали реактивы квалификации ч.д.а.. Гидроксиды щелочных металлов предварительно обезвоживали нагреванием до 723—773 К с последующей выдержкой в течение 3—4 ч. В подготовленных таким образом щелочах, по данным термогравиметрического анализа (дериватограф Q-1500 D системы Паулик—Паулик—Эрдей), концентрация остаточной воды составляла 0.02, 0.08 и 0.02 % мас. для NaOH, KOH и LiOH соответственно. Содержание карбонатов по результатам титриметрического анализа в этих гидроксидах составляет 0.95, 0.97, 0.90 % мас. соответственно. Хлориды щелочных металлов сушили при 500—550 К в течение 2—3 ч. Хлорид лития обезвоживали термически при 900—950 К.

Изотермическое насыщение расплава (массой 65—70 г) проводили в никелевых стаканах. В расплав-растворитель вносили избыток оксида меди (II) и непрерывно перемешивали в течение 30 мин,

а затем расплаву давали отстояться некоторое время. Продолжительность изотермической выдержки определяли экспериментально, отбирая пробы расплава через определенное время. Установлено, что полная седиментация оксида меди (II) достигается через 3—4 ч, дальнейшая выдержка системы практически не влияет на содержание растворенного оксида в расплаве. Изотермические условия поддерживали с точностью ± 5 К. Пробы для количественного анализа отбирали никелевой пипеткой из верхней части расплава. Содержание оксида в расплаве определяли по содержанию меди в подготовленных пробах раствора методами фотоколориметрии и атомно-абсорбционной спектрофотометрии [4].

Было установлено, что растворимость оксида меди (II) зависит от температуры расплава (рис. 1) и природы растворителя.

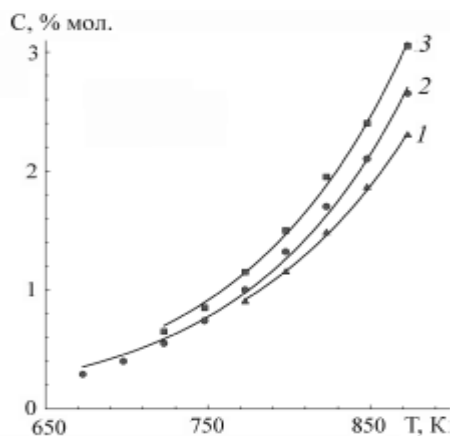


Рис. 1. Зависимость растворимости оксида меди (II) в гидроксидных расплавах: 1 — LiOH; 2 — NaOH; 3 — KOH.

С ростом температуры растворимость оксида меди (II) возрастает во всех изученных расплавах.

Известно, что при образовании идеальных растворов зависимость растворимости от температуры описывается уравнением Шредера–Ле-Шателье:

$$\ln C = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (1)$$

где C — концентрация раствора, мол.дол.; $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$; $T_{\text{пл}}$ и T — температура плавления и температура раствора, К соответственно [6].

При образовании реальных растворов такая зависимость чаще всего аппроксимируется линейным уравнением вида $\ln C = A + B/T$, где A и B —

коэффициенты, которые определяют характер и степень отклонения реального раствора от идеального. Обработкой экспериментальных данных по растворимости оксида меди (II) в щелочных расплавах получены следующие значения коэффициентов A и B (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Значения коэффициентов A и B в аппроксимационной зависимости растворимости CuO от температуры

Расплав-растворитель	A	$-B$
LiOH	3.52	6365.8
NaOH	3.87	6551.2
KOH	3.99	6540.9
По уравнению (1)	2.79	4482.0

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что изученные расплавы образуют растворы, поведение которых отклоняется от идеальных, причем в тем большей мере, чем меньше поляризующая сила катиона щелочного металла. Характер зависимости растворимости CuO от температуры при этом сохраняется. В ряду расплавленных гидроксидов LiOH—NaOH—KOH содержание CuO в расплаве-растворе при одной и той же температуре увеличивается.

В работах [6, 7] было предложено растворимость оксидов в расплавах-растворителях оценивать по значениям средней орбитальной электроотрицательности по Малликену. Согласно данным [7, 8] существует корреляция между растворимостью вещества в расплаве и абсолютной разностью средних орбитальных электроотрицательностей ($\Delta\chi$) растворителя и растворенного вещества, причем с ростом этой разности растворимость увеличивается. Была проверена применимость этой корреляционной зависимости к результатам, полученным при исследовании растворимости в гидроксидных расплавах. Необходимые данные для расчета средней орбитальной электроотрицательности взяты из работы [9]. Установлено, что с ростом ($\Delta\chi$) растворимость CuO возрастает (табл. 2), что характерно для систем с отсутствием химического взаимодействия.

Добавки хлоридов щелочных металлов к расплавам щелочей (NaOH, KOH) снижают растворимость оксида меди (CuO) (рис. 2), что можно объяснить разбавлением гидроксида щелоч-

Т а б л и ц а 2

Взаимосвязь $|\Delta\chi|$ с растворимостью* CuO в расплавленных гидроксидах щелочных металлов

Параметры	LiOH	NaOH	KOH
$(\Delta\chi)$, эВ	0.11	0.19	0.30
Растворимость, мол.дол.	0.0090	0.010	0.015

* Приведены значения растворимости при 773 К.

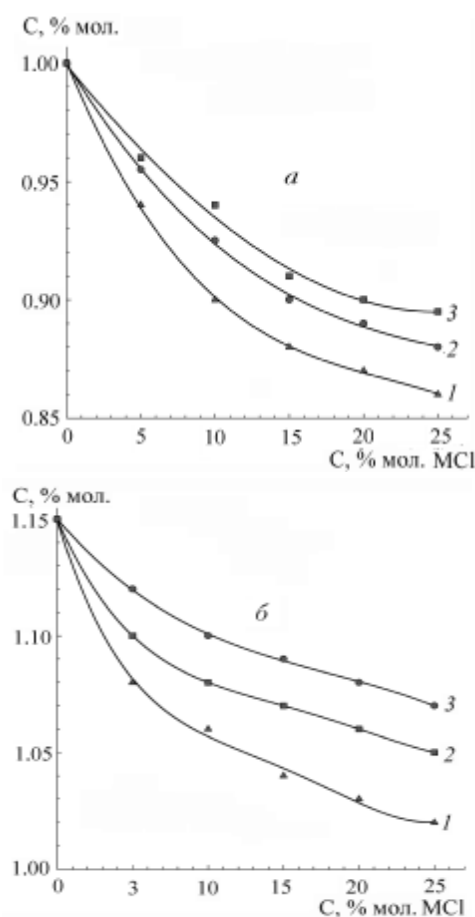


Рис. 2. Влияние солевых добавок на растворимость оксида меди (II) в расплавленных смесях NaOH—MCl (а) и KOH—MCl (б) при температуре 773 К: 1 — LiCl; 2 — NaCl; 3 — KCl.

ного металла, вследствие чего снижается его активность.

Ранее [10, 11] было показано, что при взаимодействии оксида меди с гидроксидами щелочных металлов образуются купраты щелочных метал-

лов. Для установления состава продуктов взаимодействия в системе CuO—МОН (где М = Li, Na, K), природы растворенного вещества были проведены рентгенофазовые и дериватографические исследования. Рентгенофазовый анализ придонного слоя расплавов-растворов, а также смесей оксид меди—гидроксид щелочного металла выполняли на дифрактометре ДРОН-4У с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дериватографические исследования выполнены на дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдей Q-1500 D как в атмосфере аргона, так и в воздушной атмосфере. Согласно полученным результатам РФА, купраты меди в исследованных расплавах не обнаружены.

ВЫВОДЫ. Таким образом, полученные результаты дают основания полагать, что взаимодействие оксида меди с гидроксидами щелочных металлов и их смесями с хлоридами щелочных металлов не сопровождается образованием химических соединений меди. Растворимость CuO при заданной температуре уменьшается в ряду KOH—NaOH—LiOH. Добавки хлоридов щелочных металлов в гидроксидный расплав уменьшают растворимость CuO. Температурная зависимость растворимости удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью $\ln C = A + B/T$.

РЕЗЮМЕ. Наведено результати досліджень розчинності оксиду міді (II) в розплавах гідроксидів лужних металів (LiOH, NaOH, KOH) та солевих сумішах на їх основі (NaOH—MCl та KOH—MCl, де М = Li, Na, K) у температурному інтервалі 673—873 К. Встановлено, що з ростом температури розчинність CuO збільшується та задовільно описується лінійним рівнянням виду $\ln C = A + B/T$. Показано, що добавки хлоридів лужних металів до гідроксидного розплаву знижують розчинність оксиду міді (II).

SUMMARY. The results on solubility of copper (II) oxide in molten alkali metal hydroxydes (LiOH, NaOH, KOH) salt mixtures on their base (NaOH—MCl and KOH—MCl, where M = Li, Na, K) in temperature range 673—873 K has been investigated. It has been established that when temperature increasing the solubility of CuO growth and it is good described by a linear equation of the form $\ln C = A + B/T$. It has been shown that addition of chlorides of alkali metal hydroxide at alkali fused to reduce the solubility of copper oxide (II).

1. Зарубицкий О.Г. Очистка отливок в расплавах гидроксидов. — М.: Металлургия, 1984.
2. Ловчиков В.С. Щелочное рафинирование свинца. — М.: Металлургия, 1964.

3. Gunthera W., Paulusb W., Scholhorna R. // Physica C: Superconductivity. -1999. -**312**, № 1–2. -Р. 61—70.
4. Медь. Аналитическая химия элементов / Под. ред. В.Н. Подчайного, Л.Н. Симонова. -М.: Наука, 1990.
5. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солей. -К.: Наук. думка, 1974.
6. Витинг Л.М. // Вестн. МГУ. Химия. -1995. -**36**, № 1. -С. 1—15.
7. Витинг Л.М. // Там же. -1995. -**36**, № 6. -С. 499—513.

8. Скрипун И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицкий О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.
9. Маракушев А.А. Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. -М.: Наука, 1982. -С. 5—39.
10. Hayashi H., Yoshizawa S. // Electrochim. Acta. -1983. -**28**, № 10. -Р. 1389—1394.
11. Friedman T.L., Sracy A.M. // J. Solid State Chemistry. -1994. -**109**. -Р. 203—204.

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

Поступила 17.03.2010

УДК 66.066.3+544.022.822:66.-94.941

А.К. Запольський

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ ЛЮФІЛЬНИХ КОЛОЇДНО-ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

На прикладі колоїдної системи, яка складається з водного розчину сульфату алюмінію, що гідролізував, розглянуто агрегативну стійкість люфільних колоїдів гідроксиду алюмінію. Уточнено механізм гідролізу сульфату алюмінію та запропоновано нову фізико-хімічну теорію коагуляції люфільних колоїдів. Подано модель структури міцели коагуляту гідроксиду алюмінію та генезис електричного заряду колоїдних частинок. Весь перебіг перетворень сульфату алюмінію у водному розчині можна представити наступною схемою: трьохзарядний аквайон алюмінію → двохзарядний мономерний аквагідроксоіон алюмінію → чотирьохзарядний аквагідроксодимер алюмінію → шестизарядний аквагідроксотетрамер алюмінію → кільцева структура шестизарядного аквагідроксогексамера алюмінію → трьохшарова структура шестизарядної міцели → вісімнадцятизарядний аквагідроксокомплекс алюмінію → агрегація міцел в кулясті агрегати → ланцюжкові структури коагуляту → пластівці коагуляту.

ВСТУП. Проблема стійкості колоїдних систем є центральною в колоїдній хімії, а здатність до коагуляції — характерна особливість усіх колоїдних систем [1]. Колоїдні системи мають різну агрегативну стійкість. Остання визначається їх кінетичними властивостями.

Сучасні уявлення про стійкість колоїдних систем засновані на будові міцели та на розгляді балансу сил, що діють між колоїдними частинками. Між близько розташованими колоїдними частинками діють молекулярні ван-дер-ваальсові сили притягання та електричні сили відштовхування у випадку однойменно заряджених частинок. Взаємодією цих сил й пояснюють стійкість чи коагуляцію колоїдної системи.

Сучасна колоїдна хімія розглядає будову міцели — першої “цеглини” в структурній будові коагуляту, виходячи з існування подвійного електричного шару (ПЕШ). На рис. 1 представлена схема будови міцели гідроксиду заліза (III), отри-

маного шляхом гідролізу хлориду заліза. Міцела складається з ядра, утвореного m молекулами гідроксиду заліза (III), адсорбційно пов'язаних з ним потенціалутворюючих водневих йонів (nH^+) і

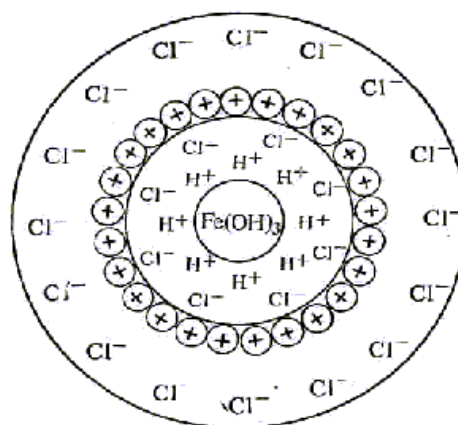
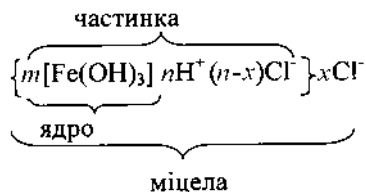


Рис. 1. Схема будови міцели гідроксиду заліза (III).

© А.К. Запольський, 2010

деякої кількості йонів хлору $[(n-x)Cl^-]$, меншої, ніж йонів водню, внаслідок чого колоїдна частинка має позитивний заряд. Йони водню і частинки протийонів хлору утворюють подвійний електричний шар, а окремі йони хлору (xCl^-) — дифузний шар і разом з колоїдною частинкою складають міцелу золю гідроксиду заліза:



Формула міцели золю гідроксиду алюмінію, що утворився шляхом гідролізу хлориду алюмінію в нейтральному середовищі, записується в наступному вигляді [2, 3]: $\{m[Al(OH)_3] \cdot nAl^{3+} 3(n-x)Cl\} \cdot xCl^-$. Очевидно, що при гідролізі розчину сульфату алюмінію потенціалутворюючими йонами і протийонами будуть йони Al^{3+} і SO_4^{2-} .

З представленої будови міцели не зрозуміло, яким чином утворюється її ядро з $m(?)$ молекул (наприклад $Fe(OH)_3$ чи $Al(OH)_3$), на поверхні якого сорбуються потенціалвизначальні йони H^+ . По-друге, не зрозуміло, чому одні протийони сорбуються на ядрі, а інші в дифузному шарі, маючи однакову спорідненість до потенціалвизначальних йонів. Причому не пояснюється той факт, яка саме частина йонів сорбується на ядрі, а яка перебуває в дифузному шарі. Така дивна поведінка протийонів залишається поза увагою вчених — “колоїдників” до теперішнього часу. Немає пояснення і причин сорбції в якості потенціалвизначальних йонів H^+ у випадку $Fe(OH)_3$ та Al^{3+} — у випадку $Al(OH)_3$. Останнє взагалі стає незрозумілим з огляду перебігу гідролізу солей $Al_2(SO_4)_3$ чи $AlCl_3$, оскільки в сильно розведеному розчині в нейтральному середовищі йони Al^{3+} не існують.

Прийнята апіорі сорбція йонів H^+ на поверхні ядра (до речі, у водному розчині існують йони гідроксонію H_3O^+ чи $H_5O_2^+$) неправильно пояснює і генезис формування позитивного заряду колоїдно-дисперсної частинки коагуляту.

І, нарешті, в представленому вигляді міцела існувати не може, оскільки сорбований йон H^+ вступає у взаємодію з гідроксид-йоном ядра, утворюючи воду і сприяючи переходу йона алюмінію в дисперсне середовище, тобто відбуватиметься пептизація гідроксиду алюмінію.

Стійкість колоїдних систем пояснюють наяв-

ністю електричного заряду в колоїдно-дисперсних частинках [1, 4]. Щоб золі були стійкими, колоїдні частинки повинні нести заряд, що обумовлений адсорбованими на їх поверхні йонами. Цей заряд потрібний для того, щоб зіштовхнувшись у результаті броунівського руху (чи достатньо наблизившись одна до одної), частинки не злиплися, а знову розійшлися. Якщо заряд зникає, то частинки під впливом сил поверхневого натягу прагнуть зменшити свою поверхню. В результаті вони злипаються, утворюючи грубодисперсні агрегати, які випадають в осад, тобто відбувається коагуляція [4]. Проте, пояснюючи стійкість наявністю лише електричного заряду, не приймають до уваги, що частинки колоїдів переважно мають однойменні заряди, це з одного боку. А з іншого боку, вони мають захисну сольватну (гідратну) оболонку. Все це має суттєво збільшити їх стійкість, наприклад при коагуляції гідрофільних колоїдів (золі $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ та ін.). Типові ліофільні чи гідрофільні колоїди можна розряджати без коагуляції йонами H^+ чи OH^- . Ліофільні колоїди сильно підвищують в'язкість дисперсійного середовища, тоді як ліофобні майже не змінюють її. На відміну від ліофобних ліофільні колоїди сильно впливають і на поверхневий натяг дисперсійного середовища. Таким чином, стійкість колоїдних систем визначається балансом сил притягання та відштовхування.

Порушення агрегативної стійкості колоїдних системи супроводжується коагуляцією колоїдних частинок. Стійкість золю порушується в разі усунення однойменного заряду колоїдних частинок або захисної гідратної оболонки. Швидкість коагуляції визначається співвідношенням сил притягання та відштовхування, які діють на частинки на близькій відстані.

Розрізняють два граничні випадки коагуляції: нейтралізаційну та концентраційну. В першому випадку втрата стійкості виникає в результаті розрядки колоїдних частинок та зменшення Штернівського потенціалу. У випадку концентраційної коагуляції втрата стійкості викликана стисненням дифузного подвійного електричного шару. Нейтралізаційна коагуляція спостерігається у золів із слабко зарядженими частинками при збільшенні концентрації індиферентного електроліту в системі. Причиною коагуляції в цьому випадку є електростатичний ефект стиснення ПЕШ [1].

На коагуляцію колоїдів сильно впливає до-
бавка електролітів, які мають різні пороги коагу-

ляції (правило Шульца і Гарді та правило ліотропного ряду). Проте ці правила порушуються, якщо відбувається хімічна взаємодія між доданим електролітом і колоїдною частинкою з утворенням нерозчинної сполуки.

У переважній більшості підручників з колоїдної хімії (майже в усіх) процес коагуляції розглядається як фізичний. Проте з таким однозначним твердженням важко погодитися, якщо прийняти до уваги конденсаційне утворення осадів у результаті хімічної взаємодії речовин (обмінні реакції, окисно-відновні реакції, реакції гідролізу тощо). Особливо суперечливим фактором є коагуляція одноіменно заряджених частинок, наприклад у випадку гідролізу солей алюмінію, заліза та ін. На коагуляцію може сильно впливати адсорбція електролітів та поверхнево-активних речовин [1].

Згідно з сучасними уявленнями стійкість колоїдних систем базується на балансі молекулярних ван-дер-ваальсових сил притягання та електричних сил відштовхування, що діють на близькій відстані.

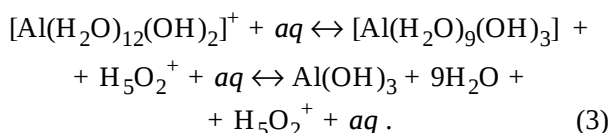
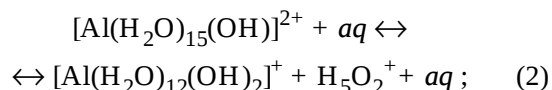
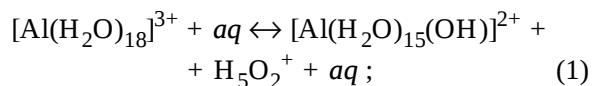
Впродовж тривалого часу в колоїдній хімії послуговувалися багатьма теоріями стійкості колоїдних систем, які на сьогодні мають лише історичний інтерес [1]. До них відносяться, зокрема, хімічна, адсорбційна та електростатична теорії коагуляції.

Нині загальноприйнятою є фізична теорія ДЛФО (Дерягіна, Ландау, Фервея і Овербека), яка побудована на балансі сил притягання і відштовхування. Вона розглядає два обмежених випадки коагуляції: нейтралізаційну та концентраційну. Бажання вчених надати цій теорії загального характеру, тобто застосовувати її в усіх випадках коагуляції, як і слід було чекати, виявилися безплідними. Навіть самі автори не пропонували використовувати її у випадку коагуляції ліофільних колоїдів. Це пояснюється в першу чергу тим, що під час коагуляції відбувається багато процесів: хімічна взаємодія, сорбція, йонний обмін та інші, які супроводжуються різноманітним взаємним перетворенням та явищ. На наш погляд, при розгляді коагуляції потрібно виходити в першу чергу із властивостей колоїдної системи, що включає дисперсійне середовище і коагулят, тобто враховувати специфіку колоїдних розчинів та процес зародження твердої фази й побудови кристалічної структури, якщо мова йде про конденсаційну кристалізацію або її руйнування у випадку подрібнення.

Усі згадані теорії, в тому числі й теорія

ДЛФО, виходять із хибного уявлення про будову міцели та експериментально не підтвердженого існування ПЕШ. Це викликає сумніви і в справедливості запропонованих теорій коагуляції. Тим більше, що теорія ДЛФО зовсім не розглядає стійкість ліофільних колоїдів, таких як, наприклад, гідроксиди алюмінію, заліза, цинку та інші. В нашій роботі ми пропонуємо розглянути саме такі колоїди на прикладі гідроксиду алюмінію.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Гідроксид алюмінію утворюється під час очищення води алюмінієвими коагулянтами (сульфатом або хлоридом алюмінію). Для цього також можуть використовувати сульфати і хлориди заліза. Ці солі, які утворені багатозарядними катіонами слабких основ і аніонами сильних кислот, ступінчато гідролізуються за наступною схемою:



Ступінчато гідролізуються й солі заліза (III), подібно солям алюмінію (III), за виключенням алюмінату натрію. Проте, на відміну від солей алюмінію, окрім гідроксидів заліза, можуть утворюватися і важкорозчинні гідроксосолі.

У розбавлених водних розчинах за відсутності комплексоутворювачів при $\text{pH} < 3$ йон алюмінію існує у вигляді комплексу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$ октаедричної структури [5, 6], в якій кожна із шести молекул води першої координаційної сфери зв'язана водневими зв'язками з двома молекулами другої сфери (рис. 2).

Обмін молекул води, координованих йонами алюмінію, відбувається за дисоціативним механізмом. Тривалість життя кожної молекули в гідратній сфері не перевищує 4–5 с, так що вода, координована з йоном алюмінію впродовж цього часу міняється з водою, що знаходиться в об'ємі розчину. В той же час у розбавлених розчинах з концентрацією йонів алюмінію не більше 10^{-3} г-йон/дм³ за pH 3.8–4.9 відбувається гідролітична взаємодія між йоном алюмінію з однією з координованих молекул води з утворенням гідроксокомп-

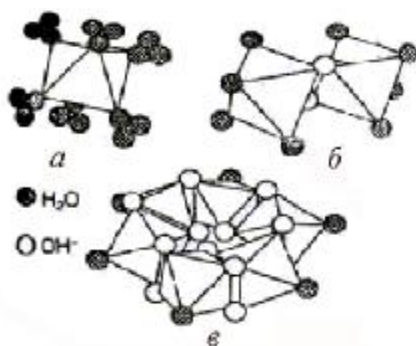
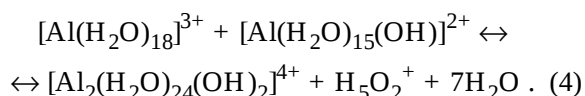


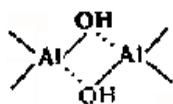
Рис 2. Модель структури аквайонів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{3+}$ (а), $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$ (б) і $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$ (в) (у центрі тетраедра розміщений атом алюмінію, у структурах а і б молекули води другої сфери для спрощення не зображені).

лексних йонів $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{15}(\text{OH})]^{2+}$ згідно із схемою (1), за рН 5—5.6 переважно формуються йони $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_2]^{+}$ згідно з другим ступенем гідролізу (2) [7]. При значеннях рН 6.5—7.0 у розчині може залишатися достатня кількість йонів алюмінію, що утворюються згідно з першим і другим ступенями гідролізу. Це може мати суттєвий вплив на вміст залишкового алюмінію в очищеній питній воді. Початок осадження гідроксиду алюмінію відмічається при рН 4, повне осадження відбувається при рН 5—7.5.

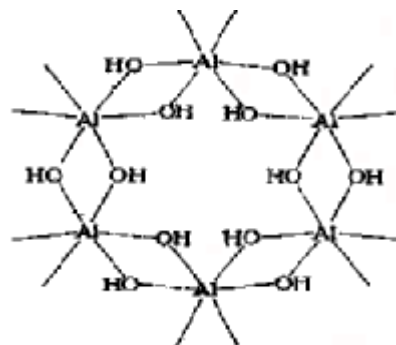
У більш концентрованих розчинах за $C_{\text{Al}^{3+}} \cdot 10^{-3}$ г-йон/дм³ у залежності від співвідношення концентрацій OH^- і Al^{3+} (α_0) існують мономерні та полімерні йони. Збільшення концентрації алюмінію і співвідношення α_0 сприяють перебігу реакції гідролітичної полімеризації. Димеризація в розчинах [8] може бути представлена наступною схемою:



Димеризація в певних умовах може також відбуватися шляхом полімеризації мономерів (моноаквагідроксокомплексів). Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що структура димерів $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{24}(\text{OH})_2]^{4+}$ складається з двох октаєдрів, сполучених по ребру за допомогою гідроксид-йонів (рис. 2, б). Зв'язок між двома атомами алюмінію здійснюється діловою групою (двома ол-групами):



У випадку збільшення в розчині α_0 , тобто при підвищенні значень рН, подальша полімеризація може приводити до утворення тетрамерів $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_6]^{6+}$. У результаті гідролітичної поліконденсації димерів і тетрамерів відбувається утворення шестиядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, структура яких подібна до мінералу гідраргіліту:



У гідраргіліті кожен атом алюмінію оточений шістьма групами OH^- , які внаслідок d^2sp^2 -гібридизації орбіталей алюмінію утворюють його внутрішню сферу і розташовуються на вершинах октаєдра. Таким чином, кожна молекула води, що знаходиться на вершині октаєдра і складає внутрішню гідратаційну сферу, вступила в гідролітичну взаємодію, результатом якої було формування шестиядерних гідроксокомплексів як проміжних елементів утворення кристалів гідраргіліту із структурою ближнього порядку.

Гідраргіліт має шарувату структуру (рис. 3).

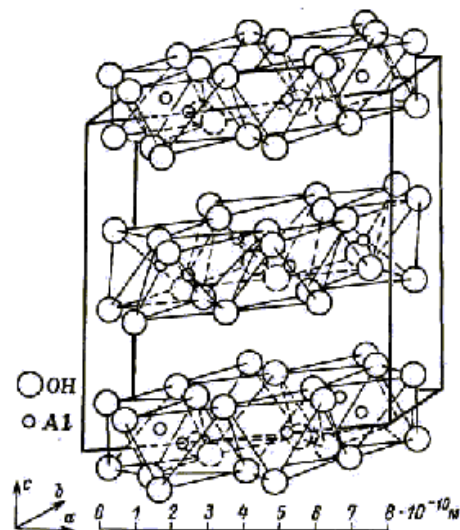


Рис. 3. Структура гідраргіліту.

Кожен шар побудований з Al-октаедрів, сполучених між собою ребрами так, що утворюються шестиядерні кільця (див. рис. 2, в і схему, зображену вище). Згідно з Берналом і Мего, в гідраргіліті групи OH^- нижньої частини одного шару накладаються на такі ж групи верхньої частини шару, що розташований нижче, сполучаючись за допомогою водневого зв'язку.

За певних значень концентрації йонів алюмінію і α_0 при значеннях $\text{pH} > 5$ відбувається гідролітична взаємодія шестиядерних аквагідроксокомплексів по ребрах октаедрів. При цьому утворюється тришаровий аквагідроксокомплекс $[\text{Al}_{18}(\text{H}_2\text{O})_{72}(\text{OH})_{42}]^{6+}$, в якому середній шар пов'язаний з верхнім і нижнім по ребрах октаедрів водневим зв'язком. Цей поліядерний комплекс разом з гідратною оболонкою має розмір близько 2.5 нм і є міцелою — елементарною “цеглинкою” в побудові будівлі золя (агрегованого комплексу).

Таким чином, міцела немов би складається з шести молекул гідроксиду алюмінію внутрішнього кільцевого шару, зверху і знизу якого розташовані два шестиядерних кільцевих аквагідроксокомплекси з зарядом +6. Міцелу умовно можна представити формулою $\{[\text{Al}(\text{OH})_3]_6[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]_2\}(\text{SO}_4)_3$ або більш наближено до структури гідраргіліту — $\{[\text{Al}_6(\text{OH})_{18}][\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]_2\}(\text{SO}_4)_3$. Коагуляція міцел відбувається шляхом гідролітичної взаємодії верхнього і нижнього шарів або по бічних ребрах зі з'єднанням цих шарів водневими зв'язками. Одночасно може відбуватися така взаємодія міцел з димерами та іншими поліядерними аквагідроксокомплексами алюмінію. В результаті такої взаємодії міцелярні утворення можуть набувати різного заряду поверхні залежно від того, що сорбувалося на поверхні колоїдної частинки. Якщо сорбувалися тетрамерні аквагідроксокомплекси $[\text{Al}_4(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_6]^{6+}$ або шестиядерні алюмінієві аквагідроксокомплекси $[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{O})_{36}(\text{OH})_{12}]^{6+}$, то заряд буде +6. Таким чином, заряд міцел твердої фази, що зароджується, буде змінним — від +4 до +6 і більше, залежно від того, які структурні утворення сорбувалися на їх поверхні. Тому можна зрозуміти і значення зарядів +8, +12 і +24, відмічені в роботі [10]. Оскільки ці структурні аквагідроксокомплекси можуть сорбуватися на різних активних ділянках поверхні агрегатів міцел, то електричний заряд поверхні має мозаїчний характер. Ці ділянки поверхні, що несуть на собі електропозитивний заряд, є активними центрами, на яких можлива ад-

сорбція інших часток неорганічного і органічного походження. Компенсація заряду здійснюється протилежно зарядженими частинками дисперсійного середовища колоїдної системи. До активних центрів належать також гідратовані вершини октаедрів, які не вступили в гідролітичну взаємодію.

Поверхня міцел є неоднорідною. Вона складається з вершин (піків) октаедрів, на яких розташовуються потенціалвизначальні аквагідроксокомплекси та молекули гідратаційної води, і западин. Потенціалвизначальні йони, розміщуючись нерівномірно (несуцільно) на поверхні міцели, створюють ніби мозаїку, з одного боку, а з іншого боку, розміщуючись також нерівномірно по висоті, вони можуть утворювати розосереджений заряд. Останній, якщо розташовується вище, завжди буде наближеним до взаємодіючої частинки. Якщо ж він знаходиться вглибині (западині), то утворюватиме так званий “дифузійний шар”, що сприятиме стрибку потенціалу.

Взаємодія міцел одна з одною відбувається за обов'язкового стикування через вершини октаедрів за допомогою водневих зв'язків, про що говорилося вище. Міцела має видовжену форму ($H > d$) і тому коагуляція таких міцел здійснюється інтенсивніше, оскільки на поступальний броунівський рух накладається обертальний рух.

Колоїдні частинки коагулюють за певної їх концентрації в колоїдному розчині — так званої критичної концентрації міцелоутворення (ККМ). Остання залежить від концентрації коагулянта в розчині, температури, значення pH , йонного складу дисперсійного середовища тощо.

Взаємодія димерів з подальшою полімеризацією до поліядерних аквагідроксокомплексів і міцел відбувається завдяки утворенню водневих зв'язків. Міцели коагулюють спонтанно в усьому об'ємі дисперсної системи за механізмом розгалуженого ланцюга з утворенням кулястих агрегатів за рахунок міжмолекулярних сил ван-дер-ваальса і сил хімічної взаємодії за принципом бімолекулярної реакції. Взаємодія міцел здійснюється в області швидкої коагуляції, коли всі частинки, що знаходяться в броунівському русі, при зближенні злипаються. Кінетика швидкої коагуляції добре описується теорією Смолуховського [11].

Міцели астабілізованого золю, знаходячись на близькій відстані або зближуючись в результаті броунівського руху на досить близьку відстань, під дією ван-дер-ваальсових сил міжмолекуляр-



Рис. 4. Кулеподібні агрегати.



Рис. 5. Ланцюжкові структури агрегатів.

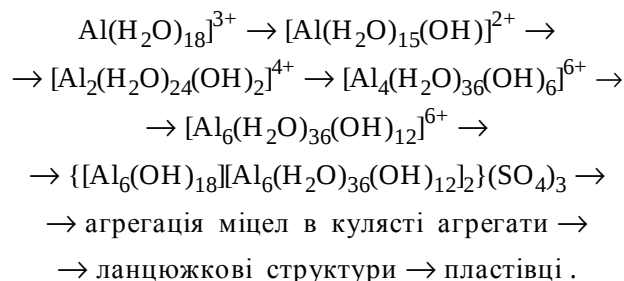
ного притягання і подальшої гідролітичної взаємодії сполучаються за допомогою водневого зв'язку в кулясті агрегати золю (рис. 4). Сполучення відбувається по ребрах і вершинах октаєдрів, що входять у структуру міцел. Під впливом поверхневих сил і за відсутності зовнішніх сил або їх незначної дії агрегати прагнуть набути форму кулі. Оскільки поверхня кулі є найменшою, яка обмежує об'єм, то поверхнева енергія системи буде при цьому мінімальною. На поверхні кулястих частинок розташовані гідроксид-йони, заряджені позитивно димери і поліядерні аквагідроксокомплекси алюмінію, які створюють позитивно заряджені центри поверхні. Позитивний заряд цих комплексів компенсується протийонами, наприклад, SO_4^{2-} у разі вживання сульфату алюмінію, якщо цей протийон не взаємодіє з іншими йонами, що мають до нього більшу хімічну спорідненість.

Внаслідок наявності на поверхні частинок заряджених алюмінієвих аквагідроксокомплексів, що обумовлюють заряд частинки, виникають електричні сили відштовхування в разі однорідних частинок алюмінієвого золю, які надають стабілізуючу дію. Стабілізації дисперсної системи також сприяють гідратні оболонки довкола частинок. При віддаленні частинок на велику в порівнянні з їх розмірами відстань взаємодії між ними не відбувається, тобто вони не притягуються і не відштовхуються.

У результаті інтенсивного броунівського руху позитивно заряджених частинок вони зближуються і виникають електростатичні сили відштовхування, які складаються із силами молекулярного притягання. Із зменшенням відстані між частинками результуюча дія цих протилежних сил призводить до превалювання відштовхування. При подальшому зближенні сили відштовху-

вання зменшуються і починають превалювати сили притягання. Для того щоб сталася коагуляція, частинки повинні здолати сили відштовхування (так званий “енергетичний бар'єр”), що може статися в разі достатньо великої енергії руху частинок або зниження висоти бар'єру. Чим вищий цей бар'єр і менша енергія руху частинок, тим менша вірогідність їх злипання і повільніше здійснюється процес коагуляції або зовсім не йде. Із зменшенням величини електричного заряду або в разі його відсутності, а також з підвищенням енергії руху частинок сили відштовхування зменшуються і відбувається процес коагуляції кулястих агрегатів — утворюються лінійні ланцюжки (рис. 5), які надалі формують сітчасті структури розгалужених лінійних ланцюжків, так звані пластівці. Величина останніх може досягати декількох десятків мікрометрів, а в деяких випадках — і декількох міліметрів.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на основі наукових досягнень сучасної неорганічної хімії і кристалохімії, фізичної й колоїдної хімії з урахуванням перебігу хімічних і фізико-хімічних взаємодій всю послідовність перетворень сульфату алюмінію в колоїдно-дисперсній системі можна представити наступною схемою:

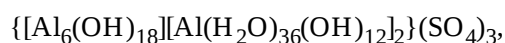


Вперше цей механізм коагуляції сульфату алюмінію під час коагуляційного очищення води нами був описаний у 1987 році [9]. Пізніше подібний механізм в більш спрощеному вигляді був описаний також в роботі [12]. Проте в останній не вказується на утворення тетрамерів, 6- і 18-ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів та подальшу їх коагуляцію в кулясті агрегати і ланцюжкові структури.

В той же час на відміну від авторів [12] ми виключаємо утворення 13-ядерних алюмінієвих аквагідроксокомплексів. Це обумовлено тим, що вихідною посилкою нашого механізму є формування в кінцевому підсумку пластівців зі структурою гідраргіліту. Утворення 13-ядерних алюмініє-

вих аквагідроксокомплексів повинно відбуватися за участю мономерних алюмінієвих йонів $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ чи $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, що, згідно з умовами перебігу реакції гідролізу в розбавлених розчинах, неможливо. Також в цій роботі не представлена будова міцели і структурні перетворення не розглядаються взагалі.

Наші уявлення про будову міцели відрізняються від загальноприйнятих в колоїдній хімії [1—4], де вона представлена виходячи з існування подвійного електричного шару. Ми представляємо міцелу у вигляді



тобто вона складається з трьох шарів: середній 6-ядерний комплекс гідроксиду алюмінію, до якого зверху і знизу дотикаються два 6-ядерних аквагідроксокомплекси і три протийони SO_4^{2-} . Структура міцели подібна мінералу гідраргіліту.

Коагуляція міцел здійснюється шляхом гідролітичної взаємодії верхнього і нижнього шарів або по бокових ребрах зі зв'язуванням цих шарів водневими зв'язками. Одночасно може відбуватися така взаємодія з димерами та іншими багатоядерними аквагідроксокомплексами, які розташовуються дискретно на поверхні міцел (не утворюючи подвійного електричного шару, як це прийнято в сучасній колоїдній хімії). Якщо хемосорбуються димерні аквагідроксокомплекси чи тетрамерні або 6-ядерні комплекси, то заряд буде +4 або +6 і більше, залежно від того, які структурні утворення хемосорбуються на поверхні міцел (нині заряд міцел подається в підручниках колоїдної хімії +3). Оскільки ці аквагідроксокомплекси сорбуються дискретно на різних ділянках поверхні міцелярних агрегатів, то утворюється мозаїчна структура зарядженої поверхні. Ці позитивно заряджені ділянки поверхні, а також гідратовані вершини октаедрів у структурі міцел, що не зазнали ще гідролітичної взаємодії, є активними центрами, на яких можлива сорбція інших частинок (йонів) неорганічного і органічного походження.

Важливим є пояснення причини взаємодії одноіменно-заряджених частинок, оскільки вони при зіткненні повинні відштовхуватися. Зіткнення їх відбувається завдяки інтенсивному броунівському руху та великій кінетичній енергії поступального і обертального руху частинок. У результаті зіткнення цих частинок здійснюється гідролітична взаємодія з утворенням міцних водневих зв'язків.

Протийони SO_4^{2-} утворюють з міцелою єдиний комплекс, а не сорбуються на ядрі, і формують дифузний шар в розчині, як це трактується в сучасній колоїдній хімії. Зв'язок твердої фази міцели з дисперсійним середовищем (водою) відбувається завдяки водневим зв'язкам з гідратною водою на вершинах октаедрів та гідроксид-йонами. Сульфат-йон, який в результаті гідролітичної взаємодії перейшов в розчин, взаємодіє з позитивно зарядженими йонами розчину, утворюючи переважно малодисоційовані хімічні сполуки.

РЕЗЮМЕ. На примере коллоидной системы, состоящей из гидролизованного водного раствора сульфата алюминия, рассмотрена агрегативная устойчивость лиофильных коллоидов гидроксида алюминия. Уточнен механизм гидролиза сульфата алюминия и предложена новая физико-химическая теория коагуляции лиофильных коллоидов. Приведена модель структуры мицеллы коагулята гидроксида алюминия и генезис электрического заряда коллоидных частиц. Все преобразования сульфата алюминия в водном растворе можно представить следующей схемой: трехзарядный акваион адюминия → двухзарядный мономерный аквагидроксоион алюминия → четырехзарядный аквагидроксодимер адюминия → шестизарядный аквагидроксотетрамер адюминия → кольцевая структура шестизарядного аквагидрогексамера адюминия → трехслойная структура шестизарядной мицеллы → восемнадцатизарядный аквагидрогексокомплекс алюминия → агрегация мицелл в шарообразные агрегаты → цепочные структуры коагулята → хлопья коагулята.

SUMMARY. The aggregative stability of lyophilic colloids and aluminium hydroxide has been considered for a colloidal system, consisting of an aqueous solution of hydrolyzed aluminium sulfate, as an example. The aluminium sulfate hydrolysis mechanism has been rendered more precise, and a new physicochemical theory of coagulation of lyophilic colloids is proposed. A model of the structure of aluminium hydroxide coagulate micelle and the genesis of electric charge of colloidal particles are presented. All transformations of aluminium sulfate in aqueous solution can be represented by the following scheme: triple-charged aluminium aquaion → double-charged monomeric aluminium aquahydroxoion → quadri-charged aluminium aquahydroxodimer → hexa-charged aquahydroxotrimer aluminium → ring structure of hexa-charged aluminium aquahydroxohexamer → three-layer structure of hexa-charged micelle → eighteen-nucleated aluminium aquahydroxocomplex → aggregation of micelles into spherical aggregates → chain structures of coagulate → coagulate flakes.

1. Ваюцкий С.С. Курс коллоидной химии. -М.: Химия, 1964.
2. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки

- природных вод. -Киев: Вищ. шк., 1981.
3. *Николадзе Г.И.* Технология очистки природных вод: Учеб. для вузов. -М.: Высш. шк., 1987.
 4. *Ремм Г.* Курс неорганической химии / Пер. с нем. -М.: Мир, 1996. -Т. I, II.
 5. *Frantiello A., Lee R.E., Nishida V.M. Schuster R.E.* // J. Chem. Phys. -1968. -**48**, № 8. -P. 3705.
 6. *Silveria A., Marques M.A., Marques N.M.* // C. r. Acad. sci. -1961. -**252**, № 25. -P. 3983.
 7. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. -М.: Автоиздат, 1979.
 8. *Akkit Y.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L., Lester G.D.* // J. Chem. Dalton Trans. -1972. -№ 5. -P. 604—610.
 9. *Запольский А.К.* // Химия и технол. воды. -1987. -**9**, № 3. -С. 226—231.
 10. *Ross S.W.* Nonequilibrium systems natur. -Water Chem. Symp. Amer. Chem. Soc. Houston, 1970; Washington, 1971. -P. 250—279.
 11. *Smoluchovski M.* // Z. phys. Chem. -1928. -**26**. -S. 257—263.
 12. *Duan J., Gregory J.* // Adv. in Colloid and Interface Science. -2003. -**101–102**. -P. 475—502.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 24.02.2010

УДК 544.6.076.324.2+546.824

Н.И. Глоба, А.В. Потапенко, В.Д. Присяжный, Т.В. Лесничая, С.А. Кириллов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО TiO_2 В СОЛЬ-СОЛЬВАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Методами гальваностатического циклирования исследовано электрохимическое поведение наноразмерного TiO_2 в сольватных электролитах на основе систем соль лития—глимовый растворитель. Установлена взаимосвязь между составом сольвата, удельной емкостью и напряжением разряда TiO_2 . Рассчитанные с использованием метода гальваностатического титрования коэффициенты диффузии (D) ионов лития составляют 10^{-11} — 10^{-12} $\text{см}^2/\text{с}$, а зависимость D от степени интеркаляции имеет U-образный вид, характерный для TiO_2 .

ВВЕДЕНИЕ. Оксид титана является перспективным электродным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), что вызвано его относительно высокой удельной емкостью, стабильной при длительном циклировании [1]. Существенное преимущество анодов на основе TiO_2 заключается в возможности использования более широкого круга электролитов, чем в случае анодов на основе графита, что позволяет расширить область применения литий-ионных источников тока.

TiO_2 характеризуется наличием нескольких кристаллических структур — анатаза, рутила, брукита. Рутил — наиболее распространенная и термодинамически устойчивая форма TiO_2 , но его применение в ЛИА ограничено низкой электрохимической активностью. В отличие от рутила анатаз имеет более высокую удельную емкость, устойчивую при многократном заряд-разрядном циклировании. Известно [2], что кинетика внедрения катиона лития в анатаз контролируется твердофазной диффузией и определяется фарадеевским процессом с теоретической емкостью 335 $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$ или 1307 $\text{мА} \cdot \text{ч/см}^3$ с плотностью энергии 950 $\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}$. Если количество внедряемого лития не превышает 0.5 моль (в расчете на одну молекулу TiO_2), обратимая удельная емкость при циклировании изменяется мало и соответствует 160—170 $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$ при напряжении в конце разряда 1.5—1.4 В. Дальнейшее увеличение концентрации Li^+ в структуре TiO_2 приводит к снижению удельной емкости при циклировании.

Разрядная емкость и напряжение разряда также могут зависеть от состава неводного электролита. Природа компонентов, входящих в электролит, определяет его удельную электропроводность,

электрохимическую и термическую устойчивость, а также сопротивление твердоэлектролитной пленки (ТЭП), формирующейся на электродной поверхности [3, 4]. Существование ТЭП на поверхности электродных материалов литиевых аккумуляторов отмечено не только для литиевого и углеродного электродов, но и для катодов на основе сложных оксидов переходных металлов — LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ и, по мнению авторов работы [5], является общим явлением для всех электродных материалов литиевых источников тока. Характеристики ТЭП (толщина и сопротивление) зависят от потенциала электрода, природы интеркаляционного материала, а также состава электролита, разложение которого при потенциалах ниже 1.5 В может значительно изменять эксплуатационные характеристики электродных материалов. В связи с этим исследование кинетики процесса внедрения Li^+ в TiO_2 в зависимости от состава электролита является актуальной задачей. Это особенно важно для электролитов на основе жидких сольватов, которые в отличие от низкоконцентрированных электролитов содержат значительное количество соли (до 0.5 мол.дол.) [6]. Их преимущества — повышенная термическая устойчивость, широкое окно потенциалов электрохимической стабильности, относительно высокая электропроводность. Перечисленные факторы позволяют считать, что электролиты на основе сольватов способны составить альтернативу ионным жидкостям. Тем не менее систематические исследования электрохимического поведения электродных материалов в таких электролитах практически отсутствуют. Поэтому настоящая работа была направлена на определение взаимосвязи между соста-

© Н.И. Глоба, А.В. Потапенко, В.Д. Присяжный, Т.В. Лесничая, С.А. Кириллов, 2010

вом сольватов на основе систем литиевая соль—глимовый растворитель и кинетикой интеркаляции—деинтеркаляции Li^+ в нанодисперсный оксид титана. С использованием комплекса электрохимических методов исследований было оценено влияние электропроводности электролитов и коэффициента диффузии Li^+ в TiO_2 на величину разрядной емкости, напряжение разряда и устойчивость разрядных характеристик наноразмерного TiO_2 при циклировании в паре с литиевым анодом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. TiO_2 со средним размером частиц ~ 12 нм и удельной поверхностью $\sim 132 \text{ м}^2/\text{г}$ был синтезирован по методике [7]. Катоды готовили, смешивая порошок TiO_2 с электропроводной добавкой (карбонизированной сажей) и связующим на основе поливинилидендифторида (ПВДФ) в весовом соотношении 8:1:1. Как растворитель использовали диметилацетамид. Гомогенизированную пасту из смеси связующего, TiO_2 и электропроводной добавки наносили на сетку из нержавеющей стали, приваренной к корпусу дискового элемента 2016 и сушили при температуре 120°C в течение 5—6 ч. Масса активного вещества на поверхности катода составляла 5—7 $\text{мг}/\text{см}^2$ при толщине покрытия 70—100 мкм. Все операции, связанные с приготовлением электролитов, сборкой ячеек и дисковых элементов проводили в сухом перчаточном боксе.

Электролиты готовили, используя линейные эфиры (Fluka): моноглим (MG), диглим (DG), тетраглим (TG), в которых растворяли соли лития — трифторметансульфонат LiCF_3SO_3 (LiTf , Aldrich) или бис-трифторметансульфонимид $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI , Fluka). Низкоконцентрированный раствор перхлората лития в смеси этиленкарбоната (ЭК, Merck) и диметилкарбоната (ДМК, Aldrich) был использован в качестве электролита сравнения. Составы электролитов приведены в таблице.

Электрохимические исследования выполняли при температуре 25°C в трехэлектродных герметичных стеклянных ячейках и в элементах дисковой конструкции в габаритах 2016. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода был использован металлический литий.

Удельную электропроводность (κ) в интервале температур 25 — 60°C рассчитывали на основе спектров импеданса, полученных в интервале частот 100 — 1 кГц в ячейке с платиновыми электродами. Годографы импеданса получали с помощью импедансметра Z2000 (Элинс, Россия); для гальваностатических исследований применяли модули

Состав и удельная электропроводность используемых электролитов

Электродит	Состав электролита	Удельная электропроводность, $\text{мСм}/\text{см}$	
		25°C	60°C
1	$0.075\text{LiClO}_4 - 0.462\text{EC} - 0.463\text{DMC}$	9.40	16.40
2	$0.33\text{LiTFSI} - 0.67\text{MG}^*$	3.08	10.25
3	$0.5\text{LiTFSI} - 0.5\text{TG}$	1.65	7.30
4	$0.33\text{LiTf} - 0.67\text{MG}^{**}$	2.23	5.08
5	$0.33\text{LiTf} - 0.67\text{DG}^{**}$	0.77	1.96
6	$0.42\text{LiTf} - 0.58\text{TG}$	0.633	1.99

* Соль-сольватные растворы; ** жидкие сольваты.

УЗР 0,03-10 (Бустер, Россия); температуру в процессе всех исследований задавали и поддерживали при помощи хладотермостата ХТ-80А (Альта-вир, Украина).

Коэффициенты диффузии Li^+ в твердой фазе TiO_2 определяли методом гальваностатического титрования, который был предложен в работе [8] и наиболее часто используется при определении коэффициентов диффузии Li^+ в катодных материалах литиевых ХИТ. Согласно методу, расчет коэффициента диффузии проводится на основании экспериментальных кривых потенциал — время, полученных при импульсном наложении небольших значений постоянного тока. После завершения релаксационных процессов определяется новое значение потенциала электрода, соответствующее изменившемуся составу электрода. Обработка релаксационных кривых позволяет построить квазиравновесную зависимость потенциал—концентрация лития, дифференцируя которую, определяют значения, необходимые для расчета коэффициента диффузии. Гальваностатическую поляризацию электрода проводили ступенчатым наложением тока плотностью $0.1 \text{ мА}/\text{см}^2$ с выдержкой после отключения тока (релаксацией) в течение 4 ч. Для расчета брали начальные линейные участки кривой $dU-d\sqrt{\tau}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. К основным факторам, способным влиять на кинетику процессов интеркаляции ионов лития, относятся: сопротивление электролита, находящегося в межсепарационном зазоре и в пористой структуре элект-

трода, которое повышает общее омическое сопротивление системы электрод—электролит и в результате приводит к снижению разрядного напряжения и удельной разрядной емкости; коэффициент диффузии Li^+ в твердой фазе TiO_2 ; сопротивление переноса ионов Li^+ через границу электрод—электролит, включая и сопротивление поверхностной ТЭП.

Перечисленные факторы определяют электрохимические характеристики интеркаляционных электродов и зависят от состава электролита, а именно, от природы аниона литиевой соли и апротонного растворителя.

При комнатной температуре все исследуемые составы электролитов представляли собой жидкости, удельная электропроводность которых при температурах 25 и 60 °C приведена в таблице.

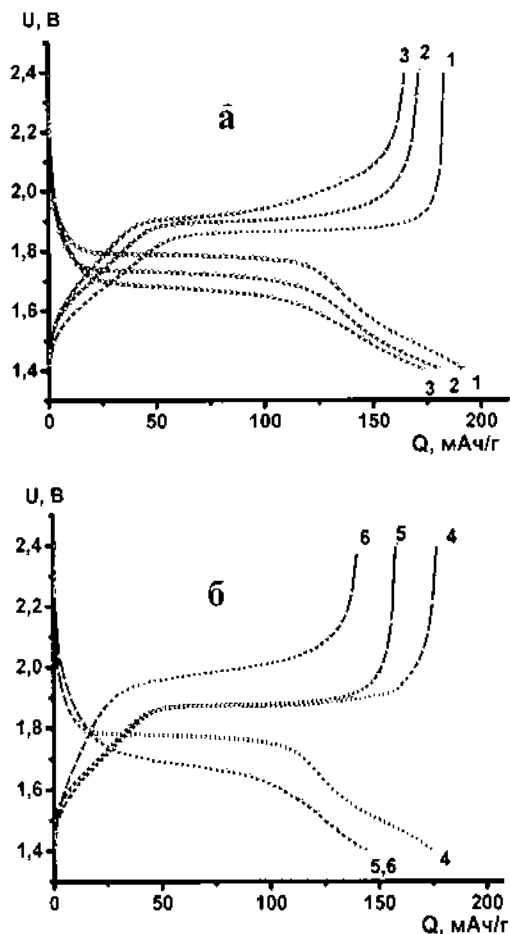


Рис. 1. Заряд-разрядные характеристики TiO_2 (для 3-го цикла); $i = 0.1 \text{ мА/см}^2$; $t = 25^\circ\text{C}$. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам электролитов в таблице.

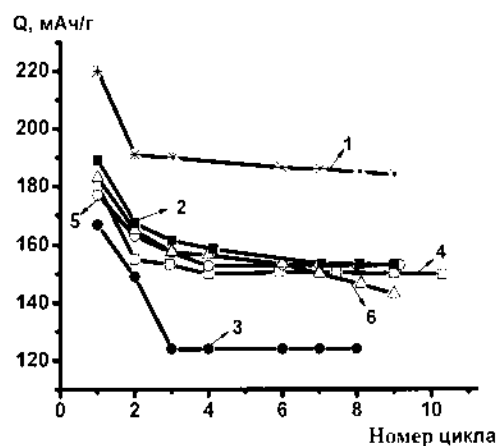


Рис. 2. Изменение удельной емкости TiO_2 от номера цикла. Ток заряда равен току разряда (0.1 мА/см^2). Диапазон напряжений циклирования 1.4—2.4 В.

При 25 °C для электролитов характерны относительно невысокие значения k , в основном зависящие от свойств растворителя, и на их величину природа аниона литиевой соли влияет в малой степени. Полученные зависимости могут быть объяснены значительным вкладом вязкости растворителя, которая, как правило, определяется молекулярной массой линейного эфира. При повышенных температурах влияние природы аниона литиевой соли на величину k усиливается, что связано со снижением вязкости растворителя.

Заряд-разрядные характеристики TiO_2 -электродов характеризуются наличием площадки устойчивого напряжения разряда в интервале 1.8—1.6 В (рис. 1). Удельная разрядная емкость (Q), полученная на этой площадке, соответствует 100—120 мА·ч/г. Затем разрядное напряжение медленно снижается и Q при напряжении в конце разряда 1.4 В принимает значения от 150 до 180 мА·ч/г и зависит от природы компонентов, составляющих электролит (рис. 2).

Общим для всех типов электролитных систем является более высокое значение Q первого цикла по сравнению с последующими. Примерно к третьему циклу значение удельной емкости стабилизируется. Увеличение плотности тока ведет к снижению Q (рис. 3). Кинетика процесса разряда зависит от состава электролита, однако его электропроводность не является основным определяющим фактором, способным изменять удельную емкость и напряжение разряда.

С целью определения влияния состава элек-

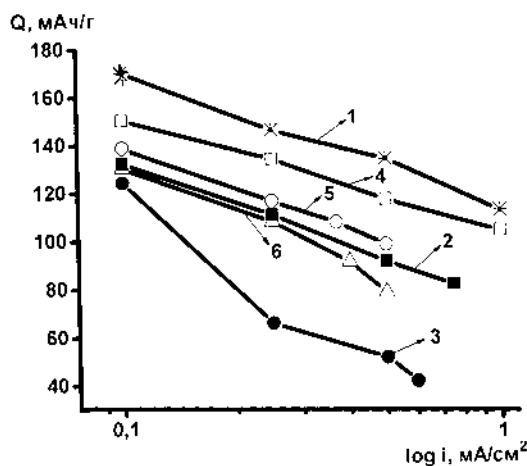


Рис. 3. Зависимость удельной емкости TiO_2 от плотности тока разряда. Здесь и на рис. 4 номера кривых соответствуют номерам электролитов в таблице.

тролита на процесс твердофазной диффузии были рассчитаны значения коэффициентов диффузии Li^+ в структуру TiO_2 .

Коэффициенты диффузии рассчитывали, исходя из экспериментальных зависимостей $dE-dx$ и $dU-d\sqrt{\tau}$ при различных степенях интеркаляции в соответствии с уравнением:

$$D = (4/\pi) \cdot (V_m/SFz_i)^2 \cdot [I_0(dE/dx)/(dU/d(\sqrt{\tau}))]^2,$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; τ — время импульса тока, с; V_m — мольный объем TiO_2 ($20.78 \text{ см}^3/\text{моль}$); S — площадь поверхности раздела электрод—электролит, см^2 ; F — постоянная Фарадея, Кл; z_i — количество электронов, участвующих в реакции; I_0 — величина подаваемого импульса тока, А; E — установившееся значение электродного потенциала после завершения релаксационного процесса, В; U — потенциал TiO_2 под током, В.

Полученные квазиравновесные кривые, построенные в координатах $E-x(\text{Li}_x\text{TiO}_2)$ незначительно отличаются друг от друга и показывают слабое изменение потенциала от концентрации лития в твердой фазе вплоть до 0.266 моль Li^+ на моль TiO_2 (рис. 4, б). Дальнейшее снижение потенциала электрода связано, скорее всего, с началом структурных превращений в кристаллической решетке TiO_2 .

Зависимости $\lg D-x$ имеют U-образную форму с минимумом в интервале концентраций лития 0.15—0.25 моль (рис. 4, а). Незначительные отличия в их значениях для различных составов элек-

тролитов практически исчезают при концентрации Li^+ в структуре TiO_2 , приближающейся к 0.266 моль, что соответствует началу снижения разрядного напряжения на квазиравновесной кривой. Значения D , полученные различными авторами для TiO_2 -электродов, характеризуются существенным разбросом — от 10^{-10} до $10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ [9—14], и зависят не только от природы TiO_2 , но и от метода их определения. Максимальное значение D , полученное авторами работы [13], составляло $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

В целом значения коэффициента диффузии Li^+ в TiO_2 являются относительно низкими, что объясняется характерной для TiO_2 туннельной структурой [9, 14]. Минимум на кривой $\lg D-f(x)$ обусловлен наличием взаимного притяжения ионов лития в структуре материала “хозяина” [15]. Это подтверждается незначительным изменением dE/dx в интервале $dx=0.05-0.25$ моль. Дальней-

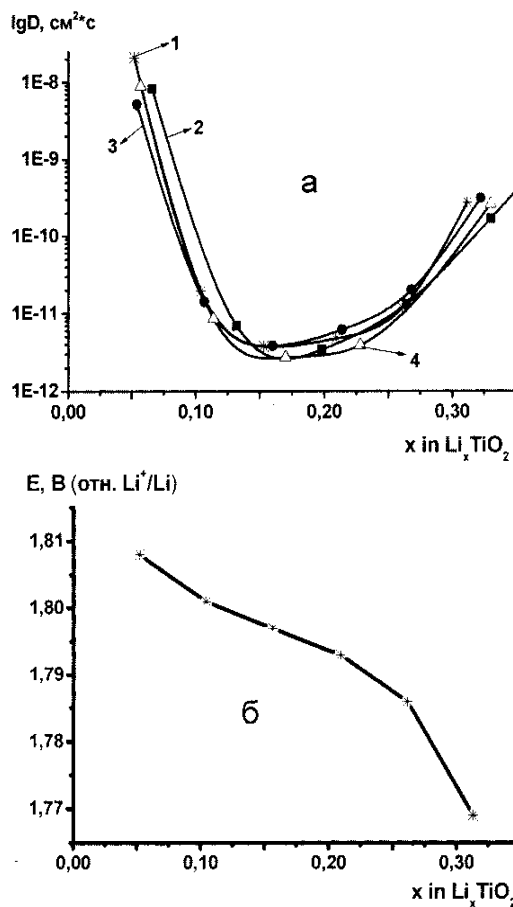


Рис. 4. а — Зависимость коэффициента диффузии от степени интеркаляции лития в структуру TiO_2 ; б — квазиравновесная кривая для электролита 1.

шее разупорядочение структуры TiO_2 ведет к росту D . Таким образом, коэффициенты диффузии Li^+ в твердую фазу TiO_2 практически не зависят от состава электролита и не могут оказывать существенного влияния на характер разрядной кривой.

ВЫВОДЫ. Методами гальваностатического циклирования исследованы физико-химические и электрохимические свойства системы $\text{Li}-\text{TiO}_2$ в сольватах и соль-сольватных электролитах. Показано, что кинетика процесса разряда TiO_2 зависит от состава электролита, но не находится в прямой зависимости от его электропроводности. Значения коэффициентов диффузии лития, определенные с использованием метода гальваностатического титрования, имеют U-образный вид с минимумом на кривой $\lg D-x$ в интервале $dx=0.15-0.275$ моль. Полученные значения коэффициентов диффузии составляют $10^{-10}-10^{-12}$ cm^2/s и практически не зависят от состава электролита. Минимальное расхождение получено для $dx=0.260-0.265$ моль, что соответствует началу перегиба на квазиравновесной кривой, то есть началу образования новой фазы.

Величины D , рассчитанные нами, не могут быть приняты полностью как объясняющие механизмы внедрения Li^+ в твердую фазу TiO_2 в зависимости от состава электролитной системы, поскольку не учитывают омического сопротивления ТЭП, свойства которой зависят и от природы литиевой соли, и от состава используемых растворителей.

РЕЗЮМЕ. Методами гальваностатичного циклювання досліджено електрохімічну поведінку нанорозмірного TiO_2 у сольватних електролітах на основі систем сіль літію—глімовий розчинник. Встановлено взаємозв'язок між складом сольвату, питомою ємністю і напругою розряду TiO_2 . Розраховані з використанням методу гальваностатичного титрування коефіцієнти дифузії (D) йонів літію складають $10^{-11}-10^{-12}$ cm^2/s , а залежність D від ступеня інтеркаляції має U-подібний вигляд, що є характерним для TiO_2 .

SUMMARY. Electrochemical characteristics of nano-size TiO_2 in electrolyte based on salt-solvate systems, which includes lithium salts and glyme solvents, was investigated by method of galvanostatic cycling. Relationship between electrolyte composition and electrochemical performance of TiO_2 , such as specific capacity (Q), discharge potential and dependence of Q on the current discharge was established. Diffusion coefficient (D) for lithium ions was calculated from data obtained by galvanostatic intermittent titration technique. It was estimated that D depends on the concentration of Li^+ in TiO_2 structure and is as much as 10^{-12} cm^2/s .

1. Yang Z., Choi D., Kerisit S. et al. // Power Sources. -2009. -**192**, № 2. -P. 588—599.
2. Kavan L., Rathousky J., Gratzel M. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. -2001. -**44-45**, № 1. -P. 653—659.
3. Markovsky B., Levi M.D., Aurbach D. // Electrochem. Acta. -1998. -**43**, № 16-17. -P. 2287.
4. Xu K. // Chem. Rev. -2004. -**104**, № 10. -P. 4303—4417.
5. Чуриков А.В., Зобенкова В.А., Придатко К.И. // Электрохимия. -2004. -**40**, № 1. -С. 74—80.
6. Потапенко О.В., Крамаренко О.А., Присяжний В.Д. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2002. -Вип. 42, ч. 2. -С. 149—150.
7. Чернухин С.И., Кириллов С.А., Лесничая Т.В., Присяжний В.Д. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. Сер. Хім. -Вип. 12(35). -№ 648. -С. 242—245.
8. Weppner W., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. -1977. -**124**, № 10. -P. 1569—1578.
9. Attia A., Zukalova M., Rathousky J. et al. // J. Solid State Electrochem. -2005. -**9**, № 9. -P. 138—145.
10. Wakihara M., Li G., Ikuta H., Uchida T. // Solid State Ionics. -1996. -**86-88**, № 2. -P. 907—909.
11. Kavan L., Fattakhova D., Krtil P. // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 4. -P. 1375—1379.
12. Krol R., Goossens A., Schoonman J. // J. Phys. Chem. B. -1999. -**103**, № 34. -P. 7151—7159.
13. Stromme M., Niklasson G.A., Granqvist C.G. // Solid State Comm. -1995. -**96**, № 3. -P. 151—154.
14. Lindsom H., Sodergren S., Solbrand A. et al. // J. Phys. Chem. B. -1997. -**101**, № 39. -P. 7710—7716.
15. Коровин Н.В. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 6. -С. 738—746.

УДК 541.138

Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, И.А. Афонина, В.О. Черановский, Т.В. Орехова

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Представлены результаты исследования процесса иммобилизации палладия в полимерную матрицу. Установлен механизм и кинетические характеристики полимерной матрицы диспергирующей частицы палладия. Для адекватного описания работы ПАН—Pd-системы в качестве индикаторного электрода водородного сенсора и прогнозирования его рабочих характеристик было рассчитано удельное содержание частичек палладия в пористой матрице, причем его дисперсность определялась характеристиками формируемой матрицы.

Одной из важных задач электрохимии является создание новых типов электродных материалов. Электропроводящие полимеры являются перспективными носителями для электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы и могут быть использованы при изготовлении амперометрических сенсоров для определения водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В сенсоре водорода в качестве катализатора в рабочем (индикаторном) электроде использовали палладий, в высокодисперсном состоянии иммобилизованный в проводящий полимер — полианилин (ПАН), обладающий хорошей электронной и ионной проводимостью.

Этот полимер привлекает внимание исследователей ввиду сочетания у него ряда уникальных свойств, делающих его использование весьма перспективным. Благодаря высокой пористости [1] через полимерную матрицу легко диффундирует водород. Ее высокая пластичность препятствует разрушению материала из-за изменения объема при поглощении водорода палладием (полианилин в отсутствие катализатора не взаимодействует с водородом). При этом расход благородного металла резко снижается, а в качестве токоотвода можно использовать подложки из неблагородных металлов или углеродных материалов.

Палладий осаждали в полимерную матрицу методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{PdCl}_2 + 0.1$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1$ М H_2SO_4 путем циклирования потенциала электрода от 0.1 до 1.0 В со скоростью развертки 10^{-2} В/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Циклический режим поляризации реализовали с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. В качестве материала для рабочего электрода приме-

няли образцы фиксированной площади (1 см^2) из графитизированного бутылкаучука (ГРБ). Толщины пленок достигали 250 нм—50 мкм при содержании ~ 25 —265 мкг палладия на 1 см^2 геометрической поверхности.

Такой способ получения Pd—ПАН-электродов предполагает последовательное формирование полимерной матрицы с включением наночастиц палладия, то есть достаточно равномерное распределение частиц металла по всей толщине пленки. Это достигается следующим образом. При развертке потенциала в область положительных значений на поверхности электрода происходит рост полианилинового покрытия и анион PdCl_3^- включается в состав положительно заряженной полимерной матрицы в качестве противоиона. При реверсе потенциала в катодную область комплексный ион палладия в объеме полимера восстанавливается до высокодиспергированного металла [2].

Как следует из ЦВА (рис. 1), восстановление до Pd^0 происходит при $E=0.35$ В. При реверсе потенциала в анодную область окисление до Pd^{2+} при $E=0.65$ В не происходит, поскольку при этих потенциалах с большей скоростью протекает ре-

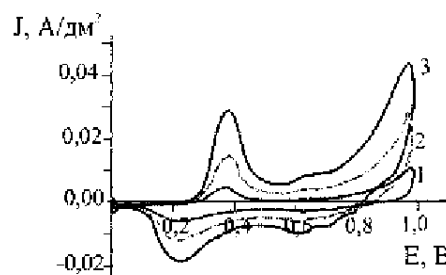


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы получения системы ГРБ—ПАН+Pd в растворе $2 \cdot 10^{-3}$ М $\text{PdCl}_2 + 0.1$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1$ М H_2SO_4 на протяжении, мин: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 60.

акция окисления анилина до полианилина в форме эмеральдина.

Для направленного электрохимического синтеза нанокомпозитного электрода необходимо определить влияние различных режимных и кинетических факторов на структуру и пористость полианилиновой матрицы и дисперсность наночастиц палладия.

Схематическое изображение структуры ПАН—Pd-электрода приведено на рис. 2. Известно [1], что частички ПАН имеют внутреннюю пористость. Беспористые частицы ПАН для простоты изображены в виде торцов цилиндрических волокон. В порах между частицами ПАН содержится раствор электролита. Принято, что волокна ПАН параллельны поверхности электрода.

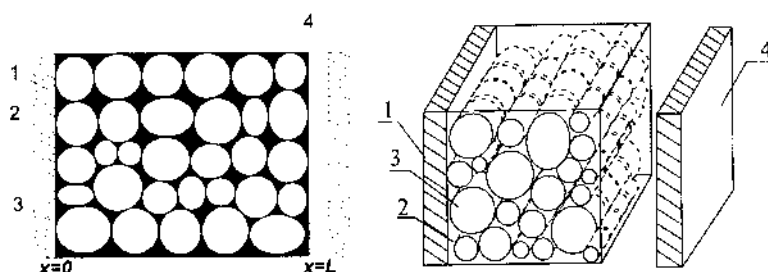
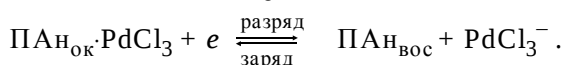
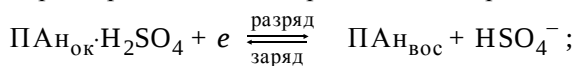
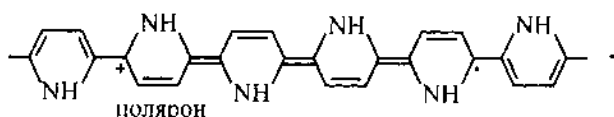


Рис. 2. Схематическое изображение ПАН-электрода: 1 — токоотвод исследуемого электрода; 2 — поры, пропитанные электролитом; 3 — частички ПАН; 4 — противозлектрод.

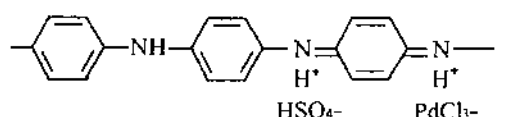
В заряженном состоянии частицы ПАН насыщены противоионами HSO_4^- и PdCl_3^- с известной начальной их концентрацией C_n . В процессе разряда противоионы (ПИ) диффундируют из глубины волокон ПАН к наружной поверхности, на которой происходят электрохимические реакции:



Особенностью ПАН является его способность к обратимым окислительно-восстановительным переходам, в которых принимают участие допирующие частицы (анионы, ионы водорода). Электрохимически активным фрагментом в проводящих полимерах является двойная связь, отщепление электрона от которой приводит к формированию катион-радикала (полярона):



Для сохранения электронейтральности полимера возникающий в полимерной цепи положительный заряд компенсируется за счет интеркаляции в полимерную матрицу анионов HSO_4^- и PdCl_3^- , что обуславливает смешанную электронно-ионную проводимость:



На основании структурных и электрохимических исследований процессов на электроде из проводящего полимера — полианилина авторами работы [3] была создана макрокинетическая модель, учитывающая зарядно-разрядные реакции на межфазной границе ПАН—раствор электролита, диффузию противоионов в фазе полимера, омические потери энергии в пористом электроде, зарядные межфазные поверхности и пористую структуру электрода. Приведенная модель позволяет определить кинетические параметры полианилинового электрода, допированного ионами HSO_4^- и PdCl_3^- , коэффициенты диффузии ионов HSO_4^- и PdCl_3^- в фазе полимера по формуле:

$$D = \frac{\bar{k} R T R_0}{S L^2 F^2 C_n} \cdot \frac{\xi}{\alpha \beta}$$

(для ионов HSO_4^- $D=10^{-19}$ см²/с, для ионов PdCl_3^- — $D=10^{-11}$ см²/с); ток обмена разрядной реакции на границе ПАН—раствор электролита

$$i_0 = \frac{\beta F C_n D}{R_0},$$

равный $3 \cdot 10^{-11}$ А/см²; удельную электрическую емкость межфазной поверхности

$$C_{\text{МП}} = \frac{F R_0^2 i_0}{\xi D R T}$$

(для ионов HSO_4^- $C_{\text{МП}}=10^{-3}$, для ионов PdCl_3^- $C_{\text{МП}}=2 \cdot 10^{-3}$ Ф/см²).

Для проводящих полимеров в литературе приведены значительно более высокие значения D [4]. При этом пленка полимера принималась беспористой, что неверно. Максимальный путь диффузии неправильно отождествлялся с толщиной пленки, а не с характерным размером R_0 ($R_0=1.8 \cdot 10^{-6}$ см) беспористой частички полимера, которые на несколько порядков меньше, чем тол-

щина пленки. Следует учесть, что характерное время диффузии пропорционально квадрату максимального пути диффузии.

Представляет также интерес полученное значение $C_{МП} = 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$. Поскольку эта величина значительно больше, чем обычное значение емкости двойного электрического слоя (приблизительно 10^{-5} Ф/см^2), то ясно, что в нашем случае мы имеем дело с псевдоемкостью. В связи с этим следует отметить, что редокс-превращения проводящих полимеров сопровождаются конформационными изменениями полимерных цепей [5]. Так, при окислении полианилина увеличивается доля хиноидных структур, что приводит к изменению длины N–N-, или NH–N-связей. Этот фарадеевский процесс может быть одной из причин, ответственных за такую псевдоемкость.

Было исследовано распределение палладиевых частиц в полианилине при одновременном осаждении металла и полимера. Предполагая для простоты, что поры полианилина имеют цилиндрическую форму, а частички палладия — сферическую, можно рассчитать радиус осаждаемых металлических частиц. При этом предполагается, что радиус цилиндра много меньше его длины, то есть массообменом с торцов цилиндра можно пренебречь:

$$r_{Pd} = \frac{3m_{Pd}}{S_{Pd} \rho_{Pd}}, \quad (1)$$

где r_{Pd} — радиус палладиевых частиц, нм; m_{Pd} — масса палладиевых частиц, г; S_{Pd} — поверхность палладиевых частиц, см^2 ; ρ_{Pd} — плотность палладия, равная 12 г/см^3 .

Общее количество палладиевых частиц в полимере можно рассчитать следующим образом:

$$N_{Pd} = \frac{S_{Pd}}{4\pi r_{Pd}^2}. \quad (2)$$

С учетом пористости ПАН, которая составляет 20 % от объема полимера, рассчитываем количество Pd-частиц, которые восстановились в порах ПАН:

$$N_{Pd} = \frac{V_p}{\pi r_{Pd}^2 r_p} \quad \text{или} \quad N_{Pd} = \frac{0.2V_{пл}}{\pi r_{Pd}^2 r_p}, \quad (3)$$

где V_p , $V_{пл}$ — объем поры и пленки полианилина, см^3 ; r_p — радиус поры полианилина, нм.

Уравнение (3) справедливо для максимального заполнения пор частичками металла, когда

$r_{Pd} \ll r_p$. В случае $r_{Pd} \approx r_p$ уравнение (3) будет иметь следующий вид:

$$N_{Pd} \approx N_p \cdot \frac{h}{2r_{Pd}} = \frac{0.2V_{пл}}{2\pi r_{Pd} r_p^2}. \quad (4)$$

На основании приведенных формул (1)–(4) были рассчитаны радиус палладиевых частиц, равный 4–15 нм, их общее удельное количество в полимере ($2.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$) и удельное количество палладия в порах — $4.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно, наноразмерные палладиевые частицы осаждаются не только в порах, но и на поверхности полимерной матрицы.

ВЫВОДЫ. Изучены условия направленного электрохимического синтеза нанокompозитного электрода. Установлен механизм и кинетические характеристики полимерной матрицы диспергирующей частицы палладия. Предложена модель распределения наночастиц палладия в полимерной матрице, позволяющая создавать каталитически активный электрод с заранее заданными характеристиками, который можно использовать в сенсоре амперометрического типа для детектирования водорода в газовых средах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стадії направленої синтезу електропровідного полімеру поліаніліну при сумісному осадженні нанорозмірних часток паладію. Для адекватного опису роботи ПАН—Pd-системи в якості індикаторного електрода водневого сенсора та прогнозування його робочих характеристик було розраховано питомий вміст частинок паладію в пористій матриці, причому його дисперсність визначається параметрами матриці, яка формується. Запропоновано модель розподілу наночастинок паладію в полімерній матриці, яка дозволяє створювати системи з керованими заздалегідь заданими характеристиками.

SUMMARY. The steps of the directed synthesis of conducting polymers of polyaniline with co-precipitation of palladium nanoparticles were investigated. For an adequate description of the PAN—Pd-system as the indicator electrode of the hydrogen sensor and prediction of its performance the specific content of palladium particles in a porous matrix has been calculated. The palladium dispersion was determined by the characteristics of the formed matrix. We proposed the model of the distribution of palladium nanoparticles in polymeric matrix, which permits us to design the systems with mediated specified characteristics.

1. Золотова Т.К., Шлепаков А.В., Вольфкович Ю.М. // Электрохимия. -1993. -29, № 5, -С. 630—635.

2. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Афоніна І.О. та ін. // Вісн. НТУ ХПІ. -2009. -№ 21. -С. 68—72.
3. Вольфович Ю.М., Бобе С.Л., Шлепаков А.В., Багоцький В.С. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 5. -С. 647—654.
4. Rudzinski W.E., Lozano L., Walke M. // J. Electrochem. Soc. -1990. -**137**. -Р. 3132.
5. Летучий Я.А. // Электрохимия полимеров. -М.: Наука, 1990.
6. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко А.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1999. -**72**, вып. 5. -С. 842—848.
7. Байрачний Б.І., Ляшок Л.В., Васильченко А.В. // Электрохимия. -1994. -**30**, вып. 5. -С. 694.

Национальный технический университет ХПИ, Харьков
Харьковский университет им. В.Н. Каразина

Поступила 26.04.2010

УДК 543.053

О.В. Болотін, Ю.В. Толстенко, В.В. Нечипорук, В.І. Ткач

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ОРГАНІЧНИХ КАТІОНІВ ТЕТРАЦИКЛІНОВОГО РЯДУ ТА ГЕТЕРОПОЛІАНІОНІВ СТРУКТУРИ КЕГГІНА З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕМАТИЧНИХ МЕТОДІВ НЕЛІНІЙНОЇ ДИНАМІКИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Вивчено взаємодію органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду з гетерополіаніонами структури Кеггіна. Для дослідження складу асоціатів, які утворюються, співвідношення реагуючих компонентів, а також для встановлення значень йонних добутоків асоціатів використано метод амперометричного титрування з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніона структури Кеггіна. Запропоновано математичну модель електроаналітичних реакцій, що базується на двох змінних — поверхневій концентрації Γ_X адсорбованої речовини X ($X = (\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) та об'ємній концентрації C_0 даної речовини біля поверхні електрода. Методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показано, що при певних умовах виникають множинні стаціонарні стани та періодичні розв'язки, з чим пов'язана невідтворюваність експериментальних результатів.

ВСТУП. Антибіотики використовують не тільки для лікування і профілактики багатьох інфекційних і незаразних хвороб, але і для стимулювання росту і відгодівлі тварин, підвищення їх продуктивності [1—6].

Найбільш поширеними методами ідентифікації і кількісного визначення антибіотиків є хроматографічні методи. Високочутливі мікрометоди рідинної хроматографії дозволяють використовувати для аналізу мінімальні кількості проб [7]. Для виявлення на хроматограмах тетрациклінових антибіотиків застосовують біологічні, а також хімічні та фізичні методи, частіше — люмінесцентні. Використання реєструючого приладу, який записує інтенсивність флуоресценції, дає можливість кількісного визначення усіх компонентів суміші [8, 9]. Фармакопейні методики кількісного визначення антибіотиків тетрациклінового ряду базуються на встановленні їх біологічної активності методом дифузії в агар з тест-мікробом *Ba-*

cillus subtilis з точністю $\pm 5\%$ при $P = 0.95\%$ [10]. Основним недоліком перелічених методів є складність, висока вартість обладнання і реагентів, а також довготривалість аналізу. Тому актуальною є розробка простих, експресних, недорогих та чутливих методів аналізу вмісту тетрациклінових антибіотиків у промисловій продукції. Для вирішення цієї проблеми перспективними є електрохімічні методи аналізу (йонометрія та амперометрія), які поєднують такі аналітичні параметри, як чутливість і селективність з експресністю, доступністю та невисокою вартістю обладнання. Перспективним є використання як аналітичних реагентів гетерополіаніонів (ГПА) структури Кеггіна завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям останніх. Дослідження взаємодії ГПА з органічними катіонами (ОК) тетрациклінових антибіотиків дає змогу застосовувати дану реакцію як аналітичну з електрохімічною індикацією точки еквівалентності (амперометричне титрування); а

© О.В. Болотін, Ю.В. Толстенко, В.В. Нечипорук, В.І. Ткач, 2010

малорозчинні продукти цієї реакції з асоціативним характером зв'язку між ГПА і ОК — як електродноактивні речовини (ЕАР) при розробці йоноселективних електродів (ЙСЕ), оборотних до ОК тетрациклінових антибіотиків [11, 12].

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. За хімічною структурою тетрацикліни належать до ряду частково гідрированих похідних нафтацена, що містить декілька функціональних груп. Диметиламіногрупа має основні властивості, тому тетрацикліни утворюють солі з органічними і неорганічними кислотами, також ефективною є аналітична реакція органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду (окситетрациклін, ізоокситетрациклін, метациклін, тетрациклін) з ГПА структури Кеггіна, яка приводить до утворення стійких малорозчинних у воді йонних асоціатів із загальною формулою $(OK)_3ГПА$.

У зв'язку з цим виникає проблема вибору аналітичного реагенту, який може бути використаний у реакції з органічними катіонами тетрациклінових антибіотиків з метою чіткої фіксації точки еквівалентності в процесі амперометричного аналізу. Крім того, важливо вибрати реагент, який би як протийон утворював з органічними катіонами стійкі малорозчинні асоціати, що задовольняли б усім вимогам до електродноактивних речовин (ЕАР) у складі пластифікованих мембран йоноселективних електродів (ЙСЕ), оборотних до органічних катіонів тетрациклінових антибіотиків [13—17], оскільки важливим фактором, який визначає стабільну роботу ЙСЕ, є природа ЕАР, його стійкість і розчинність у воді та мембранних розчинниках-пластифікаторах, що у свою чергу визначає величину мембранного потенціалу ЙСЕ — аналітичного сигналу в йонометрії.

Використання ЙСЕ при визначенні фізіологічно активних амінів присвячена велика кількість наукових робіт [11—18]. Їх аналіз указує на те, що в ЕАР розроблених ЙСЕ, оборотних до катіонних органічних речовин, в якості протийона катіонообміннику застосовуються різні органічні речовини, серед яких можна виділити наступні:

– тетрафенілборат натрію $(C_6H_5)_4BNa$. Безбарвна речовина, добре розчинна у воді, у кислому середовищі при рН 1.0—4.0 розкладається. Утворює з органічними катіонами малорозчинні асоціати складу 1:1;

– тринітрофенол (пікринова кислота) $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Речовина погано розчинна у воді, ут-

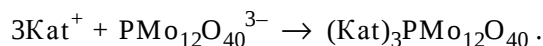
ворює асоціати з органічними катіонами складу 1:1 при дуже великому надлишку пікринової кислоти; йонні асоціати нестійкі, у залежності від надлишку пікринової кислоти може змінюватися склад асоціату;

– дифенілоксіцтова кислота $(C_6H_5)_2OH-C-COOH$. Йонні асоціати складу 1:1 утворюються в органічному середовищі. З багатьма азотвміщуючими органічними речовинами, які мають слабку основність, асоціати не утворює;

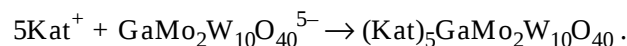
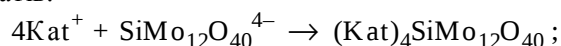
– трис-*n*-(октилоксибензол сульфокислота) (ТО БС). $(C_8H_{17}O)_3C_6H_2CO_3H$ утворює йонні асоціати з органічними катіонами складу 1:1 у нітробензолі.

Нами використані унікальні властивості ГПА структури Кеггіна [11, 12, 19—21], а саме мала розчинність сполук ГПА з органічними катіонами у воді і добра розчинність в органічних розчинниках-пластифікаторах, а також йонообмінні властивості солей ГПА. Це дозволяє застосовувати ГПА в якості протийонів визначуваних азотвміщуючих органічних речовин у ЕАР ЙСЕ.

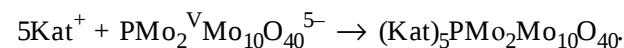
Синтез асоціатів органічних катіонів із ГПА проводиться у водному розчині, вихідні компоненти беруть у стехіометричному співвідношенні, попередньо встановленому методом амперометричного титрування. Оскільки найбільш часто в якості протийона використовують ГПА 12-молібденофосфатної ГПК $PMo_{12}O_{40}^{3-}$, то реакція протікає з утворенням малорозчинної сполуки:



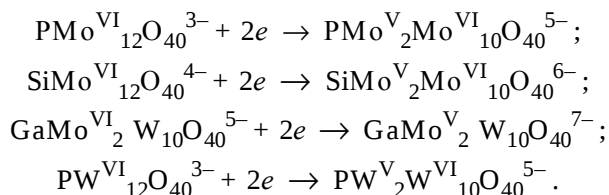
Використовуючи ГПА з іншими центральними атомами Si, Ga, можна змінювати склад асоціатів:



Також можна змінити склад асоціату за рахунок часткового відновлення ГПА:



Вольт-амперометричне вивчення електрохімічної поведінки органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду показало, що при катодній поляризації в інтервалі від +0.5 до -0.5 В вони не є електроактивними, в той час як гетерополіаніони структури Кеггіна на фоні 0.1 М розчину натрію сульфату дають чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену при $E = +0.10 — +0.40$ В та двох атомів вольфраму при $E = -0.10 — 0$ В [10, 11]:



Виходячи з того, що між речовиною, яка визначається, і титрантом проходить реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант є електроактивною речовиною, можливе амперометричне титрування антибіотиків тетрациклінового ряду водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності за силою дифузійного струму електродовідновлення гетерополіаніона.

Таким чином, аналітична реакція осадження між ГПА структури Кеггіна з азотистими органічними основами і наявність ефективного аналітичного сигналу — граничного дифузійного струму при електрохімічному відновленні ГПА, дозволяють розробити методики амперометричного титрування та прямого потенціометричного аналізу (йонметрія) з використанням ЙСЕ, чутливого до ОК антибіотиків тетрациклінового ряду для кількісного визначення азотвміщуючих органічних речовин за допомогою аналітичного реагенту — ГПА структури Кеггіна.

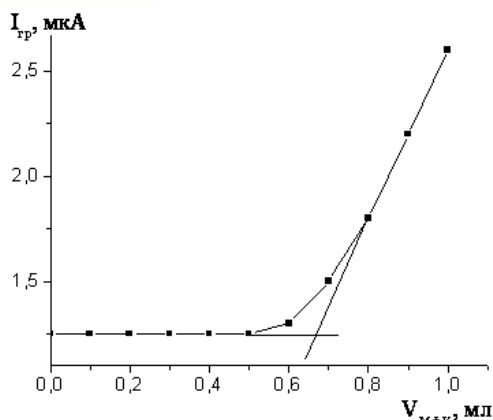
Проведені попередні дослідження реакції взаємодії органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду — окситетрацикліну (ОТС), ізоокситетрацикліну (ІОТС), метацикліну (МТС), тетрацикліну (ТТС) з ГПА структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$ [13—17] методами УФ-, ІЧ-спектроскопії дозволили зробити висновок, що оптимальним аналітичним реагентом на досліджувані органічні катіони є 12-молібдофосфатна гетерополікислота (МФК), яка утворює з органічними катіонами стійкі малорозчинні у воді йонні асоціати із загальною формулою $(\text{OK})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, що дозволяє використовувати реакцію як аналітичну з електрохімічною індикацією точки еквівалентності в амперометричному титруванні.

Амперометричне титрування ґрунтується на реакціях взаємодії між органічними катіонами визначуваних речовин і ГПА з утворенням малорозчинних сполук з асоціативним характером зв'язку та фіксації точки еквівалентності за струмом електродовідновлення двох атомів молібдену або вольфраму. При виконанні титрування на систему накладають напругу, вибрану на основі

вивчених вольт-амперних кривих. Останнім часом в амперометричному титруванні найчастіше використовується графітовий індикаторний електрод. Рекомендується застосовувати не чистий графіт, а просочений воском, клеєм, епоксидною смолою та ін. [11]. На просоченому електроді спостерігається значно менший залишковий струм, поліпшується відтворюваність результатів і при цьому дифузійний струм майже не зменшується. Просочення графітового електрода також значно розширює межу його поляризації в катодній області потенціалу. Графітовий електрод особливо перспективний, оскільки його поверхня може бути легко відновлена шляхом зачищення наждаковим папером, а деякі процеси, зокрема, відновлення розчиненого в електроліті кисню, відбуваються на графітовому електроді при значно більш негативних потенціалах, ніж на платині [11]. Оскільки амперометричне титрування сполучає в собі електрохімічні явища, що відбуваються на електроді, і чисто хімічні, що протікають в об'ємі титрованого розчину, воно є особливо цінним методом дослідження, який дозволяє вивчати склад осадів, що утворюються, їх розчинність, кінетику формування комплексів [11, 12].

Як індикаторні використовували графітовий електрод, що обертається, і платиновий мікроелектрод. Такий вибір електродів зумовлений тим, що у випадку титрування катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна з великим зарядом ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$) на графітовому електроді дуже швидко сорбується осад та знижується чутливість електрода. Тому для титрування катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна з центральними атомами кремнію та галію застосовували платиновий електрод, а титрування ОК антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ проводили з графітовим електродом, що обертається.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Амперометричне титрування ОК антибіотиків тетрациклінового ряду ГПА структури Кеггіна проводили за наступною методикою. 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М водного розчину ОТС вносили в електрохімічну комірку, доводили рН розчину до 6.0—7.0 ацетатним буферним розчином. У систему вводили два електроди: індикаторний — торцевий графітовий електрод, електрод порівняння — насичений каломельний напівелемент; задавали напругу +0.1, +0.15 В та через 2 хв фіксували величину “нульового”



Крива амперометричного титрування окситетрацикліну гідрохлориду розчином МФК. $C_{\text{МФК}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{отс}} = 10$ мл; $C_{\text{отс}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; рН 6.0.

струму. Титрували $1 \cdot 10^{-2}$ М водним розчином 12-молібдофосфатної кислоти порціями по 0,1 мл. Величину сили дифузійного струму фіксували через 30 с після додавання титранта. Амперометричне титрування закінчували після різкого збільшення дифузійного струму; об'єм титранта в точці еквівалентності визначали графічно на кривій титрування (рисунок).

Було встановлено, що співвідношення $[\text{ОТС}^+] : [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}]$ складає 3:1 ($n=5$, $P=0.95$). Це означає, що окситетрациклін у слабкокислому та нейтральному середовищі утворює з ГПА асоціат складу $(\text{ОТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Подібні дослідження співвідношення ОК:ГПА були також проведені для інших представників антибіотиків тетрациклінового ряду з ГПА структури Кеггіна: $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, $\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}^{5-}$. Важливою константою йонних асоціатів, яка характеризує їх розчинність і поведінку в розчині, є йонний добуток (ЙД). За результатами амперометричного титрування були розраховані умовні йонні добутки отриманих сполук. Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів та йонних добутків асоціатів органічних катіонів з ГПА методом амперометричного титрування наведені в таблиці, з якої видно, що значення ЙД асоціатів залежать від співвідношення ОК:ГПА, що

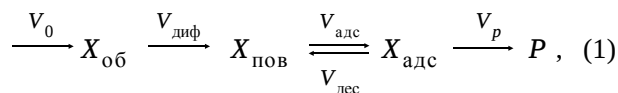
в свою чергу визначається зарядом ГПА та природою центрального атома-комплексоутворювача. Значення ЙД отриманих малорозчинних асоціатів досить низькі, тому вони задовольняють одній з основних вимог до ЕАР (мала розчинність у воді). Низька розчинність ЕАР, які входять до складу мембрани в ЙСЕ, визначає їх достатньо високу чутливість і селективність, а також збільшення часу "життя" мембрани ЙСЕ, бо ця речовина через свою низьку розчинність у воді важче вимивається із фази мембрани. Низька розчинність асоціатів, електростатичний характер зв'язку макройонів, сталі співвідношення компонентів дозволяють зробити висновок про можливість їх використання як електродноактивних речовин для розробки йоноселективних електродів, призначених для визначення органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ЕЛЕКТРОАНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ. Перейдемо до дослідження кінетики розглянутих електроаналітичних реакцій. Для математичного аналізу процесів у даній системі зупинимось на простій моделі хімічних та електрохімічних реакцій, що протікають при кількісному визначенні антибіотиків тетрациклі-

Результати визначення співвідношення реагуючих компонентів та значень йонних добутків асоціатів методом амперометричного титрування ($n=5$, $P=0.95$)

Йонний асоціат	Співвідношення ОК:ГПА	Йонний добуток
$(\text{ОТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(8.53 \pm 0.21) \cdot 10^{-24}$
$(\text{ОТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.04 \pm 0.01)$	$(3.34 \pm 0.13) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ОТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.02 \pm 0.03) : (1.00 \pm 0.01)$	$(2.85 \pm 0.11) \cdot 10^{-30}$
$(\text{ОТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.02 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(4.82 \pm 0.15) \cdot 10^{-33}$
$(\text{ІОТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.01 \pm 0.01) : (1.03 \pm 0.02)$	$(1.45 \pm 0.17) \cdot 10^{-24}$
$(\text{ІОТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.02 \pm 0.02) : (1.04 \pm 0.03)$	$(6.65 \pm 0.51) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ІОТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.02 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(3.45 \pm 0.19) \cdot 10^{-31}$
$(\text{ІОТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.01 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.02)$	$(4.35 \pm 0.61) \cdot 10^{-34}$
$(\text{ТТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.02 \pm 0.01) : (1.02 \pm 0.01)$	$(5.35 \pm 0.56) \cdot 10^{-25}$
$(\text{ТТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.02 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.01)$	$(7.85 \pm 0.71) \cdot 10^{-26}$
$(\text{ТТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.02 \pm 0.01) : (1.01 \pm 0.02)$	$(9.15 \pm 0.16) \cdot 10^{-31}$
$(\text{ТТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.03 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.03)$	$(5.75 \pm 0.41) \cdot 10^{-34}$
$(\text{МТС})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.03 \pm 0.02) : (1.04 \pm 0.01)$	$(8.35 \pm 0.18) \cdot 10^{-25}$
$(\text{МТС})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$(3.01 \pm 0.02) : (1.02 \pm 0.01)$	$(7.24 \pm 0.61) \cdot 10^{-26}$
$(\text{МТС})_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	$(4.04 \pm 0.03) : (1.02 \pm 0.01)$	$(4.85 \pm 0.15) \cdot 10^{-31}$
$(\text{МТС})_5\text{GaMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$	$(5.05 \pm 0.02) : (1.00 \pm 0.03)$	$(1.83 \pm 0.31) \cdot 10^{-34}$

нового ряду амперометричним методом. Така модель може бути представлена наступною кінетичною схемою:



де $X_{пов}$ — частинки малорозчинної речовини $(\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, яка надходить до поверхні мікроелектрода за рахунок процесу дифузії ($V_{диф}$) та зворотньо адсорбується на поверхні електрода, утворюючи $X_{адс}$. Зменшення $X_{пов}$ компенсується джерелом зі швидкістю V_0 при додаванні до досліджуваного розчину наступної порції титранта. Речовина $X_{адс}$ зі швидкістю V_p внаслідок поверхневих електрохімічних перетворень утворює кінцевий продукт P — щільний дрібнокристалічний адсорбований шар малорозчинної речовини $(\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Часова еволюція такої системи може бути описана за допомогою двох змінних — поверхневої концентрації Γ_X адсорбованої речовини X та об'ємної концентрації C_0 даної речовини біля поверхні мікроелектрода.

Вважаючи, що адсорбція на мікроелектроді здійснюється згідно з механізмом кінетики Ленгмюра, приймаючи до уваги основний постулат кінетики гетерогенних хімічних реакцій, кінетичне рівняння зміни в часі поверхневої концентрації речовини X запишеться у вигляді:

$$\frac{d\Gamma_X}{dt} = k_{адс}C_0\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{макс}}\right) - k_{дес}\Gamma_X - k_p\Gamma_X, \quad (2)$$

де $\Gamma_{макс}$ — максимальна поверхнева концентрація адсорбованої речовини; t — час; ступінь вільної поверхні мікроелектрода — $\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{макс}}\right)$.

При допущенні, що товщина дифузійного шару постійна та рівна δ_0 , а розподіл концентрації речовини X у даному шарі є лінійним, враховуючи напрямки потоків речовини X за рахунок процесів дифузії, адсорбції та десорбції (міграційним потоком нехтуємо), можна показати [22], що:

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{2}{\delta_0} \left[\frac{D}{\delta_0} (C_{об} - C_0) - k_{адс}C_0\left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_{макс}}\right) - k_{дес}\Gamma_X \right], \quad (3)$$

де C_0 — концентрація речовини X біля поверхні мікроелектрода; $C_{об}$ — концентрація на віддалі δ_0 від електрода.

Після вводу безрозмірних змінних $U = C_0/C_{об}$, $\Theta = \Gamma_X/\Gamma_{макс}$, $\tau = 2Dt/\delta_0^2$ рівняння (2), (3) нелінійної електрохімічної кінетики запишуться у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{d\Theta}{d\tau} = \beta^{-1} [k_{адс}f(\Theta)U(1-\Theta) - k_{дес}g(\Theta)\Theta - k_p\Theta] \equiv F_1; \\ \frac{dU}{d\tau} = 1 - U + k_{дес}g(\Theta)\Theta - k_{адс}f(\Theta)U(1-\Theta) \equiv F_2. \end{cases} \quad (4)$$

При цьому $0 \leq U \leq 1$, а константи адсорбції та десорбції в загальному випадку є нелінійними функціями Θ .

Динамічна поведінка системи внаслідок електрохімічного процесу визначається співвідношенням значень швидкостей дифузії, адсорбції та поверхневої електрохімічної реакції.

Якщо $V_{диф} > V_{адс} > V_p$, можна прийняти за основу Ленгмюрівські умови адсорбції, при яких

$$f(\Theta) = \begin{cases} 1 \\ (1-\Theta)^m \end{cases} \quad \text{і} \quad g(\Theta) = 1. \quad (5)$$

Дослідження системи диференціальних рівнянь (4) методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що у випадку (5) в системі (1) завжди встановлюється стаціонарний стан. Тому лінійна залежність аналітичний сигнал (граничний дифузійний струм) — концентрація титранта не порушується і будуть отримуватись відтворювані результати по амперометричному титруванню (рисунок).

Якщо ж $V_{диф} < V_{адс} < V_p$, то при наявності поверхневих електрохімічних перетворень $X_{адс}$ можливе значне відхилення від умов адсорбції Ленгмюра. Детальне дослідження стійкості стаціонарних станів методами лінійної теорії стійкості та біфуркаційного аналізу показує, що у випадку

$$f(\Theta) = \exp(\alpha_1\Theta) \quad \text{та} \quad g(\Theta) = \exp(-\alpha_2\Theta),$$

де $\alpha_1, \alpha_2 > 0$ для притягуючої адсорбат—адсорбат-взаємодії та $\alpha_1, \alpha_2 < 0$ для відштовхуючої, при умові

$$k_p < \frac{\beta [k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S) + 1]}{k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S)} \quad (6)$$

і певному значенні α_2 виникають періодичні розв'язки системи нелінійних диференціальних рівнянь (4), а при

$$k_p > \frac{\beta [k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S) + 1]}{k_a(1-\Theta_S)\exp(\alpha_1\Theta_S)} \quad (7)$$

— так звані множинні стаціонарні стани. Лінійна залежність між граничним дифузійним струмом та

концентрацією порушується, що приводить до невідтворюваності експериментальних результатів.

ВИСНОВКИ. Теоретичні дослідження методом математичного моделювання електрохімічних процесів, що здійснювалися згідно з моделлю (1), дають можливість з'ясувати вплив на стійкість стаціонарних станів та відтворюваність аналітичного сигналу даної електрохімічної системи, характеру та кінетики процесів, що протікають на поверхні мікроелектрода при амперометричному титруванні органічних катіонів антибіотиків тетрациклінового ряду аналітичним реагентом-осаджувачем — ГПА структури Кеггіна.

РЕЗЮМЕ. Изучено взаимодействие органических катионов антибиотиков тетрациклинового ряда с гетерополианионами структуры Кеггина. Для исследования состава образующихся ассоциатов, соотношения реагирующих компонентов, а также для установления значений ионных произведений ассоциатов был использован метод амперометрического титрования с индикацией точки эквивалентности по силе диффузионного тока электровосстановления гетерополианиона структуры Кеггина. Предложена математическая модель электроаналитических реакций, которая базируется на двух переменных — поверхностной концентрации Γ_X адсорбированного вещества X ($X = (\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) и объемной концентрации C_0 данного вещества у поверхности электрода. Методами линейной теории устойчивости и бифуркационного анализа показано, что при определенных условиях возникают множественные стационарные состояния и периодические решения.

SUMMARY. Interaction between organic cations of tetracycline antibiotics and heteropolyanions of Keggin's structure was investigated. For research of composition of associates which are formed, parities of reacting components, and also for an establishment of values of ionic products of associates have been used a method of amperometric titrations with indication of equivalence point on force of a diffusive current of electroreduction of Keggin's structure heteropolyanion. The mathematical model of electroanalytical responses is offered, which is based on two variable — superficial concentration Γ_X of adsorbed substance X ($X = (\text{Kat})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) and volumetric concentration C_0 of this substance near to the electrode surface. It was shown by methods of the linear theory of stability and the bifurcation analysis that multiple stationary conditions and periodic solutions arise under certain conditions.

Український державний хіміко-технологічний університет,
Дніпропетровськ
Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

1. *Лекарственные препараты.* -Днепропетровск: НПП Морион Лтд, 1997.
2. Білоусов Ю.Б., Гуревич К.Г. // Фармацевт. журн. -2002. -№ 6. -С. 42—45.
3. Чекман І.С. // Сучасні інфекції. -2001. -№ 2. -С. 76—89.
4. Рубенчик Б.Л., Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б. Профилактика загрязнения пищевых продуктов канцерогенными веществами. -Киев: Здоров'я, 1983.
5. Габович Р.Д., Припутин Л.С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. -Киев: Здоров'я, 1987.
6. *Фармацевтическая химия.* -М.: ГЭОТАР-Медиа, 2005.
7. Шарилунова М.В. Хроматография в фармации и клинической биохимии. -М.: Мир, 1986.
8. Шату В.Д., Сахарова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Применение в лекарственных препаратах. -Рига: Зинатне, 1998.
9. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. -М. Высш. шк., 1992.
10. *Государственная фармакопея СССР.* -М.: Медицина, 1968.
11. Ткач В.І. Гетерополианіони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. -Дніпропетровськ: Вид-во Дніпропетров. держ. ун-ту, 1995.
12. Семеновская Е.И. // Журн. аналит. химии. -1986. -41, № 11. -С. 1925—1933.
13. Товстенко Ю.В., Головей О.П., Ткач В.І. // Вісн. ХНУ. Сер. Хімія. -2005. -Вип. 12(35), № 648. -С. 349—352.
14. Деркач Т.М., Товстенко Ю.В., Ткач В.І. Попадинець В.І. // Вісн. ДНУ. Сер. Хімія. -2007. № 10/2. -С. 12—17.
15. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. // Вісн. ЧНУ. -2008. -№ 4. -С. 17—21.
16. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. // Методи і об'єкти хімічного аналізу. -2008. -3, № 2. -С. 1—11.
17. Товстенко Ю.В., Деркач Т.М., Ткач В.І. // Тез. доп. міжнарод. конф. "Львівські хімічні читання-2007". -Львів, 2007. -С. 18.
18. Попков В.А. // Фармація. -1985. -№ 4. -С. 72—79.
19. Казанский Л.П., Торченко Е.А., Спицын В.И. // Успехи химии. -1974. -43, № 7. -С. 1137—1159.
20. Keggin J.F. // Nature. -1933. -132. -P. 351.
21. Cotton F.A., Wing R.M. // Inorg. Chem. -1965. -4, № 6. -P. 867—873.
22. Нечипорук В.В., Ткачук М.М., Берладин И.В. // Электрохимия. -2006. -42, № 1. -С. 52—60.

Надійшла 12.02.2010

УДК 546.91.543.42

А.І. Самчук, О.М. Пономаренко, О.Г. Антоненко

АНАЛІТИЧНІ СХЕМИ МІКРОХВИЛЬОВОГО РОЗКЛАДУ ГІРСЬКИХ ПОРІД І МІНЕРАЛІВ ТА ВИЗНАЧЕННЯ В НИХ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ З ІНДУКЦІЙНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ

Представлено аналітичні схеми розкладання гірських порід та мінералів з використанням мікрохвильової системи ETNOS-1, що дозволяють значно зменшити тривалість та працемісткість пробопідготовки. Наведено результати визначення мікроелементів з використанням мас-спектрометрії з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) без попереднього концентрування.

ВСТУП. На сьогоднішній день мас-спектрометрія з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) є новим методом в аналітичній хімії і займає провідне положення в ряду найефективніших методів аналітичної хімії. З перших днів існування ICP-MS недоліком цього методу була велика кількість спектроскопічних і неспектроскопічних інтерференцій, які лімітували його аналітичні переваги. Однак з 1988 року з появою приладів ICP-MS другого покоління з високою роздільною здатністю та з подвійною фокусуванням, що комбінують магнетичні та електростатичні аналізатори, виникла можливість подолання обмежень цього методу.

Широта областей використання ICP-MS пояснюється її винятковими аналітичними характеристиками: надзвичайно висока чутливість визначення (до 0.0001 ppb), висока відтворюваність (S_r – 0.001–0.03), велика кількість елементів, які можна одночасно визначати (до 70), висока експресивність — повний багатеlementний аналіз може бути виконаний всього за 60 с при використанні розчину проби тільки 0.5 мл. За оцінками автора роботи [1] плазменна спектроскопія вже пройшла революційну стадію розвитку, увійшла в еволюційний період і в найближчі роки не очікується виникнення нового методу, який би за своїми аналітичними характеристиками переважав цей метод.

Підготовка проби до аналізу є важливою та невід'ємною частиною і одночасно найбільш тривалою за трудомісткістю та економічно затратною стадією аналітичних методів. Формування аналітичного сигналу, його достовірність найбільшою мірою пов'язано зі стадією пробопідготовки [1–3].

У літературі описано багато різних науково обґрунтованих методів розкладу мінералів та гір-

ських порід. Більшість із них заснована на розкладі в кислотах або на сплавленні [3].

Нині помітно зростає інтерес аналітиків до розробки нових ефективних способів пробопідготовки геологічних об'єктів із використанням мікрохвильових (МХ) систем. Такий інтерес до МХ-випромінювання для пробопідготовки обумовлений прискоренням фізико-хімічних процесів під час розкладу проб у кислотах та досягненням повноти розкладу [4, 5].

Особливо перспективним є гармонійне поєднання розкладу гірських порід у мікрохвильових печах і визначення мікроелементів методом ICP-MS. Використання мікрохвильового випромінювання дозволяє досягти істотного зменшення часу перевodu проби гірської породи або мінералу в розчин. Скорочення часу розчинення гірських порід у мікрохвильових печах обумовлене створенням в автоклаві високої температури і тиску (тиск до 8 МПа і температура до 250 °C) та впливом МХ-випромінювання на розчин і твердий зразок [1–3].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Метою цього дослідження було створення аналітичних схем аналізу гірських порід, що побудоване за блочно-модульним типом. Ці схеми включають пробопідготовку як із мікрохвильовим розкладом, так і з класичним розкладом, одержання аналітичних форм та подальше ICP-MS-визначення рідкісних і благородних елементів.

Об'єкти та методи дослідження. У роботі використовували: лужні плавні Na_2O_2 , LiBO_2 (ч.д.а.), концентровані HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 (ос.ч.), які додатково очищали за допомогою системи Sub-boiling. Воду із опором 18.2 мОм/см одержували за допомогою системи DIRECT-03 фірми MILLI-

PORE. Для побудови градувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів Fluka (фірми SIGMA-OLDRICH, Швейцарія), а також стандартні зразки Одеського фізико-технічного інституту ім. А.В. Богатського.

Розчинення проб проводили в мікрохвильовій печі ETNOS фірми MILESTONE (Італія). Робоча частота мікрохвильового випромінювання — 2450 МГц, максимальна потужність — 1600 Вт. Значення температури, часу розкладу природних об'єктів та контроль за параметрами при проходженні реакції в автоклавах задається та здійснюється сенсором із керамічним і тефлоновим покриттям та управляється терміналом із кольоровим монітором (VGA 640-480).

Перебіг реакції в автоклавах здійснюється автоматично відповідно до заданої програми і відображається графічно на екрані комп'ютера.

Вміст рідкісних та благородних елементів визначали мас-спектрометром з індукційно зв'язаною плазмою (ICP-MS) аналізатора Element-2 (Німеччина). В якості внутрішнього стандарту використовували індій (^{115}In), в якості зовнішнього — стандарти СГД-1А, СГД-2, СЗХ-3 (Інститут геохімії ім. А.П. Виноградова СВ РАН) (табл. 1) [6].

Аналітичні схеми, результати та їх обговорення. Найчастіше при аналізі твердих проб гірських порід спостерігаються сильні перешкоди. В сучасній ICP-MS проби вводять у плазму, як правило, у вигляді розчинів. Тому зараз актуальною за-

Т а б л и ц я 1

Аналітичні схеми розкладу гірських порід та мінералів для ICP-MS -аналізу

Об'єкт аналізу	Реагент	Умови розкладу
Альбітизований граніт (Cr-1A)	$4\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} + 2\text{HF}$	МХП* — 220 °C; 25 хв
Амфібол, олівін, сфен, епідот	$\text{LiBO}_2 : n = 5:1$	Сплавлення при 900 °C; 30 хв
	„	„
	Стійкі силікатні мінерали	
Гранат	$4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 240 °C; 30 хв
Топаз, берил	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{LiF}$	Сплавлення при 800 °C
	KHF_2	Сплавлення при 600 °C
Циркон	$\text{KHF}_2 : n = 10:1; \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{LiF}$	Сплавлення при 1000 °C; 45 хв
	$\text{LiBO}_2 : n = 5:1$	
Турмалін	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	МХП — 240 °C; 25 хв
Сланці, руди і шлами флотації та гравітації	$\text{Na}_2\text{O}_2 : n = 5:1$	Сплавлення при 600 °C; 30 хв
	$3\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 230 °C; 30 хв
	Карбонатні породи, мінерали	
Доломіт, сидерит, паризит	$6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 220 °C; 20 хв
Платинові концентрати, "хвости" флотації та гравітації	$6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 240 °C; 30 хв
	Na_2O_2	Сплавлення при 600 °C; 30 хв
Сульфідні руди	$6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 + 2\text{HF}$	МХП — 220 °C; 20 хв
Пірит, халькопірит, галеніт, сфалерит	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	МХП — 220 °C; 20 хв
	Оксиди, фосфати	
Колумбіт	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	МХП — 240 °C; 25 хв
Ільменіт	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{NaF}$	Сплавлення при 900 °C; 5 хв
Магнетит, хромові руди, хромшпінель	$3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_3\text{PO}_4$	МХП — 240 °C; 30 хв
Рутил, корунд, колумбіт	$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaF}, \text{LiBO}_2$	Сплавлення при 800 °C
Шееліт, вольфраміт, каситерит	HCl	МХП — 210 °C; 20 хв
	$\text{LiBO}_2 : n = 6:1$	Сплавлення при 1000 °C; 30 хв
Апатит	$4\text{HNO}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{HF}$	МХП — 200 °C; 15 хв
Монацит	$4\text{HNO}_3 + 2\text{HCl} + 2\text{HF}; \text{H}_2\text{SO}_4$	МХП — 210 °C; 20 хв

* МХП — мікрохвильова піч ETNOS.

лишається проблема розкладу мінеральної речовини з метою одержання розчинів необхідних для аналізу.

З літературних даних витікає, що при розкладі геологічних матеріалів не завжди враховуються особливості ICP-MS аналізу. Раціональний хід аналізу повинен передбачати відповідність розчинників і реагентів умовам як для розкладу, так і для подальшого вимірювання аналітичного сигналу. У зв'язку з цим виникає потреба в розгляді особливостей і можливостей використання різних способів розкладу гірських порід і мінералів і переведення їх у розчин для подальшого аналізу. При розкладі гірських порід елементи, що визначаються, необхідно перевести в такі сполуки, які досить легко транспортуються в плазму. Окрім того, при застосуванні ICP-MS концентрація речовини в розчині не повинна перевищувати 10 мг/мл. Це обумовлено тим, що склад і концентрація розчину значно впливають на процеси переносу і розподілу атомів у плазмі. Від складу розчину залежить величина аналітичного сигналу на всіх стадіях його формування. Кількість і склад розчиненої речовини впливає на процес синтезу і випаровування часточок аерозолі. Підвищення концентрації, поверхневого натягу, в'язкості розчину приводить до збільшення розміру часточок в аерозолі, зниження ефективності небулайзера і, як наслідок, до виникнення ефекту матричної інтерференції [7].

Раціональні схеми розкладу для подальшого ICP-MS-аналізу повинні забезпечити такі умови: повне вилучення елементів, що визначаються із дослідженої проби; універсальність або застосування до проб різного складу; можливість визначення багатьох компонентів; низький сигнал холостої проби, що особливо важливо при визначенні нанограммового вмісту елементів; мінеральні перешкоди, відокремлення деяких заважаючих компонентів (фтор-йонів); високу чутливість і відтворюваність визначення; використання стандартних зразків гірських порід, мінералів.

Для розкладу геологічного матеріалу найчастіше застосовують фтористо-водневу, соляну, азотну і сірчану кислоти. Процес розкладу ґрунтується на руйнуванні структури мінералів у результаті хімічної взаємодії їх компонентів із введеними реагентами і сольватації, його швидкість залежить від складу речовини, що аналізується, наважки і розміру часточок, а також від температури і концентрації кислоти. Переваги застосування

кислотного розкладу в порівнянні зі сплавленням при ICP-MS та атомно-адсорбційному аналізі геологічних матеріалів полягає в тому, що в розчин не вводяться йони лужних металів.

У зв'язку з пошуком раціональних методик розкладу гірських порід і мінералів проведена порівняльна характеристика аналітичних схем розкладу. При цьому застосовували схеми розкладу геологічних матеріалів як за допомогою суміші кислот, так і комбіновані зі сплавленням. Поряд з цим здійснювали також розклад в МХ-полі при підвищеному тиску і температурі, для чого використовували колекцію стандартних зразків гірських порід, мінералів, руд і ґрунтів з різним складом і властивостями, в яких вміст елементів був атестований.

Як критерії оцінки схем розкладу і розчинення проб геологічних матеріалів використовували коефіцієнт вилучення елементу із твердої проби в розчин. Коефіцієнт визначали зі співвідношення вмісту елементу в розчині до його атестованого вмісту в пробі [7, 8].

Таким чином, повноту переведення елементу в розчин і ефективність аналітичних схем розкладу характеризує збільшення коефіцієнту і наближення його значення до одиниці.

Поведінку мінералів, гірських порід і ґрунтів при розкладі вивчали за наступними аналітичними схемами розкладу.

1. *Розклад хлористо-водневою і азотною кислотами в мікрохвильовій печі.* Наважку 0.2—0.1 г тонко подрібненого матеріалу закладали в тефлоновий автоклав, добавляли 9 мл хлористо-водневої кислоти (густина 1.19 г/см³), залишали при кімнатній температурі на 20 хв, доливали 3 мл азотної кислоти (густиною 1.4 г/см³) і поміщали автоклав у ротор МХ-печі, яку нагрівали за програмою при 220 °С протягом 25 хв. Після охолодження автоклав розкривали, обмивали кришку водою. Розчин випаровували на водяній бані до сухих солей. Залишок розчиняли в 10 мл хлористо-водневої кислоти (1.19 г/см³) і повторювали випаровування до вологих солей, які розчиняли в 10 %-й хлористо-водневій кислоті при нагріванні. Розчин переносили в мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до міткі тією ж кислотою.

2. *Розклад фтористо-водневою і сірчаною кислотами в мікрохвильовій печі.* Наважку 0.1 г тонко подрібненого досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав із фторопласту. Приливали 10 мл фтористо-водневої і 2 мл сірчаної кислоти (1:1). Ротор

переносили в МХ-піч і проводили розклад досліджуваного матеріалу за програмою при 240 °С протягом 30 хв. Потім повторювали обробку кислотами, якщо розклад проби був неповний. Після охолодження автоклаву обмивали стінки струменем води. Для видалення фтору розчин випаровували на піщаній бані до появи густих білих парів сірчаної кислоти. Залишок сухих солей розчиняли при нагріванні в 10 мл хлористо-водневої кислоти (1:1). Розчин випаровували до вологих солей, які розчиняли в 20 мл 10 %-ї хлористо-водневої кислоти. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 100 мл і доводили до мітки 10 %-м розчином тієї ж кислоти.

3. *Розклад фтористо-водневою, хлористо-водневою і азотною кислотами в МХ-печі.* Наважку 0.2—0.1 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав із фторопласту, змочували 10 мл фтористо-водневої кислоти. Коли закінчувалося виділення газу, брали 15 мл свіжоприготовленої суміші (3:1) хлористо-водневої і азотної кислот і продовжували розклад в МХ-печі за програмою при 230 °С на протязі 35 хв. Одержаний розчин випарювали до сухих солей, обмивали край чашки водою, повторювали випарювання на піщаній бані до видалення парів кислот. Залишок солей розчиняли в 5 мл хлористо-водневої кислоти при нагріванні. Розчин випарювали до вологих солей, які розчиняли 10 %-ю хлористо-водневою кислотою. Розчин переводили в мірну колбу об'ємом 25 мл і доводили об'єм до мітки 10 %-ю соляною кислотою.

4. *Розклад геологічного матеріалу в суміші фосфорної та сірчаної кислот в МХ-печі.* В тефлоновий автоклав поміщали 0.1 г тонко подрібненої породи і доливали 3 мл H_2SO_4 і 4 мл H_3PO_4 . Ротор вставляли в МХ-піч, яку нагрівали за програмою при 240 °С на протязі 30 хв. Після охолодження автоклаву розчин випарювали, розбавляли 1 %-м розчином HNO_3 і переводили в мірну колбу місткістю 50 мл.

5. *Розклад геологічного матеріалу в суміші хлористо-водневої, азотної, фтористо-водневої і сірчаної кислот у МХ-печі.* Наважку проби 0.1—0.2 г поміщали в автоклав із фторопласту, приливали 10 мл хлористо-водневої і 2 мл азотної кислот та 2 мл фтористо-водневої і 1 мл сірчаної кислоти. Тефлонова посудина повинна бути при цьому заповнена менш, ніж на половину свого об'єму. Посудину щільно закривали кришкою і поміщали ротор у МХ-піч, яку нагрівали за програмою при

230 °С протягом 30 хв. Після охолодження автоклаву розкривали, обмивали кришку посудини водою і випарювали розчин досуха. Сухий залишок розчиняли в 10 мл хлористо-водневої кислоти (1:1) і переводили розчин у мірну колбу місткістю 50 мл та доливали до мітки водою.

6. *Комбінований метод розкладу на основі розчинення проб в кислотах і подальшого сплавлення нерозчинного залишку з метаборатом літію.* Наважку 0.1—0.2 г досліджуваного матеріалу поміщали в автоклав і розкладали в 10 мл фтористо-водневої і 2 мл азотної кислот (1:1). Розчин випарювали до парів сірчаного ангідриду. Після охолодження стінки чашки обмивали водою і повторювали випарювання досуха; сухий залишок розчиняли при нагріванні в 20 мл хлористо-водневої кислоти (1:1). Нерозчинний осад відфільтровували через щільний фільтр, промивали 5 %-м розчином соляної кислоти, а потім водою. Фільтр з осадом поміщали в платиновий тигель, висушували, озоляли. Залишок сплавливали з 1 г метаборату літію при 1000 °С у платиновому тиглі протягом 15 хв. Плав розчиняли в 10 %-му розчині хлористо-водневої кислоти і приєднували одержаний розчин до основного, який переводили в мірну колбу місткістю 50 мл і доливали до мітки дистильованою водою. Ця аналітична схема використовується для переводу в розчин стійких оксидів, корунду, хроміту, хромшпинелю та залізних і марганцевих руд.

7. *Розклад геологічного матеріалу сплавленням із метаборатом літію та розчиненням у 5 %-й азотній кислоті.* Наважку 0.1 г досліджуваного матеріалу поміщали в платиновий тигель, добавляли 0.5 г безводного метаборату літію і перемішували. Суміш сплавливали впродовж 30 хв, а стійкі силікати — 45 хв у муфельній печі при 1000 °С. Під час сплавлення плав необхідно обережно перемішувати, а після цього охолоджувати до кімнатної температури. Плав розчиняли в 5 %-му розчині азотної кислоти. Плавень поступово на протязі 1 год розчиняли, утворюючи прозорий стійкий розчин. Метаборат літію є активним плавнем, що розкладає всі основні пороодоутворювальні силікатні породи та більшу частину акцесорних мінералів. Ця аналітична схема не придатна для розкладу стійких силікатів та циркону, топазу, турмаліну.

8. *Розклад гірської породи, мінералу сплавленням із пероксидом натрію та наступним розчиненням сплаву в азотній кислоті.* Наважку 0.1—0.5 г тонко подрібненого та розтертого досліджувано-

го матеріалу поміщали в цирконієвий або в керамічний тигель, добавляли 0.5—2 г пероксиду натрію і старанно перемішували. Пробу сплавляли із пероксидом натрію в співвідношенні наважка до плавню 1:5, за температури 750—800 °С на протязі 30 хв. Після охолодження тигель із сплавом переносили в стакан із водою, добавляли азотну кислоту (1:3) приблизно 15—20 мл, ставили на магнітну мішалку і розчиняли плав до повного розчинення. Переводили розчин у мірну колбу на 50 мл. Для вимірювання аналітичного сигналу на приладі ICP-MS Element-2 брали аліквоту 2—5 мл, доводили до 10 мл 3 %-ю азотною кислотою. Запропонована аналітична схема окиснювального сплавлення із Na₂O₂ найбільш придатна для кількісного переходу благородних металів у розчин ($K > 0.9$). Встановлено, що проби з високим вмістом кремнезему необхідно попередньо обробляти фтористо-водневою кислотою, а сульфідні матеріали підлягають обпаленню при 700 °С [7—9].

Вивчення поведінки гірських порід і мінералів при розкладі показує, що в деяких випадках у розчинах, одержаних після обробки досліджуваних проб за описаними схемами, спостерігаються осади. Склад одержаних осадів, після їх відокремлення і висушування, вивчали емісійним спектральним і ААС-методами. Як і можна було чекати, найбільша кількість осадів спостерігається під час використання аналітичних схем 1 і 2. Було виявлено, що при розкладі силікатних гірських порід і мінералів у сумішах хлористо-водневої і азотної кислот не досягається повного вилучення в розчин головних породоутворюючих елементів. Аналітична схема розкладу 1 найбільш ефективна для розчинення поліметалічних руд, сульфідних мінералів, карбонатних порід. При розкладі фтористо-водневою і сірчаною кислотами по схемі 2 спостерігається низький коефіцієнт вилучення в розчин стронцію, кальцію, молибдену, свинцю, барію. Не розкладаються турмалін, циркон, колумбіт, берил, топаз, ставроліт, сподумен.

Одержані результати свідчать, що при використанні схем 1 і 2 найбільш повно розкладаються сульфідні, карбонатні, а також фосфатні рідкісноземельних елементів (табл. 2).

Розклад проб різних геологічних матеріалів по схемах 3 і 4 забезпечує кількісний перехід в розчин більшості досліджуваних елементів — міді, кадмію, свинцю, цинку, нікелю, кобальту, індію, молибдену, ванадію.

Вивчення поведінки при розкладі під тиском

Т а б л и ц я 2

Результати ICP-MS-визначення мікроелементів у гірських породах ($P = 0.95$; $n = 10$)

Об'єкт аналізу	Ізотоп	Атестовано, % ($c \pm \Delta$)* $\cdot 10^{-4}$ [6]	Знайдено c^{**} ICP-MS, ppm
Альбітизований граніт СГ-1А	Ag ₁₀₇	0.1 ± 0.05	0.09
	Cd ₁₁₃	0.1 ± 0.05	0.198
	W ₁₈₄	2.3 ± 0.4	2.19
	U ₂₃₈	63 ± 4.0	
Габро есекситове СГД-1А	La ₁₃₉	80 ± 2	79
	Pr ₁₄₁	15 ± 5	14.8
	Nd ₁₄₂	70 ± 10	69.5
	Sm ₁₅₂	17 ± 0.05	16.8
	Eu ₁₅₃	5 ± 0.1	4.9
	Gd ₁₅₇	10 ± 3	9.9
	Ho ₁₆₅	1.2 ± 0.1	1.1
	Nb ₉₃	8.0 ± 10	8.01
	Ta ₁₈₁	1.1 ± 0.2	1.11
	Re ₁₈₅	2 ± 0.1	2.03
Гірська порода "трап" (СТ 1А)	Be ₉	0.8 ± 0.01	0.79
	Ge ₇₂	1.6 ± 0.04	1.19
	Tl ₁₉₇	2.0 ± 0.1	
	Au ₁₉₇	0.9 ± 0.1	0.82
"Хвости" граві- тації золотовмі- сної руди (СЗХ 3)	Ag ₁₀₇	0.3 ± 0.02	0.33
	Sb	19 ± 2	20.0
	Se ₇₇	1.0 ± 0.05	1.1
Дерново-підзо- листі ґрунти (СДПС-1)	Hg ₂₀₂	0.3	0.35
	Cd ₁₁₄	1.1 ± 0.01	1.01

* Масова доля компонентів у розрахунку на матеріал, висушений за температури 95 °С; абсолютне значення похибки (в %) або похибка визначена при $P = 0.95$ [6];
** відносне стандартне відхилення 0.10—0.25.

в автоклавах при підвищеній температурі показує, що повністю розкладаються по схемі 5 як силікатні породи, поліметалічні руди, так і стійкі мінерали — турмалін, аксиніт, берил, хризоберил, ільменіт, хроміт, танталіт, колумбіт, циркон, ставроліт.

Природні карбонати легко розчиняються в соляній, азотній кислотах з інтенсивним вилученням вуглекислого газу. Однак при цьому залишається нерозчинний залишок мінеральної речовини, яка складається найчастіше із кварцу нерозчинних силікатів і піриту. Дослідження поводження карбонатних мінералів — кальциту, витериту, стронциту, сидериту, доломіту, малахіту, смітсо-

ніту, ставіту — в соляній і азотній кислотах показує, що розклад цих мінералів відбувається досить швидко без нагрівання. Однак складні фторвмісні карбонати рідкісноземельних елементів, наприклад паризит, розкладається в концентрованих соляній або азотній кислотах при нагріванні.

Природні сульфідні мінерали — галеніт, булантерит, колевін, гринкіт, сфалерит розкладаються в концентрованих соляній або азотній кислотах на холоді. В соляній кислоті не розкладаються кіновар, молібденіт, нікелін, гердофіт, арсенопірит.

У концентрованій азотній або сірчаній кислотах розкладаються при нагріванні сульфідні мінерали олова, сурми, миш'яку, молібдену.

Природні оксиди та гідроксиди — гематит, лимоніт, піролюзит, гаусманіт повільно розчиняються під дією соляної і азотної кислот. Гідратовані оксиди соляна і азотна кислоти розчиняються значно легше, ніж безводні. Високою стійкістю до дії соляної, азотної і сірчаної кислот відзначаються каситерит, рутил, кварц, корунд, а також хризоберил, бакеліт, колумбіт. Добре розчиняються в концентрованій азотній кислоті оксидні мінерали молібдену і вольфраму — повеліт, молібдит, шееліт, вольфраміт.

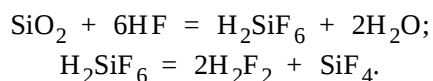
Щодо фосфатів кальцію і рідкісноземельних елементів, то мінерали апатит, монацит, ксенотим розкладаються в соляній кислоті не повністю. Однак фосфати заліза, марганцю, алюмінію, міді легко розчиняються в соляній кислоті (табл. 2). В азотній кислоті добре розчиняються більшість фосфатів, наприклад апатит, ксенотим, монацит.

Силікатні породи та мінерали не розкладаються мінеральними кислотами або розкладаються не повністю. Стійкість силікатних мінералів відносно соляної та інших мінеральних кислот залежить головним чином від співвідношення кількості кремнієвої кислоти і основ. Встановлено, що чим сильніша основність катіонів і чим менше вказане співвідношення, тим краще силікатний мінерал розкладається. Швидкість розкладу залежить від властивостей і складу даної системи, від величини проби та температури.

На розчинність силікатних порід значно впливає також характер металу. Так, силікати, які мають у своєму складі важкий метал, розкладаються в більшості мінеральних кислот. Так, вілеміт, родоніт, хризокол, каламин, ортит, а також цеоліти розчиняються в соляній, азотній кислотах.

Для розкладу силікатів найчастіше застосо-

вують суміш фтористо-водневої і сірчаної або хлорної кислот. В основі цього розкладу лежить реакція утворення легколетючого фториду кремнію:



Дослідження поведінки гранітів, базальтів, діабазів і основних породоутворюючих мінералів — біотиту, амфіболу, серпентину, слюди, епідоту, гіперстену, актиноліту, олівіну при розкладі у відкритих системах сумішшю фтористо-водневої, хлористо-водневої, сірчаної і азотної кислот показує, що на протязі 4 год при 90—100 °С і при перемішуванні відбувається повний розклад вказаних зразків.

Деякі силікатні мінерали при розчиненні в суміші фтористо-водневої і сірчаної кислот виявляють значну стійкість навіть при тривалій дії цих реагентів при нагріванні. До таких мінералів відносяться топаз, аксиніт, циркон, ставроліт, берил, гранат. Для розчинення цих мінералів найбільш раціонально використання мікрохвильової печі ET-NOS-1. У цьому випадку швидкість реакції розчинення зростає в 50—100 разів у порівнянні з класичними методами пробопідготовки.

ВИСНОВКИ. Розроблено аналітичні схеми розкладу гірських порід мінералів із використанням мікрохвильового поля, які дозволяють ефективно переводити їх у розчин і значно зменшити тривалість та трудомісткість пробопідготовки. Приведені результати ICP-MS визначення мікроелементів у природних об'єктах без попереднього концентрування. Розроблено комплекс методик ICP-MS визначення рідкісних та благородних металів у гірських породах в діапазоні 0.01 до 10 ppm з відносним стандартним відхиленням 0.10—0.2.

РЕЗЮМЕ. Приведены аналитические схемы разложения горных пород и минералов с применением микроволновой системы ETHOS-1 для последующего определения микроэлементов методом ICP-MS-спектрометрии. Разработанные методики отличаются высокой эффективностью и позволяют значительно уменьшить время и трудоемкость пробоподготовки в сравнении с классическими схемами.

SUMMARY. Analytical schemes for decomposition of rocks and minerals applying microwave system ETHOS-1 for the following determination of microelements using ICP-MS spectrometry are represented. The methods developed are highly effective and time-saving in comparison with classical schemes.

1. Томпсон М. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. -М.: Недра, 1988.
2. Бердонсон С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. // Хим. технология. -2000. -№ 3. -С. 2—8.
3. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1984.
4. Кубрикова И.В., Кузьмин Н.М. // Завод. лаборатория. -1992. -58, № 8. -С. 2—5.
5. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика / Под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джеси.

- М.: Мир, 1991.
6. Каталог стандартных образцов. -Иркутск: Упрпо-лиграфиздат, 1990.
7. Самчук А.И., Пилипенко А.Т. Аналитическая химия минералов. -Киев: Наук. думка, 1982.
8. Симонова З.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. -Новосибирск: Наука, 1986.
9. Физические методы анализа в геохимии. Сб. тр. -Новосибирск: Наука, 1978.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка, Київ

Надійшла 07.10.2009

УДК 543.064:547.551

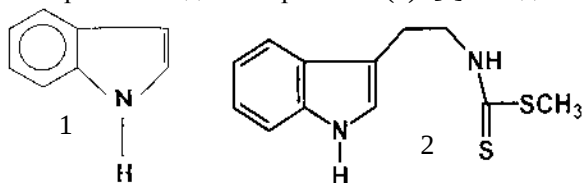
І.М. Мага

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОСПОЛУЧЕННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ІНДОЛУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Методами спектрофотометрії, високоефективної рідинної хроматографії показано, що індол з діазотованим 4-нітрофенілдіазонієм утворює азобарвник, максимальний вихід якого спостерігається при рН 4.3—5.8 за 20-кратного надлишку реагента. Реакцію отримання азопохідного проведено в 30 %-му водно-етанольному розчині на протязі 20 хв. Методами ІЧ-спектроскопії, спектрофотометрії встановлено структуру сполуки та визначено її хроматографічні, оптичні та фізико-хімічні характеристики. Індол із взірців проб екстрагували сумішшю розчинників гексан : 2-пропанол = 98:2 об. Лінійний діапазон залежності площі піку від концентрації індолу спостерігається в межах 20—500 мкг/дм³. Розроблено методику визначення індолу у вигляді азобарвника методом високоефективної рідинної хроматографії.

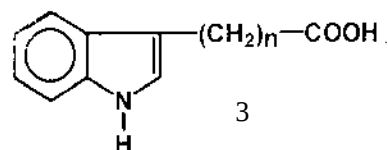
ВСТУП. Індол — це безбарвні листовидні кристали із запахом, що нагадує нафталін. Його температура плавлення становить 52 °С, кипіння — 254 °С (з розкладом) [1]. Розчинний у воді (100 °С), бензені, діетиловому етері, легко розчинний у лігроїні, етанолі. Є родоначальником широкого класу природних сполук. Міститься в кам'яновугільній смолі, в деяких ефірних оліях (наприклад, в олії жасмину).

Індольний фрагмент (1) входить до складу багатьох органічних сполук [2]. Чимало з них використовуються в сільському господарстві, зокрема, метилтриптаміндітіокарбамат (2) [3] — діюча



речовина фунгіцидного препарату Брассінін.

Індоліл-3-ацетатна кислота (IAA) (3) [4], ($n=1$) — гетероауксин — діюча речовина препарату Ризипон А, використовується як регулятор росту рослин [5].



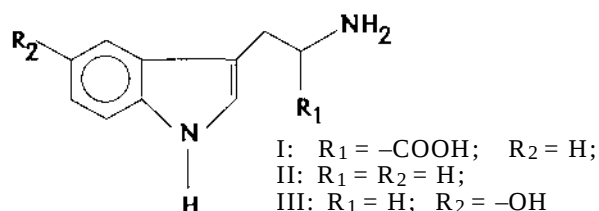
IAA є фітогормоном з групи ауксинів [6] і відповідає за координований процес росту і розвитку рослини [7]. Однак IAA є активною в дуже вузькому діапазоні концентрацій [8].

4-(Індоліл-3)масляна кислота ($n=3$) — діюча речовина таких препаратів, як Гормодин, Серадикс. Використовується як регулятор росту для покращення вкорінення деяких плодівих рослин [9].

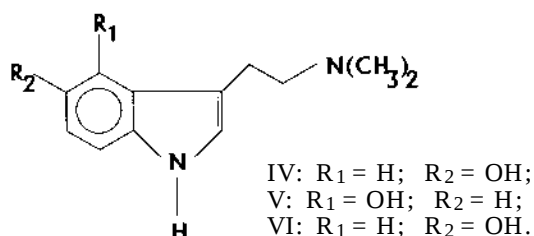
Наявність у молекулі індолу нітрогену надає

йому властивостей алкалоїду [10]. Відомо біля 1000 індольних алкалоїдів. Багато з них характеризуються високою фізіологічною активністю [11, 12].

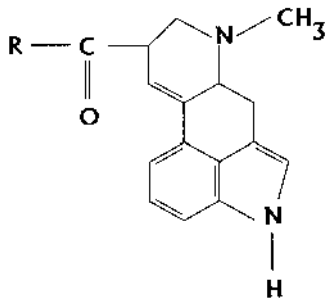
Серед природних індолів важливе місце займають амінокислота триптофан (I) [13, 14] і аміни — триптамін (II) [15, 16], серотонін (III) [17, 18]:



та N,N-диметиламіноіндоли (IV—VI), кожний з яких характеризується галюциногенною дією [19]:



Більшість індольних алкалоїдів мають складнішу структуру [20], ніж прості похідні триптаміну, але аміноетильний ланцюг триптофану присутній в їхній структурі, як, наприклад, у алкалоїда житніх ріжків — ерготаміну:



При гідролізі ерготаміну одержують лізергінову кислоту ($R = OH$). Сильний синтетичний галюциноген ЛСД — це діетиламін лізергінової кислоти ($R = N(C_2H_5)_2$).

Індо́л також використовується при синтезі барвників [21], лікарських препаратів [22, 23] тощо.

Всі вказані вище речовини метаболізуються до індо́лу. Сполуки сільськогосподарського призначення руйнуються під дією ґрунтових мікроорганізмів і світла [24, 25]. Триптофан і приведені вище аміни метаболізуються та всмоктуються у плазму крові в кишечнику і відфільтровуються печінкою [26].

Наведені приклади підтверджують актуальність робіт з розробки нових чутливих методів визначення індо́лу.

Відомий спектрофотометричний метод визначення індо́лу в стічних водах після обробки активованим вугіллям [27]. Натрій дифеніламіносulfат з допомогою $NaNO_2$ у середовищі HCl окиснювали до пурпурної дифенілбензидин сульфатної кислоти. Нестабільний продукт окиснення реагував з $NaNO_2$ і при сполученні з індо́лом утворювалась діазотована сполука червоного кольору. Ця сполука стабільна протягом 1 год ($\lambda_{max} = 525$ нм, $\epsilon = 0.57 \cdot 10^4$). Закон Бера справджується в діапазоні 0.053—24 мг/л. Виявлення індо́лу складало 98.8—102 %.

Для визначення індо́лу у креветках і салі з хребта свині використовують метод квадратно-хвильової вольтамперометрії на карбониткових мікроелектродах в органічних розчинниках [28]. Досліджено електрохімічну поведінку індо́лу у циліндричних вуглецевих ниткових електродах в етилацетаті, який містить тетрабутиламонію тетрафторборат як підтримуючий електроліт. Лінійний діапазон визначення становить $1.0 \cdot 10^{-6}$ — $6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Індо́л дає електрогенеративну хемілюмінесценцію на Pt-електроді при застосуванні трикутної пульсуючої напруги [29]. Якщо використовували підтримуючий електроліт KCl , інтенсивність підсилювалась у присутності 10^{-2} М H_2O_2 . Ефект електрофоретичних параметрів розчину досліджено в деталях. За оптимальних умов лінійний діапазон визначення індо́лу поширювався аж до $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Екстракцію індо́лу із сала спини кнурів для його визначення здійснювали сумішшю гексан : 2-пропанол = 98:2 об., яку використовували і як рухому фазу для нормально-фазової ВЕРХ. Швидкість потоку 1.5 мл/хв. Виявлення проводили шляхом вимірювання флуоресценції на хвилях: при 280 нм — збудження, при 360 нм — емісія. Об'єм введеного зразку — 50 мкг. Лінійний діапазон визначення становив 0.05—1 мкг/г [30].

Гомогенізовані проби сала [31] екстрагували метанолом, центрифугували, фільтрували, випарювали розчинник і дериватизували дансілігдразино́м у присутності каталізатора BF_3 . Індо́л визначали методом ВЕРХ з флуорометричним детектором, чутливість методу дорівнювала 30 нг/г.

Існує метод визначення індо́лу дериватизацією з n-диметиламіноціннальдегідом. Визначен-

ня у вигляді деривату проводиться методом ВЕРХ-мас-спектрометрії (HPLC-UV/Vis-MS/MS) [32]. Метод дозволяє визначати наномольні кількості індолу.

Однак наведені вище методи є недостатньо чутливі, потребують використання токсичних екстрагентів та дорогих і важкодоступних дериватизуючих реагентів. Останній метод, із застосуванням дериватизації з *n*-диметиламіноцінамальдегідом, хоч і чутливий, але потребує ще й досить вартісного апаратурного забезпечення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У даній роботі наведені результати з використання реакції азосполучення при визначенні індолу методом вискоєфективної рідинної хроматографії.

Застосовували індол фірми Merck, готували розчин 0.8 мг/см^3 в етанолі. Брали хлористий метилен фірми Fluka, ацетонітрил для рідинної хроматографії — фірми Sigma. Розчинники — етиловий спирт 96 %, гексан, 2-пропанол, ацетон, а також реактиви KCl, Na_2SO_4 (б.в.), HCl, NaOH, HBF_4 , анілін використовували кваліфікації х.ч. або ч.д.а. Солі NaCl, NaHCO_3 та Na_2CO_3 (ч.д.а.) — насичені розчини. Тетрафторборатну сіль 4-нітрофенілдіазонію (НФД) синтезували згідно з роботою [33], готували її водний розчин з концентрацією 2.5 мг/см^3 . Водні розчини хлориду калію та гідроксиду калію з концентраціями 1 М отримували розчиненням наважки у воді. Фосфатний буферний розчин $\text{pH} \sim 5$ з концентрацією 0.15 М готували на бідистильованій воді, а буферний розчин з $\text{pH} 10.6$ — додаванням до насиченого розчину NaHCO_3 насиченого розчину Na_2CO_3 .

Кислотність розчину вимірювали з допомогою pH -метра Mettler Toledo (Швейцарія). Застосовували вакуумний ротаційний випарник і рідинний хроматограф Perkin-Elmer S 10 із спектрофотометричним детектором. Хроматографування проводили в ізократичному режимі: колонка сталева ($250 \times 4.6 \text{ мм}$ вн. дм), заповнена фазою Сіласорб C_{18} , рухома фаза — ацетонітрил : вода = $70:30$, детектування при $\lambda = 415 \text{ нм}$, об'єм проби, що вводиться, 20 мкл , швидкість подачі рухомої фази — $1.2 \text{ см}^3/\text{хв}$ (спектрофотометр Perkin-Elmer UV/Vis Lambda 3B, США). Інфрачервоні спектри записували на спектрофотометрі Avator System 370, детектор — DTGS у KBr.

Препаративне виділення азобарвника індолу проводили наступним чином. В стакані місткістю 50 см^3 при $\text{pH} \sim 5$ у 30 %-му етанолі змішували 20 см^3 розчину індолу з концентрацією $5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ і

$20 \text{ см}^3 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ водного розчину НФД. Після 20 хв стояння розчину його фільтрували через фільтр “червона стрічка”. На фільтрі осад ретельно промивали водою до безбарвного кольору промивних вод. Потім осад кількісно переносили в ділильну воронку місткістю 50 см^3 (змивали з фільтра 5 см^3 ацетону). В ділильну воронку добавляли 15 г сухого хлориду калію (для висолювання азобарвника) та приливали 30 см^3 води. Після перемішування розчину у воронку доливали 15 см^3 хлористого метилена. Азобарвник індолу оранжевого кольору вилучали, струшуючи фази протягом 3 хв . Процедру по вилученню азобарвника повторювали тричі.

Об'єднані екстракти в ділильній воронці кілька разів промивали водою і сушили безводним сульфатом натрію. Розчинник вилучали з допомогою вакуумного ротаційного випарника при температурі водяної бані 50°C .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ. Будучи нуклеофільним гетероциклом, індол легко взаємодіє з електрофільними реагентами. Молекула індолу характеризується значною енергією резонансу. Але зв'язки в п'ятичленному циклі більш локалізовані, ніж в піролі. Индол є слабкою кислотою ($\text{pK}_a = 16.97$) [34], а також слабкою основою ($\text{pK}_b = -3.63$) [34], тому найбільш стійкий катіон утворюється при протонуванні положення 3, а не атома нітрогену. Атом нітрогену легко протонується навіть у нейтральному водному розчині.

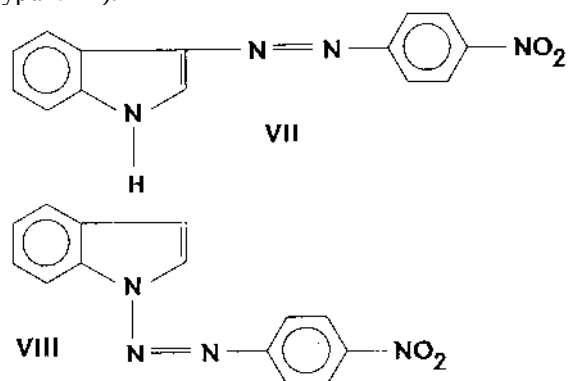
Електрофіли протонують п'яти-, а не шести-членне кільце. Найбільш важлива різниця між двома циклічними системами полягає в тому, що через сильну локалізацію зв'язку в фрагменті $>\text{N}-\text{C}-\text{C}-$ п'ятичленного кільця індолу електрофільна атака йде по положенню 3, а не 2 [35].

Оскільки оптимальні умови утворення азосполуки індолу з діазотованим 4-нітроаніліном вивчали хроматографічним методом, попередньо було препаративно виділено азобарвник для його хроматографічних, фізико-хімічних характеристик (pK_a , оптичні характеристики).

Сухий залишок виділеного азобарвника індолу аналізували на наявність домішок методом ВЕРХ та методом ІЧ-спектроскопії, встановлювали структуру барвника [36]. Методом ВЕРХ було показано відсутність домішок у синтезованому азобарвнику індолу.

В індолі є два центри, по яких може проходити його взаємодія з діазотованим 4-нітроаніліном: положення 3 [37] у п'ятичленному кільці

(структура VII) та атом гідрогену іміногрупи (структура VIII):



Аналіз ІЧ-спектрів індолу (рис. 1, а) та його азобарвника [36] (рис. 1, б) показує, що інтенсивна смуга поглинання при 3397 см^{-1} в індолі відповідає за валентні коливання $>\text{N}-\text{H}$. В азосполучі її інтенсивність зменшується і частота зміщена до 3334 см^{-1} . Це свідчить, що азобарвник має структуру VII. Поглинання при 1615 см^{-1} в індолі характеризує деформаційні коливання $>\text{N}-\text{H}$ -групи, в азосполучі вони зміщені до 1602 см^{-1} . Сильне поглинання спостерігається при 1455 та 1415 см^{-1} в індолі (деформаційні коливання $>\text{N}-\text{H}$), а в азосполучі воно залишається практично без змін (1454 та 1416 см^{-1}), зменшується лише його інтенсивність (рис. 1). З цього випливає, що в азосполучі є вільна $>\text{N}-\text{H}$ -група (структура VII). Інтенсивне поглинання при 1500 , 1487 та 1324 см^{-1} обумовлене валентними коливаннями $-\text{NO}_2$ -групи, а при 1244 , 1232 та 1095 см^{-1} — валентними коливаннями $\text{>C}=\text{N}<$ -зв'язку в азобарвнику. Сильне поглинання при $742\text{—}720\text{ см}^{-1}$ в індолі та 750 см^{-1} в азобарвнику обумовлене ароматичними системами. Наявність у молекулі азосполучки індолу протону іміногрупи підтверджує результати впливу рН розчину на спектри поглинання (рис. 2).

За результатами впливу рН розчину на вихід молекулярної та аніонної форм азобарвника індолу при $I = 0.1$ (KCl—KOH) у 30 %-му водно-етанольному розчині обчислено константу дисоціації протону іміногрупи (11.02 ± 0.06).

При визначенні оптимальних умов утворення азобарвника індолу (рН, кінетика, співвідношення компонентів) використовували метод ВЕРХ. Реакцію проводили в 30 %-му водно-етанольному розчині. Зменшення виходу азобарвника індолу при $\text{pH} < 4$ обумовлене домінуванням протонованої форми індолу, що знижує електрофільність атома карбону в положенні 3 гетероциклу, а при $\text{pH} > 6$ — зменшенням концентрації діазоній-катиона [38].

Максимальний вихід азобарвника має місце в інтервалі рН 4.3—5.8 (рис. 3), де НФД на 100 % існує в катіонній формі, тому для повного зв'язування індолу в сполуку VII потрібен 20-кратний надлишок реагенту [39], а також час експозиції для

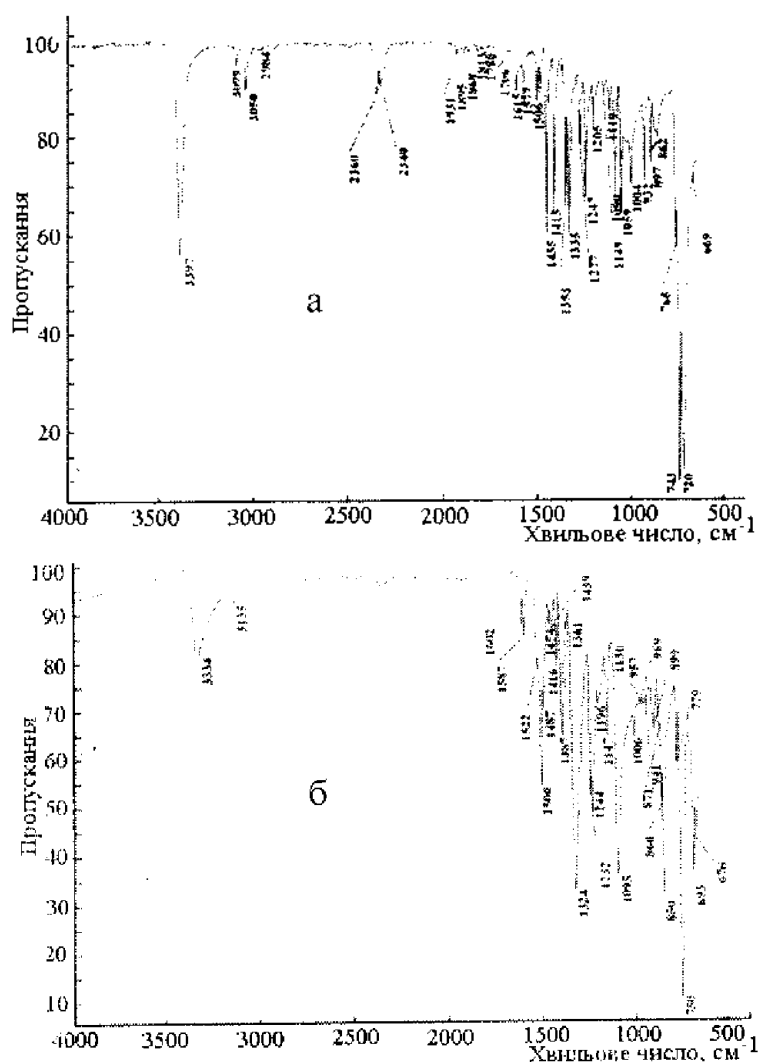


Рис. 1. ІЧ-спектри: а — індолу; б — триазену індолу.

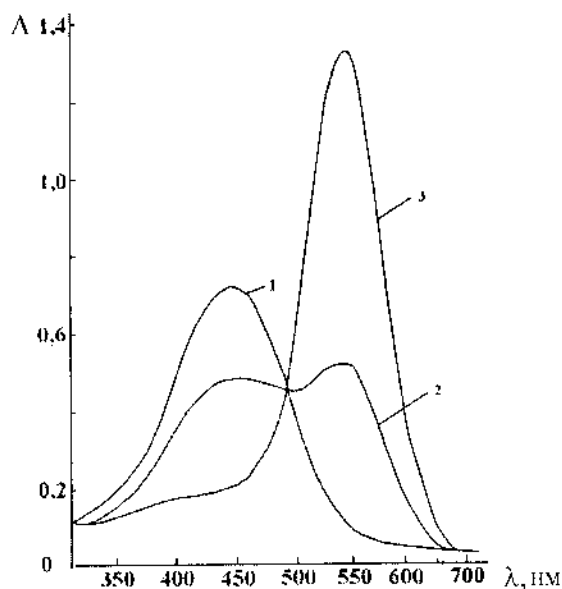


Рис. 2. Вплив рН розчину на електронні спектри поглинання: 1 — 7.6; 2 — 11.6; 3 — 13.5. Тут і на рис. 3 $C_{\text{індолу}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C(R) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; 3 %-й етанол; час експозиції розчинів 20 хв.

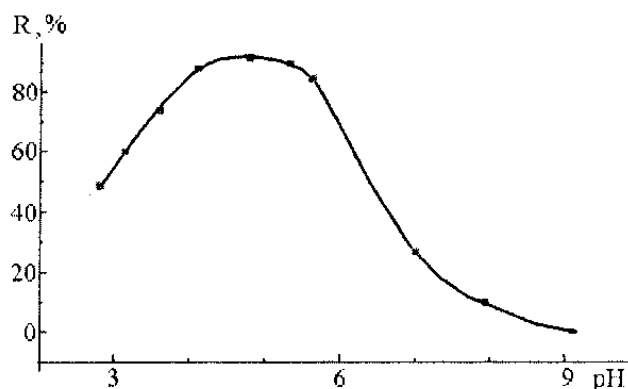


Рис. 3. Вплив рН розчину на вихід азодеривату індолу.

реакції — 20 хв [40]. Велика гідрофобність азобарвника індолу і високі значення оптичних характеристик (молекулярна форма — λ_{max} при 415—420 нм; $\epsilon = 2.35 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{дм}^3$; аніонна форма — λ_{max} при 525—528 нм; $\epsilon = 4.1 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{дм}^3$) дало змогу розробити методику визначення індолу. Чутливість визначення індолу (без екстракційного концентрування азодеривату) складає 10 мкг/дм^3 . Лінійний діапазон залежності площі піку від концентрації індолу спостерігається в межах $20\text{—}500 \text{ мкг/дм}^3$. Визначенню індолу зава-

жає триптофан, але, при його наявності, азопохідне, що він утворює, розділяється методом ВЕРХ. У досліджених системах триптофан відсутній.

Індол в ґрунтах та зеленій масі рослин визначали наступним чином. У плоскодонну колбу місткістю 250 см^3 поміщали 50 г повітряно-сухої проби ґрунту або подрібненої зеленої маси рослин, що містить $20\text{—}500 \text{ мкг}$ індолу, добавляли 75 см^3 буферного розчину з рН 10.6 і перемішували на апараті для струшування на протязі 45 хв. Фільтрували під вакуумом на воронці Бюхнера через паперовий фільтр “червона стрічка” в колбу Бунзена. Залишок на фільтрі промивали ще 75 см^3 дистильованої води. Змиви приєднували до основного фільтрату.

Об’єднаний фільтрат із колби Бунзена переносили в ділильну воронку місткістю 500 см^3 і екстрагували сумішшю гексан : 2-пропанол = 98:2 об. [30] два рази по 100 мл протягом 5 хв. Об’єднаний екстракт промивали 50 см^3 дистильованої води, насиченої хлористим натрієм, переносили в конічну колбу, сушили безводним Na_2SO_4 (50 г) і поміщали в грушоподібну колбу місткістю 500 см^3 та випарювали розчинники на ротаційному ви- парнику при температурі водяної бані не вище 30°C . Сухий залишок змивали 7.5 см^3 етанолу, переносили в мірну колбу місткістю 25 см^3 , добавляли 10 см^3 бідистильованої води, 1.0 см^3 фосфатного буферу з рН ~ 5 , 3.0 см^3 водного розчину реагенту і доводили водою до мітки. Вміст колби перемішували і через 20 хв розчин хроматографували.

У таблиці наведені метрологічні характеристики розробленої методики визначення індолу у вигляді азобарвника у модельних розчинах, а та-

Метрологічні характеристики методики визначення індолу у вигляді азобарвника у модельних розчинах (1—3) і у пробах ґрунту та зеленої маси рослин винограду ($n = 5$; $P = 0.95$)

Проба	Введено	Знайдено	S_r
	мкг/дм ³		
1	40	41 ± 1	0.03
2	200	195 ± 5	0.03
3	400	406 ± 5	0.02
Грунт	—	83 ± 3	0.03
Зелена маса рослин винограду	—	46 ± 2	0.03

кож у пробах ґрунту та зеленої маси рослин винограду, відібраних в аграрно-промисловому торговому підприємстві “Бобовище”, с. Бобовище Мукачівського району Закарпатської області.

ВИСНОВКИ. Методами спектрофотометрії, високоефективної рідинної хроматографії показано, що індол з діазотованим 4-нітрофенілдіазонієм утворює азобарвник. Встановлена структура сполуки, визначені її хроматографічні, оптичні та фізико-хімічні характеристики. Розроблена методика визначення індолу у вигляді азобарвника у ґрунтах та зеленій масі рослин методом високоефективної рідинної хроматографії. Методика апробована на модельних розчинах та на реальному об'єкті. Проведена метрологічна обробка одержаних результатів.

РЕЗЮМЕ. Методами спектрофотометрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что индол с диазотированным 4-нитрофенилдиазонием образует азокраситель, максимальный выход которого наблюдается при pH 4.3—5.8, при 20-кратном избытке реагента. Реакция получения азопроизводного проведена в 30 %-м водно-этанольном растворе на протяжении 20 мин. Методами ИК-спектроскопии, спектрофотометрии установлена структура соединения и определены его хроматографические, оптические и физико-химические характеристики. Индол из образцов проб экстрагировали смесью растворителей гексан : 2-пропанол = 98:2 об. Линеинный диапазон зависимости площади пика от концентрации индола наблюдается в пределах 20—500 мкг/дм³. Разработана методика определения индола в виде азокрасителя методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

SUMMARY. The azo dye production in reaction of indole with 4-nitrophenoldiazonium was demonstrated by the methods of spectrophotometry and high performance liquid chromatography (HPLC) with maximum yield of dye at pH 4.3—5.8 at 20-fold excess of the 4-nitrophenoldiazonium reagent. The reaction was carried out in 30 % water-ethanol mixture within 20 min. The structure of the compound was studied by the method of IR spectrometry. Its main physical and chemical characteristics and chromatographic behavior were estimated. The indole from the samples was extracted in hexane: 2-propanol (98:2, v/v). The linearity between peak areas and the concentrations of indole was observed in range 20—500 g/dm³. As a result of this study, the method for the indole as azo dye determination by HPLC was developed.

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. -М.: БСЭ, 1992. -Т. 3.
2. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной орга-

нической химии. -М.: Высш. шк., 2003.

3. Жемчужин С.Г. // Агрохимия. -2002. -№ 9. -С. 76—91.
4. Mori Y., Nishimura T., Koshiba T. // Plant Sci. -2005. -168, № 2. -P. 467—473.
5. de Toledo R.A., Vaz C.M.P. // Microchem. J. -2007. -86, № 2. -P. 161—165.
6. Chou J.-C., Huang Y.-B. // J. Plant Growth Regul. -2005. -24, № 1. -P. 11—18.
7. Mori Y., Nishimura T., Koshiba T. // Plant Sci. -2005. -168, № 2. -P. 467—473.
8. Zhang S., Wu K. // Bull. Korean Chem. Soc. -2004. -25, № 9. -P. 1321—1325.
9. Absalan G., Akhond M., Sheikhan L. // Talanta. -2008. -77, № 1. -P. 407—411.
10. Li L.-Y., Ding Y., Groth, I. et al. // J. Asian Natur. Prod. Res. -2008. -10, № 8. -P. 765—770.
11. Guella G., N'Diaye I., Fofana M., Mancini I. // Tetrahedron. -2006. -62, № 6. -P. 1165—1170.
12. Gan L.-S., Yang S.-P., Wu Y., Ding J., Yue J.-M. // J. Natur. Products. -2006. -69, № 1. -P. 18—22.
13. Strambini G.B., Kerwin B.A., Mason B.D., Gonnelli M. // Photochem. Photobiol. -2004. -80, № 3. -P. 462—470.
14. Separovic F., Ashida J., Woolf T. et al. // Chem. Phys. Lett. -1999. -303, № 5-6. -P. 493—498.
15. Somei M., Yamada F. // Natur. Prod. Rep. -2004. -21, № 2. -P. 278—311.
16. Zhao J., Zhu W.H., Wu Y.Q., Hu Q. // Yaoxue Xuebao. -1999. -34, № 7. -P. 539—542.
17. Danaceau J.P., Anderson G.M., McMahon W.M., Crouch D.J. // J. Analyt. Toxicol. -2003. -27, № 7. -P. 440—444.
18. Barnett N.W., Hindson B.J., Lewis S.W. // Analyt. Chim. Acta. -1998. -362, № 2-3. -P. 131—139.
19. Kamata T., Nishikawa M., Katagi M., Tsuchihashi H. // J. Forensic Sci. -2005. -50, № 2. -P. 336—340.
20. Cardell G.A. Introduction to Alkaloids. -New York: Wiley - Interscience, 2003.
21. Lakhdar S., Westermaier M., Terrier F. et al. // J. Org. Chem. -2006. -71, № 24. -P. 9088—9095.
22. Andreadou I., Tasouli A., Iliodromitis E. et al. // European J. Pharmacology. -2002. -453, № 2-3. -P. 271—277.
23. Jump S.M., Kung J., Staub R. et al. // Biochem. Pharmacology. -2008. -75, № 3. -P. 713—724.
24. Kim K.N., Song K.C., Noh J.H., Chang S.-K. // Bull. Korean Chem. Soc. -2009. -30, № 1. -P. 197—200.
25. Ostin A., Moritz T., Sandberg G. // Biological Mass Spectrometry. -1992. -21, № 6. -P. 292—298.
26. Barkawi L.S., Tam Y.-Y., Tillman J.A. et al. // Analyt. Biochemistry. -2008. -372, № 2. -P. 177—188.
27. Yu W., Gu L., Tang M., Fang Y. // Fenxi Huaxue. -2005. -33, № 5. -P. 680—682.
28. Gomez-Gil C., Gonzalez-Cortes A., Agui L. et al. // Indian J. Chemistry. Sect. A. Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry. -2003. -42, № 4. -P. 727—732.
29. Chen G.N., Lin R.E., Zhao Z.F. et al. // Analyt.

-
- Chim. Acta. -1997. -**341**, № 2–3. -P. 251—256.
30. *Garcia Regueiro J.A., Rius M.A.* // J. Chromatography A. -1998. -**809**, № 1–2. -P. 246—251.
31. *Hansen-Moller J.* // J. Chromatography B: Biomed. Appl. -1994. -**661**, № 2. -P. 219—230.
32. *Porubsky P.R., Scott E.E., Williams T.D.* // Archives of Biochemistry and Biophysics. -2008. -**475**, № 1. -P. 14—17.
33. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1970.
34. *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений / Пер. с англ. -М.: Мир, 1996.
35. *Lakhdar S., Westermaier M., Terrier F. et al.* // J. Org. Chemistry. -2006. -**71**, № 24. -P. 9088—9095.
36. *Yadav L.D.S.* Organic Spectroscopy. -Dordrecht, Boston: Kluwer Academ. Publ., 2005.
37. *Joule J.A., Mills K.* Heterocyclic chemistry. 4th Ed. -Padstow; Cornwall; Oxford: Blackwell Publ., TJ International Ltd, 2003.
38. *Пат. № 26216, Україна, G01N 31/00, C07 209/86, C07C 241/00.* -Опубл. 10.09.07; Бюл. № 1.
39. *Пат. 86102, Україна, G01N 21/75, G01N 21/59, G01N 21/25, G01N 31/00.* -Опубл. 25.03.09; Бюл. № 6.
40. *Пат. 86563, Україна, G01N 30/00, G01N 21/75, G01N 21/69, G07C 241/00.* -Опубл. 27.04.09; Бюл. № 8.

Ужгородська прикордонна державна контрольно-токсикологічна лабораторія

Надійшла 03.08.2009