

# УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 12

Том 76  
декабрь  
2010

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

## Зміст

### Неорганічна та фізична хімія

- ВОЛЮВАЧ О.В., СТРЕЛЬЦОВА О.О. Аналіз міжчастинкової взаємодії хлориду додецилпіридинію і Твіну в змішаних водних розчинах . . . . . 73
- КОЗЬМА А.А., БАРЧІЙ І.Є., ПЕРЕШ Є.Ю., СОЛОМОН А.М., ЦИГИКА В.В. Фазові рівноваги у системі  $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$  . . . . . 76
- ВОЛЬФКОВИЧ Ю.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., СОСЕНКІН В.Є., НІКОЛЬСЬКА Н.Ф. Метод еталонної контактної порометрії для діагностики керамічних мембран, модифікованих наночастинками неорганічного іоніту . . . . . 80
- СОЛОВЙОВ С.О., КИРІЄНКО П.І., ЦВЕЦЬ О.В. Вплив Pd і вторинного носія ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) у складі каталізатора  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордієрит у конверсії CO, NO і вуглеводнів . . . . . 86
- ГОРБАЧУК М.П., КИРІЄНКО С.М., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО І.М., ТИЩЕНКО С.В. Високотемпературні термодинамічні характеристики  $\text{ErGe}$  . . . . . 91

### Електрохімія

- НАГІРНИЙ В.М., АПОСТОЛОВА Р.Д., КОЛОМОЄЦЬ О.В., ШЕМБЕЛЬ О.М. Природа електрокристалізації  $\text{V}_2\text{O}_5$  із розчинів метаванадату амонію . . . . . 94
- ЧЕРГІНЕЦЬ В.Л., РЕБРОВА Т.П., ДАЦЬКО Ю.М., БІЛКОВ К.М., БРИЛЬОВА К.Ю. Визначення розчинності оксидів нікелю та цинку у розплаві CsI при 700 °C . . . . . 99
- ІСАЄВА Л.Є., ЛЕВ І.Ю. Хімічний метод визначення температурного інтервалу та температурного максимуму утворення нітридів молібдену у сталях . . . . . 102

### Аналітична хімія

- СТАРОВА В.С., ЩЕРБИНА М.Г., БАЗИЛЮК Я.В., КУЛІЧЕНКО С.А. Міцелярно-екстракційне концентрування катіонних форм лікарських речовин модифікованою фазою на основі додецилсульфату натрію . . . . . 106
- МОТОРІНА А.С., КОЛЕСНИК Д.Л., ТАНАНАЙКО О.Ю. Визначення тетрацикліну методами молекулярної спектроскопії за допомогою золь-гель плівкового покриття на основі діоксиду силіцію . . . . . 113

### Інформація. Хроніка

- 70-річчя академіка НАН України СЕРГІЯ АНДРІЙОВИЧА АНДРОНАТІ . . . . . 120

- Показчик до тому 76 Українського хімічного журналу за 2010 рік . . . . . 122

## Содержание

### Неорганическая и физическая химия

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВОЛЮВАЧ О.В., СТРЕЛЬЦОВА Е.А. Анализ межчастичного взаимодействия хлорида додецилпиридиния и Твина в смешанных водных растворах . . . . .                                                                                | 73 |
| КОЗЬМА А.А., БАРЧИЙ И.Е., ПЕРЕШ Е.Ю., СОЛОМОН А.М., ЦИГИКА В.В. Фазовые равновесия в системе $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$ . . . . .                                                          | 76 |
| ВОЛЬФКОВИЧ Ю.М., ДЗЯЗЬКО Ю.С., СОСЕНКИН В.Е., НИКОЛЬСКАЯ Н.Ф. Метод эталонной контактной порометрии для диагностики керамических мембран, модифицированных наночастицами неорганического ионита . . . . .                | 80 |
| СОЛОВЬЕВ С.А., КИРИЕНКО П.И., ЩЕЦ А.В. Роль Pd и вторичного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ ) в составе катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит в конверсии CO, NO и углеводородов . . . . . | 86 |
| ГОРБАЧУК Н.П., КИРИЕНКО С.Н., СИДОРКО В.Р., ОБУШЕНКО И.М., ТИЩЕНКО С.В. Высокотемпературные термодинамические характеристики ErGe . . . . .                                                                              | 91 |

### Электрохимия

|                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НАГИРНЫЙ В.М., АПОСТОЛОВА Р.Д., КОЛОМОЕЦ О.В., ШЕМБЕЛЬ Е.М. Природа электрокристаллизации $\text{V}_2\text{O}_5$ из растворов метаванадата аммония . . . . . | 94  |
| ЧЕРГИНЕЦ В.Л., РЕБРОВА Т.П., ДАЦЬКО Ю.Н., БЕЛИКОВ К.Н., БРЫЛЕВА Е.Ю. Определение растворимости оксидов никеля и цинка в расплаве CsI при 700 °C . . . . .    | 99  |
| ИСАЕВА Л.Е., ЛЕВ И.Е. Химический метод определения температурного интервала и температурного максимума образования нитридов молибдена в сталях . . . . .     | 102 |

### Аналитическая химия

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СТАРОВА В.С., ЩЕРБИНА М.Г., БАЗИЛЮК Я.В., КУЛИЧЕНКО С.А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование катионных форм лекарственных веществ модифицированной фазой додецилсульфата натрия . . . . . | 106 |
| МОТОРИНА А.С., КОЛЕСНИК Д.Л., ТАНАНАЙКО О.Ю. Определение тетрациклина методами молекулярной спектроскопии с помощью пленочного покрытия на основе диоксида кремния . . . . .                     | 113 |

### Информация. Хроника

|                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------|-----|
| 70-летие академика НАН Украины Сергея Андреевича Андронати . . . . . | 120 |
|----------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| Указатель к тому 76 Украинского химического журнала за 2010 год . . . . . | 122 |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|

## Contents № 12

### Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| VOLIUVACH O.V., STRELTSOVA Ye.A. Analysis of interpartial interaction of dodecylpyridinium chlorides and Tween in the mixed aqueous solutions . . . . .                                                                                    | 73 |
| KOZ'MA F.F., BARCHII I.Ye., PERESH Ye.Yu., SOLOMON A.M., TSIGIKA V.V. Phase equilibria in the system $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$ . . . . .                                                                    | 76 |
| VOLFKOVICH Yu.M., DZYAZKO Yu.S., SOSENKIN V.Ye., NIKOLSKAYA N.F. Standard contact potentiometry for diagnostics of ceramic membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchanger . . . . .                                      | 80 |
| SOLOVJOV S.A., KIRIENKO P.I., SHVETS A.V. Effects of Pd and second support ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ ) as constituents of $\text{Co}_3\text{O}_4$ /cordierite catalyst in conversion of NO, CO and hydrocarbons . . . . . | 86 |
| GORBACHUK N.P., KIRIENKO S.N., SIDORKO V.R., OBUSHENKO I.M., TISCHENKO S.V. High-temperatures thermodynamics characteristics of ErGe . . . . .                                                                                             | 91 |

### Electrochemistry

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| NAGIRNYI V.M., APOSTOLOVA R.D., KOLOMOYETS O.V., SHEMBEL Ye.M. The nature of $\text{V}_2\text{O}_5$ electro-crystallization processes from methavanadate ammonium solutions . . . . . | 94  |
| CHERGINETS V.L., REBROVA T.P., DATSKO Yu.N., BELIKOV K.M., BRYLJOVA Ye.Yu. Determination of nickel and zinc oxide solubilities in molten CsI at 700 °C . . . . .                      | 99  |
| ISAEVA L.Ye., LEV I.Ye. The chemical method for determination of the temperature interval and temperature maximum of forming molybdenum nitrides in steels . . . . .                  | 102 |

### Analytical Chemistry

|                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| STAROVA V.S., SCHERBYNA M.G., BAZILUK Ya.V., KULICHENKO S.A. Micellar extraction of cationic forms of pharmaceuticals in modified phase based on sodium dodecylsulfate . . . . . | 106 |
| MOTORINA A.S., KOLESNYK D.L., TANANAIKO O.Yu. Determination of tetracycline by molecular spectroscopy methods with the help of silica films . . . . .                            | 113 |

### Information. News items

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Seventieth birthday of SERGEI ANDREEVICH ANDRONATI, Member of the Ukrainian NAS . . . . . | 120 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Index</b> of Volume 76 of Ukrainian Journal of Chemistry for 2010 . . . . . | 122 |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|

УДК 544.77.051.62:544.72.023.221

О.В. Волювач, О.О. Стрельцова

**АНАЛІЗ МІЖЧАСТИНКОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ  
ХЛОРИДУ ДОДЕЦИЛПІРИДИНІУ І ТВІНУ В ЗМІШАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

Встановлено механізм і умови утворення супрамолекулярних структур хлорид додецилпіридинію—Твін (Твін-40, Твін-60) в об'ємі змішаних водних розчинів. Проведено в рамках теорії регулярних розчинів розрахунок складу новоутворень, параметру міжчастинкової взаємодії та стандартної вільної енергії Гіббса змішаного міцелоутворення катіон-нейоногенних поверхнево-активних речовин.

*ВСТУП.* Актуальність проведення наукового дослідження по встановленню загальних закономірностей і особливостей поведінки сумішей поверхнево-активних речовин (ПАР) у змішаних водних розчинах не викликає сумніву та продиктована необхідністю поглиблення теоретичних знань в області нанохімії по одержанню супрамолекулярних структур ПАР з контрольованими міцелоутворюючими властивостями. Науково обґрунтовані експериментальні дані є важливими і в прикладному аспекті, оскільки дозволяють розширити асортимент синергетичних комбінацій ПАР, які можуть бути використані при складанні нових рецептур синтетичних миючих засобів, косметичних препаратів і у тих технологічних процесах, де значну роль відіграють їхні покращені об'ємні властивості [1, 2].

Ідеальна поведінка в процесі міцелоутворення, як правило, спостерігається в бінарних сумішах нейоногенних або йоногенних ПАР, що належать до одного гомологічного ряду [3]. Помітні відхилення від ідеальності, наприклад, синергізм — посилення дії суміші по відношенню до об'ємної властивості, характерні для систем з сильною електростатичною взаємодією між поверхнево-активними йонами, тобто для сумішей катіонних і аніонних ПАР [3, 4]. У бінарних сумішах аніонних і нейоногенних ПАР при певних умовах також можуть спостерігатися синергетичні ефекти [5]. Найбільш імовірний механізм взаємодії полягає в асоціації нейоногенними ПАР протийонів аніонних ПАР. Оксигетильні ланцюги нейоногенних ПАР є аналогами макроциклічних поліефірів (краун-ефірів), але на відміну від них мають незамкнену лінійну будову. Володіючи більшою гнучкістю, вони (в залежності від різних факторів) здатні зв'язувати в розчинах різні катіони. Обгортаючи катіон металу, нейоногенні ПАР перетворюються наче б то в асоційовані катіонні ПАР, які здатні до електростатичної взаємодії з аніонними ПАР [3]. Найбільш складними і на сьогоднішній день менш вивченими все ж таки залишаються бінарні суміші катіонних і нейоногенних ПАР. Невирішеними залишаються питання, пов'язані з встановленням факторів, що впливають на можливість утворення в таких змішаних розчинах самоорганізованих супрамолекулярних систем — змішаних міцел, і з'ясуванням внаслідок цього механізму та параметру міжчастинкової взаємодії їх компонентів.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Мета даної роботи — проведення в рамках теорії регулярних розчинів аналізу міжчастинкової взаємодії катіонної (хлорид додецилпіридинію) та нейоногенної (Твін-40, Твін-60) ПАР у об'ємі змішаних водних розчинів і встановлення механізму та умов утворення самоорганізованих супрамолекулярних структур з контрольованими міцелоутворюючими властивостями. Особливістю досліджуваних систем є велика різниця в значеннях ККМ індивідуальних ПАР:  $\text{ККМ}_2$  (ХДДП)/ $\text{ККМ}_1$  (Твін-40) = 277;  $\text{ККМ}_2$  (ХДДП)/ $\text{ККМ}_1$  (Твін-60) = 367.

Вибір в якості нейоногенних ПАР Твінів із середнім числом оксигетильних груп 20 — Твіну-40 (оксигетильний монопальмітат сорбітану) і Твіну-60 (оксигетильний моностеарат сорбітану), перш за все, обумовлений їх доступністю та малою токсичністю [6]. Так, відомо [7], що зазначені Твіни на сьогоднішній день широко використовуються у фармацевтичній та харчовій промисловості.

Розчини індивідуальних ПАР (хлорид доде-

цилпіридинію — ХДДП, Твін-40, Твін-60) та бінарних сумішей ХДДП — Твін різного складу готували з препаратів марки ч.д.а. на бідистильованій воді. Значення поверхневого натягу ( $0.5 \cdot 10^{-6}$  —  $1.0 \cdot 10^{-3}$ ) М розчинів ПАР визначали методом Вільгельмі з точністю  $0.5 \text{ мДж/м}^2$  при температурі 293 К. Встановлено, що стан рівноваги в досліджуваних системах ПАР досягається за 2.5 год.

Проведені тензіометричні дослідження показали (рисунок), що ізотерми поверхневого натягу розчинів індивідуальних ХДДП, Твіну-40, Твіну-60 і бінарних сумішей ХДДП—Твін є типовими для розчинів мицелюутворюючих ПАР, тобто з ростом концентрації ПАР поверхневий натяг спочатку знижується, а при досягненні критичної концентрації мицелюутворення (ККМ) практично залишається постійним. У мицелярній області ізотерми поверхневого натягу розчинів бінарних сумішей ПАР різного складу розташовуються нижче ізотерм поверхневого натягу розчинів індивідуальних ПАР.

Величини ККМ досліджуваних ПАР отримували графічним шляхом за ізломом ізотерм поверхневого натягу розчинів ПАР у напівлогарифмічних координатах  $\sigma = f(\ln C)$  (рисунок). Отримані значення ККМ індивідуальних ХДДП, Твіну-40 і Твіну-60 відповідно дорівнюють  $1.46 \cdot 10^{-2}$ ,  $5.27 \cdot 10^{-5}$  і  $3.98 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>.

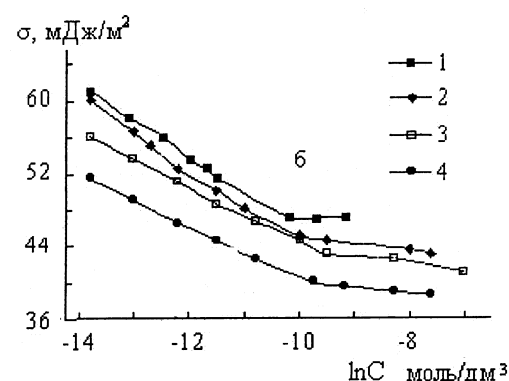
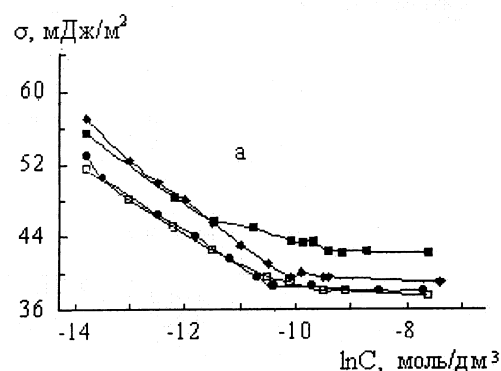
Встановлено, що суміш ХДДП з Твіном-40 в усьому діапазоні їх мольних співвідношень і суміш ХДДП з Твіном-60 з великим вмістом у змішаному розчині катіонної ПАР виявляють синергізм у процесі змішаного мицелюутворення. Синергізм полягає в тому, що експериментальні значення ККМ вказаних сумішей ПАР досягаються при значеннях ККМ в 2.5—4.4 рази менших (таблиця) за значення ККМ, розраховані за рівнянням Ланге [8]:

$$\frac{1}{\text{ККМ}_{\text{сум}}} = \frac{n}{\text{ККМ}_1} + \frac{(1-n)}{\text{ККМ}_2}, \quad (1)$$

де  $\text{ККМ}_1$ ,  $\text{ККМ}_2$  і  $\text{ККМ}_{\text{сум}}$  — критичні концентрації мицелюутворення індивідуальних Твінів, ХДДП та їх бінарних сумішей відповідно;  $n$  — мо-

Параметри мицелюутворення ХДДП і Твіну при фіксованій мольній частці Твіну ( $n$ ) в змішаному водному розчині

| $n$          | ККМ <sub>експ</sub>  | ККМ <sub>розр</sub>   | ККМ <sub>розр</sub> | ККМ <sub>2</sub>    | $x^m$ | $-\beta^m$ | $-\Delta G^0_{\text{міц}}$ ,<br>кДж/моль |
|--------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-------|------------|------------------------------------------|
|              | моль/дм <sup>3</sup> |                       | ККМ <sub>експ</sub> | ККМ <sub>експ</sub> |       |            |                                          |
| ХДДП—Твін-40 |                      |                       |                     |                     |       |            |                                          |
| 0.0          | $1.46 \cdot 10^{-2}$ | —                     | —                   | —                   | —     | —          | 20.6                                     |
| 0.3          | $3.95 \cdot 10^{-5}$ | $17.42 \cdot 10^{-5}$ | 4.4                 | 369                 | 0.69  | 11.2       | 24.7                                     |
| 0.5          | $3.95 \cdot 10^{-5}$ | $10.50 \cdot 10^{-5}$ | 2.7                 | 369                 | 0.73  | 9.3        | 24.7                                     |
| 0.7          | $2.96 \cdot 10^{-5}$ | $7.52 \cdot 10^{-5}$  | 2.5                 | 493                 | 0.75  | 10.1       | 25.4                                     |
| 1.0          | $5.27 \cdot 10^{-5}$ | —                     | —                   | —                   | —     | —          | 24.0                                     |
| ХДДП—Твін-60 |                      |                       |                     |                     |       |            |                                          |
| 0.0          | $1.46 \cdot 10^{-2}$ | —                     | —                   | —                   | —     | —          | 20.6                                     |
| 0.3          | $5.05 \cdot 10^{-5}$ | $13.18 \cdot 10^{-5}$ | 2.6                 | 289                 | 0.73  | 8.6        | 24.1                                     |
| 0.5          | $7.61 \cdot 10^{-5}$ | $7.94 \cdot 10^{-5}$  | 1.0                 | 192                 | 0.95  | 3.4        | 23.1                                     |
| 0.7          | $5.95 \cdot 10^{-5}$ | $5.68 \cdot 10^{-5}$  | 1.0                 | 245                 | —     | —          | 23.7                                     |
| 1.0          | $3.98 \cdot 10^{-5}$ | —                     | —                   | —                   | —     | —          | 24.7                                     |



Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів: 1 — індивідуальних Твіну-40 (а), Твіну-60 (б) і бінарних сумішей ХДДП—Твін з різною мольною часткою Твіну ( $n$ ) в змішаному розчині: 2 — 0.3; 3 — 0.5; 4 — 0.7.

льна частка Твіну в змішаному розчині.

Ідеальне змішування компонентів спостерігається у випадку сумішей ХДДП і Твіну-60 з мольною часткою ( $n$ ) Твіну-60 у змішаному розчині 0.5 і 0.7: експериментальні значення їх ККМ співпадають з розрахунковими значеннями ККМ (таблиця). Причиною негативного відхилення від ідеальної поведінки в процесі змішаного міцелоутворення (синергізм по ККМ) зазначених вище сумішей ПАР є утворення в об'ємі водних розчинів нових супрамолекулярних структур (змішаних міцел). Їх склад, розрахований за рівнянням Рубіна [9]:

$$\frac{(x^m)^2 \ln(n\text{ККМ}_{\text{сум}}/x^m\text{ККМ}_1)}{(1-x^m)^2 \ln[(1-n)\text{ККМ}_{\text{сум}}/(1-x^m)\text{ККМ}_2]} = 1, \quad (2)$$

де  $x^m$  — мольна частка Твіну в змішаній міцелі, суттєво залежить від мольного співвідношення компонентів у змішаному розчині та довжини вуглеводневого радикалу в молекулі нейоногенної ПАР.

Із даних таблиці також видно, що введення незначної кількості Твіну в розчин ХДДП приводить до зменшення його ККМ<sub>2</sub>(ХДДП) на три порядки, полегшуючи таким чином процес міцелоутворення. Зворотний вплив катіонної ПАР на процес міцелоутворення нейоногенної ПАР є менш явним. До речі, аналогічне спостерігалось і у ряді робіт [10, 11].

З ростом мольної частки Твіну в змішаному розчині з ХДДП його мольна частка в змішаних міцелах зростає від 0.69 до 0.75 для системи ХДДП—Твін-40 і від 0.73 до 0.95 для системи ХДДП—Твін-60. При мольній частці ( $n$ ) Твіну-60  $n > 0.5$  у змішаному розчині утворюються міцели, що складаються тільки з молекул нейоногенної ПАР, тобто спостерігається антагоністичний ефект у процесі їх змішаного міцелоутворення. Це, напевно, обумовлено впливом стеричного фактору: молекули довголанцюгового Твіну-60 при їхньому надлишку, скопичуються в агрегати — міцели, екранують оточуючий простір, не даючи можливості коротколанцюговим молекулам (йонам) ХДДП розташуватися в них.

Синергізм, що спостерігається при утворенні в досліджуваних системах ПАР певного складу змішаних міцел з переважним вмістом у них нейоногенної ПАР, може бути пояснений зміною в щільності упакування молекул (йонів) ПАР у міцелах з викривленою поверхнею. Цим фактором частково пояснюються відмінності у характері залежності енергетичних характеристик процесу

міцелоутворення ( $\beta^m, \Delta G_{\text{міц}}^0$ ) від складу змішаного розчину (таблиця).

Кількісно взаємодію ПАР у змішаних міцелах оцінювали за величиною параметра міжчастинкової взаємодії ( $\beta^m$ ) [9]:

$$\beta^m = \frac{\ln(n\text{ККМ}_{\text{сум}}/x^m\text{ККМ}_1)}{(1-x^m)^2}. \quad (3)$$

Негативні значення параметра міжчастинкової взаємодії вказують на існуюче надлишкове притягання між компонентами суміші в змішаних міцелах.

Величини параметра  $\beta^m$  суттєво залежать від складу змішаного розчину. Незалежно від довжини вуглеводневого радикалу в молекулі нейоногенної ПАР синергетичні ефекти при утворенні змішаних міцел реалізуються для еквімолярних сумішей ХДДП—Твін та для сумішей з невеликим вмістом у розчині нейоногенної ПАР.

На реалізацію електростатичного механізму взаємодії катіонної та нейоногенної ПАР у процесі їх змішаного міцелоутворення вказують досить високі значення (за абсолютною величиною) параметра  $\beta^m$ : від  $-3.39$  до  $-11.2$  (таблиця). Механізм, близький до електростатичного, посилюється гідрофобними взаємодіями і утворенням водневих зв'язків.

Вільну енергію Гіббса міцелоутворення ( $\Delta G_{\text{міц}}^0$ ) бінарних сумішей ХДДП з Твінами розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_{\text{міц}}^0 = RT \ln \text{ККМ}_{\text{сум}}. \quad (4)$$

Розрахунок  $\Delta G_{\text{міц}}^0$  для індивідуального ХДДП проводили з урахуванням коефіцієнта 2 і дисоціації ПАР на йони [12]. Дані по значенням  $\Delta G_{\text{міц}}^0$  наведено у таблиці.

Процес змішаного міцелоутворення в бінарних сумішах ХДДП—Твін-40, ХДДП—Твін-60 є термодинамічно більш вигідним (таблиця), ніж у випадку процесу міцелоутворення індивідуального ХДДП.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, виявлений максимальний синергетичний ефект у процесі змішаного міцелоутворення ПАР при мольному співвідношенні компонентів 0.7 (ХДДП) : 0.3 (Твін) може бути врахований технологами при виготовленні косметичних препаратів, синтетичних миючих засобів, до складу яких входять синергетичні комбінації ПАР. Так, з метою зменшення руйнуючої дії існуючих миючих засобів (які мі-

стять фосфати, силікати, луги) і пошкодження скляних волокон при їх підготовці до хімічної металізації рекомендуємо використовувати в якості миючих засобів суміші ХДДП—Твін-40 різного складу, суміш ХДДП—Твін-60 з невеликим вмістом Твіну.

**РЕЗЮМЕ.** Установлены механизм и условия образования супрамолекулярных структур хлорид додецилпиридиния—Твин (Твин-40, Твин-60) в объеме смешанных водных растворов. Проведен в рамках теории регулярных растворов расчет состава новообразований, параметра межчастичного взаимодействия и стандартной свободной энергии Гиббса смешанного мицеллообразования катион-неионогенных поверхностно-активных веществ.

**SUMMARY.** The mechanism and conditions of formation supramolecular structures dodecylpyridinium chlorides—Tween (Tween-40, Tween-60) in volume of the mixed aqueous solutions are established. It is lead within the framework of the theory of regular solutions calculation of structure new formations, parameter of interpartial interaction and standard free energy Gibbs mixed micellization cationic-nonionic surfactants.

1. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества (их химия и техническое применение). -М.: Инлитиздат, 1953.
2. Поверхностно-активные вещества: Синтез, анализ, свойства, применение / Под ред. А.А. Абрамзона. -Л.: Химия, 1988.
3. Плетнев М.Ю. // Успехи коллоид. химии. -Л: Химия, 1991. -С. 60—82.
4. Стрельцова О.О., Волювач О.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, № 5. -С. 46—50.
5. Стрельцова О.О., Мунтян О.Г., Волювач О.В. // Там же. -2002. -68, № 4. -С. 91—94.
6. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе окиси этилена / Под ред. Н.Н. Лебедева. -М.: Химия, 1982.
7. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
8. Lange H., Beck K.-H. // Kolloid-Z. u. Z. Polymere. -1973. -251, № 5. -S. 424—431.
9. Rubingh D.N. Solution Chemistry of Surfactants / Ed. by K.L. Mittal. -New York; London: Plenum Press., 1979. -Vol. 1. -P. 337.
10. Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Сумм Б.Д. // Коллоид. журн. -2002. -64, № 2. -С. 249—256.
11. Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И. // Там же. -2009. -71, № 2. -С. 256—261.
12. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. -СПб. Химия, 1992.

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова

Надійшла 05.05.2010

УДК 546.541.12.017

**А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, А.М. Соломон, В.В. Цигика**

### **ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$**

Методами диференційного термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) аналізів, з використанням математичного моделювання фазових рівноваг у багатокомпонентних системах на ЕОМ, досліджено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$ , побудовано відповідну просторову діаграму стану.

**ВСТУП.** Зростаюче споживання енергоресурсів обумовлює створення та впровадження альтернативних джерел енергії, сприяє розробці ефективних термоелектричних матеріалів, які здатні взаємоперетворювати теплову енергію в електричну. Перспективними термоелектриками є ряд халькогенідів талію [1]. Науковий інтерес також викликають складні системи, утворені талійвмісними сполуками. Наявність відомостей щодо

характеру фізико-хімічної взаємодії у системах, де утворюються такі сполуки, дає можливість на науковій основі розробити технологічні умови одержання нових функціональних матеріалів на базі твердих розчинів та сплавів евтектичних сумішей, з вищими термоелектричними показниками, ніж вихідні індивідуальні сполуки.

У даній роботі представлено результати дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у

© А.А. Козьма, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, А.М. Соломон, В.В. Цигика, 2010

квазіпотрійній системі  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ .

Зазначена система є вторинною квазіпотрійною відносно вихідної  $\text{Tl}_2\text{Se—SnSe}_2\text{—Bi}_2\text{Se}_3$  [2] і обмежується трьома квазібінарними перерізами:  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{SnSe}_2\text{—TlBiSe}_2$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ . Система  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$  є частковою від  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{Se}$  [3—5], характеризується наявністю проміжної тернарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ , яка утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L} + \text{SnSe}_2 \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  (724 K [3], 733 K [4, 5]) і зазнає твердофазного розкладу  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—SnSe}_2 + \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  (при 648 K [3], 658 K [4, 5]). Гілки первинної кристалізації сполук  $\text{SnSe}_2$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  перетинаються у евтектичній точці, що відповідає 26 % мол.  $\text{SnSe}_2$  (724 K) [4, 5] та 36 % мол.  $\text{SnSe}_2$  (728 K) згідно з роботою [3]. Системи  $\text{SnSe}_2\text{—TlBiSe}_2$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$  характеризуються евтектичним типом взаємодії [2]. Сполука  $\text{TlBiSe}_2$  утворюється на квазібінарному перерізі  $\text{Tl}_2\text{Se—Bi}_2\text{Se}_3$  [6—9], плавиться конгруентно при 980 K [2, 6, 8] або 993 K [7, 10]. У роботах [8, 9] при 600 K для зазначеної сполуки наведено поліморфне перетворення, яке, однак, не виявлено авторами робіт [6, 7, 10—12].

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Синтез вихідних сполук і проміжних сплавів, їх дослідження класичними методами фізико-хімічного аналізу здійснювали аналогічно до методик, описаних у роботі [2], а математичне моделювання — згідно з [12, 13].

Для вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системі синтезували 19 подвійних та 17 потрійних сплавів. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони знаходилися на перерізах  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{SnSe}_2\text{—TlBiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ , відповідали вузлам симплексних трикутників і давали можливість встановити межі існування граничних твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Максимальна температура синтезу складала 1053 K. Для приведення сплавів у рівноважний стан здійснювали гомогенізуючий відпал при температурі 423 K протягом 336 год. Одержані сплави досліджували методами ДТА та РФА із залученням математичного моделювання.

Квазіпотрійна система  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$  утворена квазібінарними перерізами  $\text{SnSe}_2\text{—TlBiSe}_2$  та  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ , для яких встановлено неваріантні евтектичні процеси:  $\text{L} \leftrightarrow \beta + \sigma$  (координати евтектики  $e_3$ : 45 % мол.  $\text{TlBiSe}_2$ , 727 K) і  $\text{L} \leftrightarrow \mu' + \sigma$  (координати евтектики  $e_4$ : 15 % мол.  $\text{TlBiSe}_2$ , 724 K), а також частковою системою  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3$ , яка характеризується наявністю проміжної тернарної

сполуки  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  (утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L} + \beta \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  при 732 K, твердофазно розкладається за реакцією  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \beta + \mu$  при 655 K) і неваріантним евтектичним процесом  $\text{L} \leftrightarrow \mu' + \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  (координати евтектики  $e_5$ : 24 % мол.  $\text{SnSe}_2$ , 723 K). У дослідженій квазіпотрійній системі формуються граничні тверді розчини:  $\beta$ -кристалів на основі  $\text{SnSe}_2$ ,  $\sigma$ -кристалів на основі  $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\mu$ - та  $\mu'$ -кристалів на основі низько- та високотемпературної поліморфних модифікацій  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ .

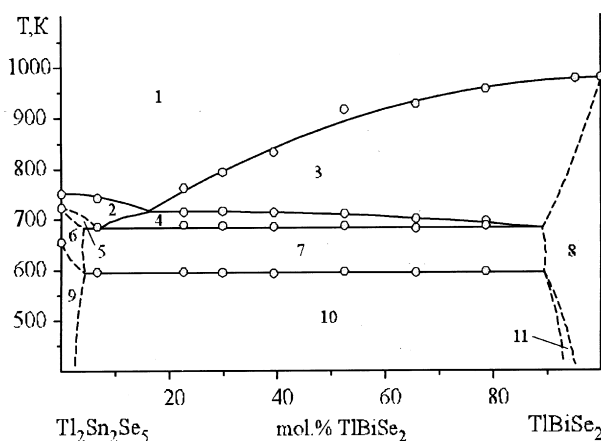


Рис. 1. Діаграма стану політермічного перерізу  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$ : 1 — L; 2 — L +  $\beta$ ; 3 — L +  $\sigma$ ; 4 — L +  $\beta$  +  $\sigma$ ; 5 — L +  $\beta$  +  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ; 6 —  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ; 7 —  $\sigma$  +  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ; 8 —  $\sigma$ ; 9 —  $\beta$  +  $\mu$ ; 10 —  $\beta$  +  $\sigma$  +  $\mu$ ; 11 —  $\sigma$  +  $\mu$  (де  $\beta$  — фаза на основі сполуки  $\text{SnSe}_2$ ,  $\sigma$  — на основі  $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\mu$  —  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ).

Система  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$  є політермічним перерізом вторинної квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$  (рис. 1). Гілки первинного виділення  $\beta$ - і  $\sigma$ -кристалів (ліквідус системи) перетинаються у точці з координатами: 18 % мол.  $\text{TlBiSe}_2$ , 720 K. Перитектичний процес  $\text{L} + \beta \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  в інтервалі 0—5 % мол.  $\text{TlBiSe}_2$  проходить із пониженням температури (732—687 K), а на відрітку 5—90 % мол.  $\text{TlBiSe}_2$  — при сталій температурі 687 K. Усі сплави кристалізуються при 687 K (відповідає температурі перитектичної площини всередині системи  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ ). Лінія неваріантної рівноваги при 596 K відповідає твердофазному розкладу  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ , тому на дифрактограмах сплавів інтервалу 7—80 % мол.  $\text{TlBiSe}_2$ , при температурі ізотермічного відпалу (423 K), присутні рефлекси  $\beta$ -,  $\sigma$ -,  $\mu$ -фаз. За результатами термічного і рентгенівського аналізів встановлено, що при 423 K область гомогенності сполуки  $\text{TlBiSe}_2$  не перевищує 5 % мол.



Переріз  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$  умовно поділяє вихідну квазіпотрійну систему  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$  на дві вторинні часткові системи:  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$  і  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ , які можна розглядати окремо.

Система  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$  (рис. 2) характеризується проходженням моноваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \beta + \sigma$  (відбувається в інтервалі температур 727—720 К вздовж лінії  $e3\text{—}s1$ ), який поділяє поля первинних кристалізацій вихідних бінарних станів (IV) селеніду та тернарної сполуки  $\text{TlBiSe}_2$ . Об'єм первинних виділень  $\beta$ -фази ( $L + \beta$ ) зверху обмежений поверхнею ліквідусу  $A'e3s1D'A'$ , знизу — поверхнями  $a7d1d7a8a7$  та  $s1e3a2a8d7s1$ . Об'єм первинних виділень  $\sigma$ -фази ( $L + \sigma$ ) обмежений поверхнями  $C's1e3C'$  (ліквідус системи) і  $s1e3c1c7s1$ . Дві трифазні області, які відповідають об'ємам вторинних виділень, обмежуються поверхнями, що утворюються переміщенням сторін конодних трикутників:  $s1e3c1c7s1$ ,  $s1e3a8d7s1$ ,  $c7a8d7c7$  ( $L + \beta + \sigma$ );  $a7d1d7a8a1$ ,  $a7d1d6a8a7$ ,  $a8d6d7a8$  ( $L + \beta + \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ). Трифазні об'єми вторинних виділень поділені між собою двофазним об'ємом співіснування розплаву  $L$  і первинних виділень  $\beta$ -кристалів. Нижні сторони об'ємів вторинних виділень утворюють поверхню неваріантного перитектичного перетворення  $a8d6c7a8$ , на якій проходить процес  $L + \beta \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 + \sigma$  при 687 К. Оскільки перитектичний процес  $L + \beta \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  у подвійній системі  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—SnSe}_2$  у даному концентраційному інтервалі відбувається з повним вичерпанням розплаву, а  $\beta$ -кристали залишаються у надлишку, нижче за перитектичну площину трифазна область є сумішшю  $\beta$ -,  $\sigma$ - та  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ -кристалів. Площина  $a10d4c8a10$  відповідає процесу твердофазного розкладу сполуки  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  ( $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \beta + \mu$  при 596 К), тому нижче за неї тверда фаза складається із суміші  $\beta$ -,  $\sigma$ - та  $\mu$ -кристалів.

Області гомогенності бінарного стану (IV) селеніду та тернарної сполуки  $\text{TlBiSe}_2$  обмежені поверхнями  $A'a2a8a7a'$ ,  $a7a9a10a8a7$ ,  $a9a10a11a12a9$ ,  $a2a8a10a11a5a2$ ,  $A'a2a5AA'$ ,  $A'a7a9a12AA'$  і  $C'c1c7C'$ ,  $c1c7c8c9c4c1$ ,  $C'c7c8c9CC'$ ,  $C'c1c4CC'$  відповідно.

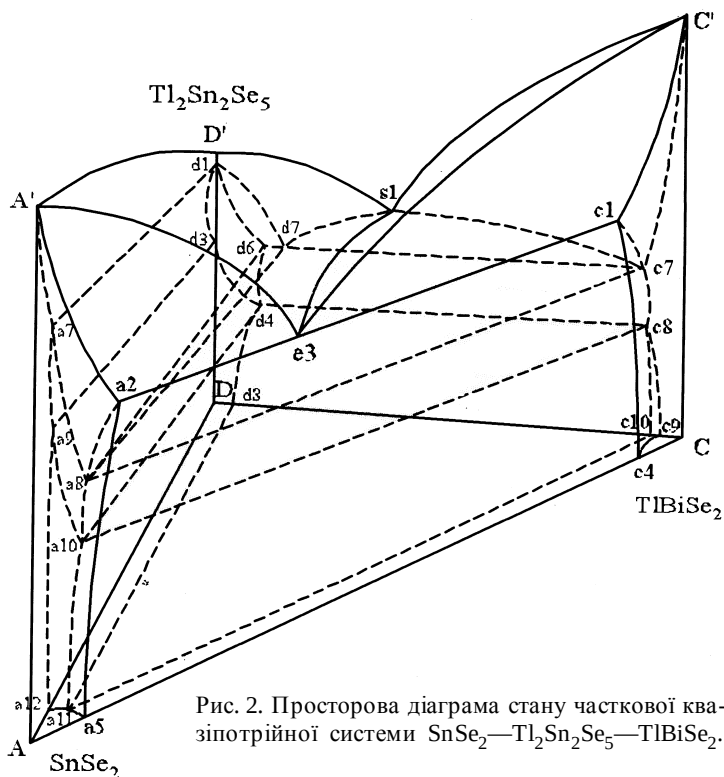


Рис. 2. Просторова діаграма стану часткової квазіпотрійної системи  $\text{SnSe}_2\text{—Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—TlBiSe}_2$ .

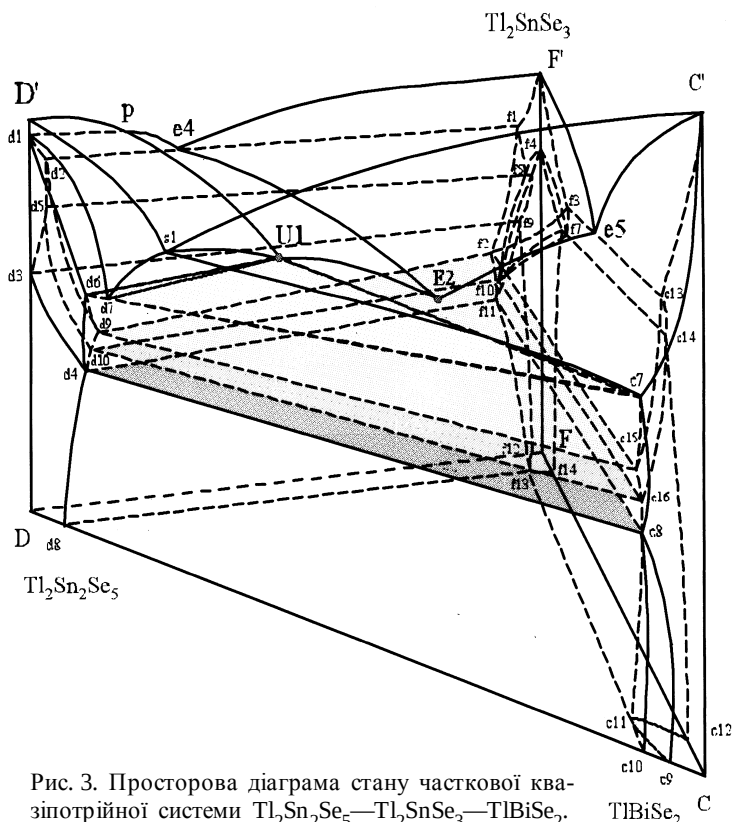


Рис. 3. Просторова діаграма стану часткової квазіпотрійної системи  $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{—Tl}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ .

Сполука  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  існує в температурному інтервалі 732—596 К і її область обмежена площинами  $d1d3d1$ ,  $d1d6d4d3d1$ ,  $d1d3d4d6d1$ .

У системі  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ — $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ — $\text{TiBiSe}_2$  (рис. 3) відбувається більш складна фізико-хімічна взаємодія. Вона характеризується проходженням нонваріантного перитектичного процесу  $L + \beta \leftrightarrow \sigma + \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  при 687 К (площина  $d6U1c7d6$ ), нонваріантного евтектичного процесу  $L \leftrightarrow \sigma + \mu' + \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  при 657 К (площина  $d9f2c15d9$ ), поліморфного перетворення на основі сполуки  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$  при 637 К (площина  $d10f10c16d10$ ) і твердофазного розкладу тернарної сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ; при 596 К  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \beta + \mu$  (площина  $d4f11c8d4$ ). Ліквідус системи утворюють чотири поверхні первинних кристалізацій  $D'pU1s1D'$  ( $\beta$ -фази),  $F'e4E2e5F'$  ( $\mu'$ -фази),  $pe4E2U1p$  (тернарної сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ ) і  $Ce5E2s1C'$  ( $\sigma$ -фази).

Поверхні первинних кристалізацій поділені між собою лініями моноваріантних рівноваг  $s1-U1$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \beta + \sigma$ , 720—687 К),  $U1-E2$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \sigma + \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ , 687—657 К),  $p-U1$  (рівноважний процес  $L + \beta \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ , 732—687 К),  $e4-E2$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \mu' + \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ , 723—657 К),  $e5-E2$  (рівноважний процес  $L \leftrightarrow \sigma + \mu'$ , 724—657 К). Лінії моноваріантних рівноваг перетинаються в двох нонваріантних точках:  $U1$  (66 % мол.  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ , 21 % мол.  $\text{SnSe}_2$ , 13 % мол.  $\text{TiBiSe}_2$ , 687 К),  $E2$  (74 % мол.  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ , 13 % мол.  $\text{SnSe}_2$ , 13 % мол.  $\text{TiBiSe}_2$ , 657 К). Солідус системи утворюється нонваріантною евтектичною площиною ( $d9f2c15d9$ ), поверхнями закінчення первинних кристалізацій  $\sigma$ -фази ( $C'c13c15c7C'$ ),  $\mu'$ -фази ( $F'f1f2f3F'$ ), сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  ( $d1d2d9d6d1$ ), а також поверхнями закінчення сумісних кристалізацій  $\mu' + \sigma$  ( $f3c13c15f2f3$ ),  $\sigma + \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  ( $d6c7c15d9d6$ ) та  $\mu' + \text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  ( $f1f2d9d2f1$ ). Область гомогенності сполуки  $\text{TiBiSe}_2$  обмежена поверхнями  $C'c13c15c7C'$ ,  $C'c13c14c12CC'$ ,  $c13c14c16c15c13$ ,  $c7c8c16c15c7$ ,  $c14c16c8c12c14$ ,  $c8c9c11c8$ .

У середині трикомпонентної системи відбувається евтектоїдний процес на основі поліморфного перетворення сполуки  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ . Область гомогенності сполуки  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$  (рис. 4) складається з трьох областей: існування кристалів  $\mu'$ -фази ( $F'f1f2f3F'$ ,  $F'f1f5f4F'$ ,  $F'f3f7f4F'$ ,  $f1f2f10f5f1$ ,  $f4f5f10f7f4$ ),  $\mu$ -фази ( $f4f6f10f8f4$ ,  $f6f10f11f9f6$ ,  $f9f11f13f12f9$ ,  $f8f11f13f14f8$ ,  $f4f9f12f4f4$ ,  $f4f8f14f4f4$ ) та їх сумісної кристалізації  $\mu' + \mu$  ( $f4f5f10f7f4$ ,  $f4f6f10f8f4$ ,  $f4f5f6f4$ ,  $f4f7f8f4$ ,  $f5f6f10f5$ ,  $f7f8f10f7$ ). Завдяки утворенню за перитектичною реакцією і твер-

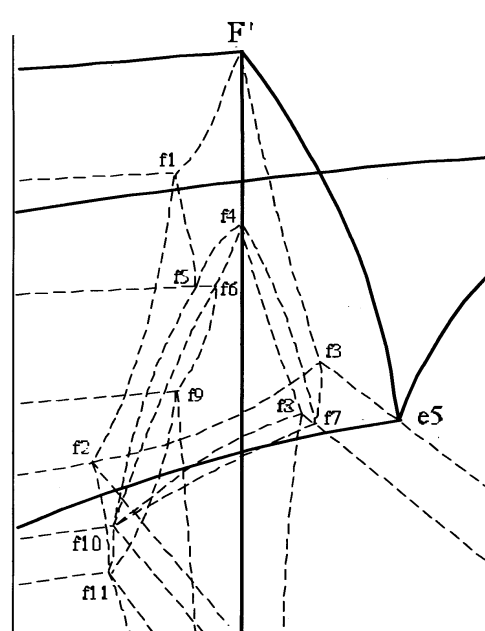


Рис. 4. Фрагмент діаграми стану часткової квазіпотрійної системи  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ — $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ — $\text{TiBiSe}_2$  в області поліморфного перетворення сполуки  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ .

дофазному розкладу тернарна сполука  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  існує в певному температурному інтервалі (її існування обмежене поверхнями  $d1d2d9d6d1$ ,  $d1d2d5d3d1$ ,  $d2d9d10d3d5d2$ ,  $d1d6d4d3d1$ ). Нижче евтектичної площини і вище за площину твердофазного розкладу сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  ( $d4f11c8d4$ ) тверда фаза поділена площиною поліморфного перетворення ( $d10f10c16d10$ ) на дві частини, які складаються з кристалів  $\sigma$ -,  $\mu'$ -фаз і сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  (у температурному інтервалі 657—637 К), а також кристалів  $\sigma$ -,  $\mu$ -фаз та сполуки  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$  (в температурному інтервалі 637—596 К). Нижче площини твердофазного розкладу тверда фаза є сумішшю  $\beta$ -,  $\sigma$ - та  $\mu$ -кристалів.

Проведені дослідження показали, що система  $\text{SnSe}_2$ — $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$ — $\text{TiBiSe}_2$  характеризується наявністю граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів, потрійними евтектичним та перитектичним процесами, поліморфізмом  $\text{Ti}_2\text{SnSe}_3$  та твердофазним розкладом  $\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ . Утворення нових тернарних і тетрарних проміжних фаз у системі не зафіксовано.

**РЕЗЮМЕ.** Методами дифференціального термічного (ДТА), рентгеновського фазового (РФА) аналізу, з використанням математичного моделювання на ЕВМ, дослідовані фазові рівноваги в квазітро-

иной системе  $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$ . Построена соответствующая пространственная диаграмма состояния. Показано, что система характеризуется сложным физико-химическим взаимодействием. Установлены границы растворимости исходных соединений и координаты невариантных процессов.

**SUMMARY.** The phase equilibria of the  $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TlBiSe}_2$  system were studied by differential thermal (DTA), X-ray powder diffraction (XRD) analysis and computer mathematic modulation. The space diagram of the quasiternary system was plotted. The ternary system is characterized by the complex physico-chemical interaction. The limited solid solutions are formed on base of binary and ternary compounds. The coordinates of nonvariant eutectic and peritectic interaction were established.

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. -2008. -77, № 1. -С. 3—21.
2. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий І.С., Цигика В.В. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 4. -С. 80—84.
3. Houepon R., Eholie R. // C. R. Acad. Sc. Paris. -1976. -C283, № 16. -P. 731—733.

4. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Азерб. хим. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
5. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. // Журн. неорган. химии. -1985. -30, № 6. -С. 1502—1506.
6. Збигли К.Р., Раевский С.Д. // Неорган. материалы. -1984. -20, №2. -С. 211—214.
7. Барчий І.С., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Там же. -1988. -24, №11. -С. 1791—1795.
8. Бабанлы М.Б., Замани И.С., Азизуллы Ахмадьяр, Кулиев А.А. // Журн. неорган. химии. -1990. -35, № 5. -С. 1285—1289.
9. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. // Там же. -2003. -48, № 12. -С. 2091—2096.
10. Гицу Д.В., Канцер В.Г., Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и их твердые растворы. -Кишинев: "Штиинца", 1986. -С. 308.
11. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий І.С. та ін. // Вісн. УжНУ. Сер. хім. -2008. -Вип. 19—20. -С. 89—92.
12. Козьма А.А., Барчий І.С., Переш Е.Ю., Цигика В.В. // Там же. -2009. -Вип. 21. -С. 6—12.
13. Барчий І.С. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.

Ужгородський національний університет

Надійшла 04.06.2010

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

**Ю.М. Вольфович, Ю.С. Дзязько, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская**

## **МЕТОД ЭТАЛОННОЙ КОНТАКТНОЙ ПОРОМЕТРИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНИТА**

Для исследования структуры неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами неорганического ионита гидратированного диоксида циркония, использован метод эталонной контактной порометрии. Порограммы разложены на лоренцовы составляющие, отнесение которых к структурным элементам матрицы и ионита рассчитано по гомогенной и гетерогенной глобулярным моделям. Справедливость такого подхода подтверждена данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что зарядовая селективность мембран обусловлена закупоркой матрицы агрегатами наночастиц ионита; размер пор, определяющих это свойство, оценен как 14 нм.

**ВВЕДЕНИЕ.** В отличие от полимерных неорганические мембраны характеризуются высокой химической и термической стабильностью, а также значительной механической прочностью и устойчивостью к загрязнению органическими веществами [1]. Благодаря этим уникальным качествам неорганические материалы широко применяются в баромембранных процессах разделения [1, 2]. Периодически рассматривается возможность

использования неорганических материалов и для электрохимически стимулированного разделения [3, 4], тем не менее отсутствие зарядовой селективности обуславливает низкую производительность и высокую энергоёмкость таких процессов. Отсутствие избирательности мембран по отношению к ионам того или иного знака заряда определяется тем, что известные способы синтеза неорганических мембран, в частности, нанесение акти-

© Ю.М. Вольфович, Ю.С. Дзязько, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская, 2010

вного слоя, предполагают термообработку при высоких температурах [5], в результате чего ионообменная функция мембран сводится к минимуму. Тем не менее модифицирование неорганической матрицы наночастицами неорганического ионита гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), проявляющего, в зависимости от кислотности среды, как катионо-, так и анионообменные свойства, приводит к появлению у мембран зарядселективных свойств в достаточно высококонцентрированных растворах [4, 6]. Предполагается, что формирование таких свойств обусловлено образованием наноразмерных пор в макропорах матрицы [7, 8], радиус которых был оценен на основании потенциометрических измерений [8]. Для выяснения генезиса зарядовой селективности у композиционных неорганических мембран целесообразно использование метода эталонной контактной порометрии (ЭКП), заключающегося в измерении равновесного относительно влагосодержания исследуемого образца от влагосодержания эталонного образца [9]. Метод позволяет диагностировать поры в широком диапазоне ( $3 \cdot 10^{-10}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  м) и, в отличие от ртутной порометрии, не предполагает разрушение мезопористой структуры, что неизбежно при высоких давлениях. ЭКП применяется для исследования углеродных материалов [10], в том числе нанотрубок [11], металлокерамики [12], полимерных [13] и многих других объектов. Цель данной работы состоит в выяснении механизма формирования зарядселективных свойств композиционных неорганических мембран с использованием данных ЭКП. Для верификации применяемых в работе подходов применяли также методы электронной микроскопии.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Объектом исследования являлась некоммерческая титаноксидная мембрана (ТАМІ GBMH) однородной структуры (не содержащая активный слой), полученная прессованием порошка  $\text{TiO}_2$  с последующей высокотемпературной термообработкой.

Метод модифицирования заключался в двукратном введении ГДЦ в матрицу и предполагал трансформацию золь→гидрогель→ксерогель непосредственно в ее порах [4, 6—8]. Условия термообработки полученной мембраны (423 К) обеспечивали сохранение ионообменной способности ГДЦ.

Порометрические измерения проводили при помощи установки производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрум-

кина РАН. В качестве рабочей жидкости использовали октан, предварительно мембраны термообрабатывали при 423 К. Разложение порограмм на лоренцовы составляющие осуществляли при помощи программы PeakFit v. 4.12. Математическая обработка порограмм включала разложение в интервалах радиуса ( $r$ ) пор  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  м и сопоставление данных для пиков, соответствующих  $1 \cdot 10^{-7}$  м. Критерием достоверности являлось совпадение этих максимумов в двух диапазонах, а также высокий коэффициент корреляции (0.99). Необходимость такой процедуры была обусловлена тем, что в области  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  м величины производной объема пор ( $V$ ) по радиусу крайне низки по сравнению с таковыми в диапазоне  $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  м.

Для исследования дисперсного ионита ГДЦ, синтезированного способом, аналогичным приведенному выше, а также керамики, полученной при измельчении немодифицированной мембраны, использовали трансмиссионный электронный микроскоп Leo 912 in-column CRYO EFTEM. СЭМ-изображения поперечного сечения мембран были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP. Предварительно поперечный срез шлифовали, подвергали ультразвуковой обработке в деионизированной воде, высушивали при 373 К и затем наносили тонкую пленку золота с помощью устройства SPI Module<sup>TM</sup> Sputter 12151-AX при давлении 100 Па.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** На рис. 1, а приведено ТЭМ-изображение ионообменной составляющей. Видно, что ГДЦ представляет собой глобулярные агрегаты (20—50 нм) более мелких наночастиц. На СЭМ-микрофотографии представлен поперечный разрез немодифицированной мембраны, на котором просматриваются частицы микронного размера, сферическая форма которых несколько искажена вследствие воздействия высокого давления (рис. 1, б). Кроме того, при спекании частицы образуют агрегаты неправильной формы. ТЭМ-изображение порошка керамики демонстрирует компактные частицы, на периферии которых располагаются агрегаты более мелких, размер которых составляет порядка 100 нм (рис. 1, в).

Форма и размер частиц ионита и матрицы, несомненно, определяют особенности пористой структуры композиционных мембран. На рис. 2 приведены порограммы — дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для мат-

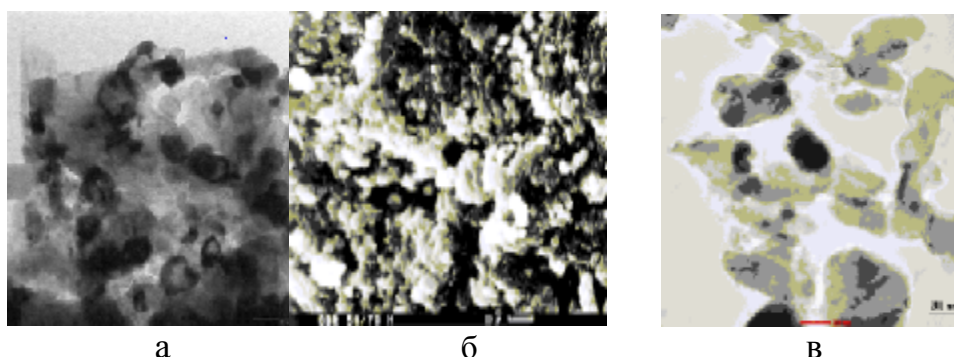


Рис. 1. Микрофотографии дисперсного ГДЦ (а), поперечного среза немодифицированной матрицы (б) и порошка керамики, полученного механической обработкой матрицы (в). Изображения: ТЭМ (а, в) и СЭМ (б).

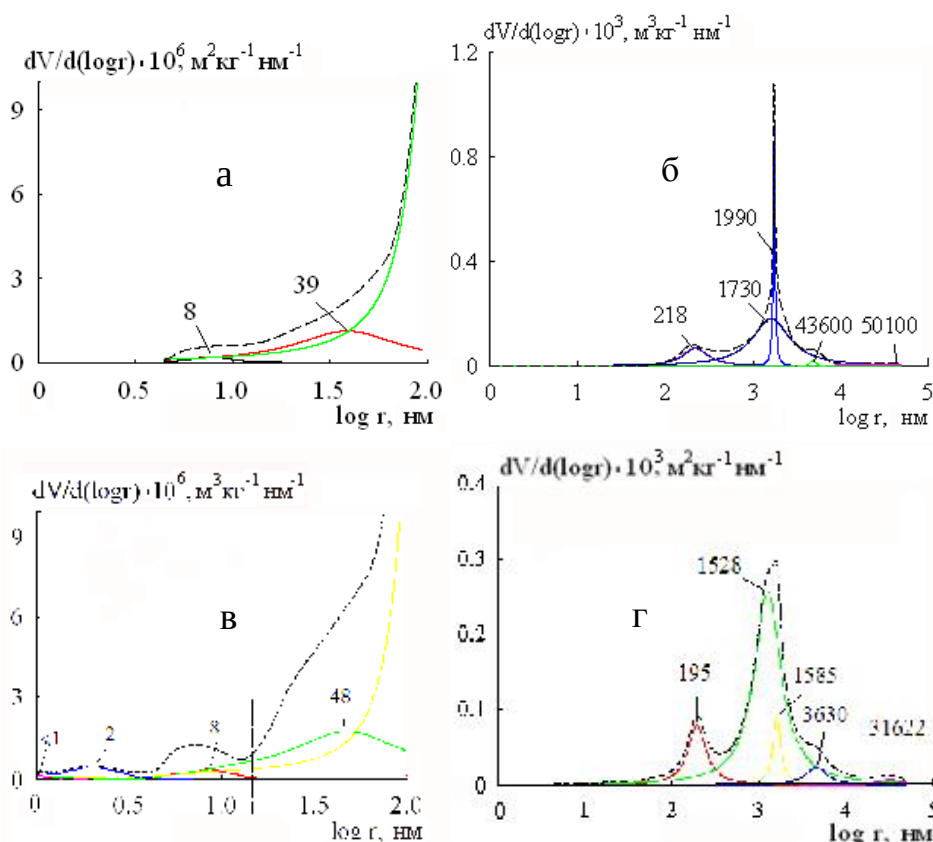


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для немодифицированной (а, б) и модифицированной (в, г) мембран в диапазоне  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  м (а, в) и  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  м (б, г). Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, сплошные — рассчитанным. Вертикальная линия (в) указывает на поры, определяющие зарядовую селективность.

рицы и модифицированной мембраны. На кривых  $dV/d(\log r)$ — $\log r$  заметны несколько максимумов. Введение ионита в матрицу приводит к появлению дополнительных пиков в нанометровом диапазоне.

верхности, иными словами, учитывается вклад всех типов пор. При этом пористость может быть оценена как из порометрических данных, так и из величин кажущейся и истинной плотности, опре-

Для отнесения максимумов к тем или иным элементам структуры использовали гомогенную и гетерогенную глобулярные модели, разработанные для моно- и полидисперсных материалов соответственно [14, 15]. Согласно гомогенной глобулярной модели, твердая фаза представляет собой совокупность одинаковых контактирующих сферических частиц. Промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В каждое расширение (полость поры) ведут несколько проходов (горл пор) из соседних расширений. Параметрами глобулярной модели выбраны радиус глобул ( $r_g = 3/\rho S_0$ , где  $\rho$  — истинная плотность;  $S_0$  — удельная поверхность, соответствующая общей поверхности всех типов пор); число касаний глобул с соседями, зависящее от упаковки глобул, которая может быть идентифицирована по пористости ( $\epsilon_0$ ); радиусы горл ( $r_g$ ) и полостей ( $r_p$ ) пор, рассчитываемые из радиуса частиц при помощи специальных множителей для каждого типа упаковки [15]. При расчетах по гомогенной модели используются величины общих пористости и по-

Параметры глобулярных моделей для немодифицированной мембраны и слоя ионита

| Параметр                                                            | Гомогенная модель                   |                                       | Гетерогенная модель |                                     |                                       |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
|                                                                     | Матрица                             | Ионит                                 | Глобулы             | Матрица                             | Ионит                                 |
| $\epsilon_0$                                                        | 0.23                                | 0.29                                  |                     | —                                   |                                       |
| $\epsilon$                                                          | —                                   | —                                     | I                   | 0.21                                | 0.26                                  |
| Упаковка глобул                                                     | Кубическая гране-<br>центрированная | Кубическая объем-<br>ноцентрированная | II                  | 0.02                                | 0.03                                  |
| Число касаний<br>глобул с соседними                                 | 12                                  | 8                                     | I                   | Кубическая гране-<br>центрированная | Кубическая объем-<br>ноцентрированная |
| $S_0, \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$                             | 820                                 | $1.05 \cdot 10^5$                     | II                  | Кубическая гране-<br>центрированная | Кубическая объем-<br>ноцентрированная |
| $S_0 \frac{\epsilon_0}{\epsilon}, \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ | —                                   | —                                     | I                   | 2                                   | 8                                     |
| $r_{\text{ч}} \cdot 10^9, \text{ м}$                                | 859                                 | 7                                     | II                  | 12                                  | 8                                     |
| $*r_{\text{г}} \cdot 10^9, \text{ м}$                               | 133 (204)                           | 1 ( $\leq 1$ )                        | —                   | —                                   | —                                     |
| $**r_{\text{п}} \cdot 10^9, \text{ м}$                              | 355 (1730)                          | 2 (2)                                 | I                   | 201                                 | $3.06 \cdot 10^4$                     |
|                                                                     |                                     |                                       | II                  | 8176                                | $7.77 \cdot 10^5$                     |
|                                                                     |                                     |                                       | I                   | 3500                                | 23                                    |
|                                                                     |                                     |                                       | II                  | 86                                  | 5                                     |
|                                                                     |                                     |                                       | I                   | 542 (204)                           | 5 (8)                                 |
|                                                                     |                                     |                                       | II                  | 13 (8)                              | 1 ( $\leq 1$ )                        |
|                                                                     |                                     |                                       | I                   | 1449 (1730)                         | 9 (8)                                 |
|                                                                     |                                     |                                       | II                  | 36 (39)                             | 2 (2)                                 |

\* I — глобулы большего размера, II — меньшего; \*\* в скобках приведены экспериментальные значения, идентифицируемые по порограммам.

деленных независимым путем. Найденные параметры представлены в таблице.

Видно, что в случае незаполненной матрицы расчет по гомогенной модели дает величины  $r$ , порядок которых соответствует максимумам  $2.04 \cdot 10^{-7}$  и  $1.73 \cdot 10^{-6}$  м. Таким образом, основными структурообразующими элементами матрицы являются сферы микронного размера, что согласуется с данными СЭМ-микроскопии. Анализ положения, ширины и интенсивности пиков позволяет заключить, что максимум при  $2.04 \cdot 10^{-7}$  м отвечает горлам пор, а при  $1.73 \cdot 10^{-6}$  м — полостям. Тем не менее следует отметить, что рассчитанные данные несколько ниже экспериментальных, особенно для полостей пор. Это позволяет предположить, что структурообразующими элементами матрицы являются глобулы не только микронного, но и меньшего размера. Наличие двух максимумов в нанометровом диапазоне указывает на справедливость такого подхода.

Для идентификации указанных пиков использовали гетерогенную глобулярную модель, пред-

полагающую выделение на дифференциальных кривых распределения областей, отвечающих частицам того или иного размера, и затем нахождение объема и поверхности соответствующих пор по интегральным кривым [13]. На наш взгляд, для точной оценки размера частиц целесообразен пересчет поверхности, формируемой глобулами определенного диаметра, на общую пористость. Иными словами, поверхность, обусловленная частицами одного размера, определяется как  $S_0 \cdot \epsilon_0 / \epsilon$ , где  $\epsilon$  — пористость за счет этих частиц, которая может быть определена только по порограммам. Данное соотношение отвечает поверхности вещества, состоящего из сфер одинакового размера, пористость которого составляет  $\epsilon_0$ . Предполагается также, что плотность упаковки частиц разного размера одинакова и определяется значением общей пористости.

Анализ порограммы для исходной матрицы позволил выделить 2 вида частиц: с большим ( $3.5 \cdot 10^{-6}$  м) и меньшим ( $8.6 \cdot 10^{-8}$  м) радиусами, в таблице эти частицы обозначены как I и II соответственно. Большие частицы формируют поры, ко-

торым соответствуют максимумы при  $1.73 \cdot 10^{-6}$  (полости) и  $2.18 \cdot 10^{-7}$  (горла) м, а меньшие — поры с радиусами  $3.9 \cdot 10^{-8}$  и  $8.0 \cdot 10^{-9}$  м. Три максимума —  $1.99 \cdot 10^{-6}$ ,  $4.36 \cdot 10^{-6}$  и  $5.01 \cdot 10^{-5}$  м не укладываются в рамки глобулярной модели, о чем свидетельствует снижение их интенсивности с увеличением значения  $r$ . Эти поры формируются, вероятно, за счет агрегатов неправильной формы, образующихся при спекании (рис. 1, б). Следует также отметить, что соотношение между радиусами горл и полостей пор для частиц I значительно больше рассчитанных. Это можно объяснить, с одной стороны, перекрыванием пика, отвечающего полости пор, с максимумом при  $4.36 \cdot 10^{-6}$  м и, особенно, с интенсивным пиком при  $1.99 \cdot 10^{-6}$  м. С другой стороны, деформация частиц и их максимальное уплотнение при высоком давлении могут приводить к отклонениям от значений параметров глобулярной модели. Подтверждением этому предположению служат литературные данные [15] (рис. 3) — при увеличении плотности упаковки глобул уменьшается соотношение  $r_r/r_q$ , в то время как при переходе от кубической объемноцентрированной упаковки к кубической гранецентрированной происходит увеличение  $r_{II}/r_q$ . Очевидно, для прессованных материалов разность между этими соотношениями еще более возрастает. Об этом свидетельствует завышенная по сравнению с экспериментальной величина радиуса горл пор и заниженная — полостей. Между тем рассчитанные значения  $r_r$  и  $r_q$  для меньших частиц находятся в хорошем соответствии с экспериментальными. Таким образом,

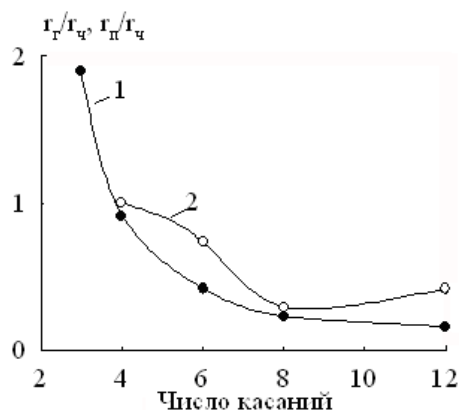


Рис. 3. Соотношения радиусов горл пор и частиц (1), полостей пор и частиц (2) по данным [15]. Число касаний 3 отвечает рыхлой упаковке сфер, 4 — тетраэдрической, 6 — простой кубической, 8 — кубической объемноцентрированной, 12 — кубической гранецентрированной.

отклонение от глобулярной модели демонстрируют частицы I, в большей степени подвергающиеся воздействию высокого давления.

Из величин поверхности, обеспечиваемой глобулами того или иного размера, и поверхности единичной сферы рассчитано количество глобул на единицу массы, которое составляет  $1.21 \cdot 10^{14}$  (частицы I) и  $5.40 \cdot 10^{16}$  (частицы II)  $\text{кг}^{-1}$ , таким образом, количество меньших частиц превышает количество больших приблизительно в 450 раз. В то же время поверхность сферы I больше поверхности сферы II приблизительно в 1650 раз. Следовательно, основными структурообразующими элементами матрицы являются частицы I, на поверхности которых эпизодически локализованы единичные агрегаты частиц II. Подтверждением этому служат расчеты по гомогенной модели: диаметр частиц, полученный таким образом, и диаметр частиц I являются величинами одного порядка.

На порограммах для модифицированной мембраны (см. рис. 2, в, г) заметны два дополнительных пика в интервале  $1 \cdot 10^{-9}$ — $3 \cdot 10^{-9}$  м, менее интенсивный из которых отвечает горлам пор, а более интенсивный — полостям. Появление дополнительных максимумов, безусловно, связано с наличием слоя ионита в порах матрицы. Общие пористость и поверхность слоя (см. таблицу) были определены по порометрическим данным и по привесу мембраны, как изложено в [8]. Расчеты по гомогенной и гетерогенной моделям дают весьма близкие радиусы частиц  $7.0 \cdot 10^{-9}$  и  $4.5 \cdot 10^{-9}$  м соответственно. Таким образом, основными структурообразующими элементами ГДЦ являются наноразмерные частицы.

Следует также отметить, что в случае заполненной мембраны интенсивности пиков, относящихся к матрице (в диапазоне  $4.0 \cdot 10^{-9}$ — $1.0 \cdot 10^{-7}$  м), возрастают, тем не менее прослеживается тенденция к сдвигу максимумов в сторону больших значений  $r$ , хотя вполне логично было бы ожидать их смещение в противоположном направлении. Данный факт, вероятно, обусловлен образованием агрегатов наночастиц ГДЦ. Расчеты по гетерогенной модели дают весьма близкие величины радиусов горл и полостей пор, которые, в свою очередь, близки к значению  $r_r$  для частиц II матрицы. Очевидно, три этих пика весьма близки также по ширине и интенсивности, что делает невозможным их разделение, особенно учитывая их невысокий вклад в общую пористость.



Смещение пика с максимумом  $3.9 \cdot 10^{-8}$  м в сторону больших значений  $r$ , а также возрастание его интенсивности и уширение свидетельствует о формировании еще более сложной структурной единицы ГДЦ (частицы III), расчет которой затруднен вследствие перекрывания указанного пика с максимумом, который относится к полостям пор, образуемым частицами II матрицы.

Принимая во внимание объем единичной сферы и общей пористости ГДЦ, количество мельчайших частиц в агрегате было оценено как 12. С учетом поверхности, приходящейся на частицы I и II, а также на единичные сферы, это количество составляет  $1.63 \cdot 10^5$ . Следовательно, большая часть глобул II не агрегирована, они, по-видимому, осаждаются на стенках наиболее узких пор матрицы.

Для модифицированной мембраны максимумы, отвечающие  $r > 1 \cdot 10^{-7}$  м, смещены в сторону более низких значений  $r$ , кроме того, их интенсивность снижается, что, очевидно, является результатом гофрировки стенок пор мембраны.

Ранее [8] из потенциометрических измерений нами было найдено, что радиус пор модифицированной мембраны, обуславливающих ее зарядовую селективность, составляет  $1.3 \cdot 10^{-8}$  м. Это весьма близко к наибольшей величине, соответствующей пику с максимумом  $8.0 \cdot 10^{-9}$  м, то есть  $1.4 \cdot 10^{-8}$  м. Данное соотношение вполне логично, поскольку зарядовая селективность мембран определяется порами наибольшего размера. Наиболее крупные частицы III ионита, по-видимому, локализованы на стенках пор матрицы, с другой стороны, поры, образуемые этими частицами, закупорены, в свою очередь, агрегатами ГДЦ. Для упрощения частицы III на рисунке не показаны.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что избирательность композиционных мембран по отношению к ионам того или иного заряда обусловлена закупоркой пор матрицы, образуемых крупными частицами I (рис. 4). Иными словами, поры, формирующие зарядовую селективность, представляют собой горла пор, образуемые агрегатами наночастиц ГДЦ.

Таким образом, метод контактной эталонной порометрии, данные которого позволяют осуществлять расчеты по гомогенной и гетерогенной моделям, может быть использован для диагностики весьма сложной структуры неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами ионита. Это, несомненно, подтверждает

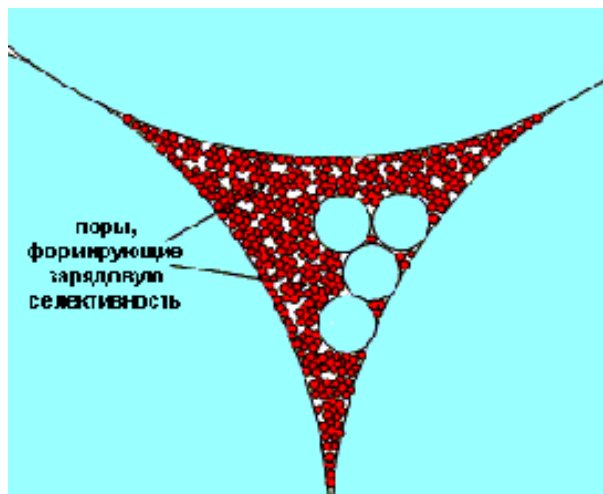


Рис. 4. Закупорка пор матрицы (O) агрегатами наночастиц ГДЦ (●).

ет практическую ценность метода, коммерциализация которого началась с 2003—2004 годов.

**РЕЗЮМЕ.** Для дослідження структури неорганічних композиційних мембран, модифікованих наночастинками неорганічного йоніту — гідратованого діоксиду цирконію, використано метод еталонної контактної порометрії. Порограми розкладено на лоренцові складові, віднесення яких до структурних елементів матриці та йоніту розраховано за гомогенною та гетерогенною глобулярними моделями. Справедливість такого підходу підтверджено даними скануючої та трансмісійної електронної спектроскопії. Показано, що зарядова селективність мембран обумовлена закоркуванням матриці агрегатами наночасток йоніту: розмір пор, які визначають цю властивість, оцінено як 14 нм.

**SUMMARY.** The method of standard contact porometry was applied for diagnostics of inorganic composite membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchanger like hydrated zirconium dioxide. Lorentz functions were used to factorize the porogrammes, the maxima of which have been related to structure elements of matrix and ion-exchanger by means of calculation according to both homogeneous and heterogeneous globular models. Validity of this approach has been confirmed by scanning and transmission electron microscopy. Charge selectivity of the membranes was shown to be due to clogging of matrix pores with ion-exchanger nanoparticle aggregates. A size of the pores, which determine this property, has been estimated as 14 nm.

1. Siskens C.A.M. // Membrane Science and Technology. Ser. 4: Fundamentals of Inorganic Membrane Science



- and Technology. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 619—639.
2. Kumar M.S., Roy S. // Separ. Sci. Technol. -2008. -**43**, № 5. -P. 1034—1064.
  3. Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V., Sanchez E., Mestre S. // J. Membr. Sci. -2008. -**323**, № 1. -P. 213—220.
  4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapique F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
  5. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A. et al. // J. Membr. Sci. -2002. -**207**, № 1. -P. 73—89.
  6. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.
  7. Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. // Химия и технол. воды. -2009. -**31**, № 6. -С. 653—664.
  8. Беляков В.Н., Дзязько Ю.С., Вольфович Ю.М. и др. // Доп. НАН України. -2009. -№ 11. -P. 121—127.
  9. Volfkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. // Int. J. Nanotechnol. -2005. -**2**, № 3. -P. 292—302.
  10. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Кулова Т.Л. // Электрохимия. -2008. -**44**, № 3. -С. 300—308.
  11. Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Ефимов О.Н. и др. // Там же. -2002. -**38**, № 6. -С. 745—752.
  12. Divisek J., Volfkovich Yu.M., Wilkenhoner R. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**29**, № 2. -P. 153—163.
  13. Volfkovich Yu.M., Sergeev A.G., Zolotova T.K. et al. // Electrochim. Acta. -1998. -**44**, № 10. -P. 1543—1558.
  14. Карнаухов А.П. // Сб. Моделирование пористых материалов. -Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1976. -С. 42—59.
  15. Карнаухов А.П. // Кинетика и катализ. -1971. -**12**, № 4. -С. 1025—1033.

Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва  
Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.03.2010

УДК 544.478.1

С.А. Соловьев, П.И. Кириенко, А.В. Щвец

## РОЛЬ Pd И ВТОРИЧНОГО НОСИТЕЛЯ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ ) В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА $\text{Co}_3\text{O}_4$ /КОРДИЕРИТ В КОНВЕРСИИ CO, NO И УГЛЕВОДОРОДОВ

Показано, что введение Pd в состав катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит приводит к повышению его активности в модельных реакциях трехкомпонентных превращений ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ). Это обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и появлением низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у оксиднокобальтового катализатора. Вторичный носитель не способствует увеличению активности каталитической композиции Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  в реакциях окисления CO и  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  кислородом вследствие проявления эффекта “сильного взаимодействия” активного компонента с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) используют структурированные катализаторы на основе платиновых металлов (Pt, Pd, Rh), нанесенных на керамические или металлические блоки [1]. Эти катализаторы эффективны в процессах одновременной нейтрализации CO,  $\text{NO}_x$  и углеводородов (TWC), однако являются достаточно дорогостоящими. На их изготовление расходуется значительная часть ежегодно добываемых платиновых металлов [2]. Поэтому минимизация содержания платиновых металлов в составе катализаторов трехкомпонентных превращений ( $\text{CO}/\text{NO}_x/\text{C}_n\text{H}_m$ ) яв-

ляется в настоящее время одной из важнейших задач научных исследований и практических разработок [3].

Альтернативой катализаторам на основе платиновых металлов могут быть комбинированные каталитические системы, в состав которых входят оксиды переходных металлов (индивидуально или в сочетании с оксидами редкоземельных элементов), промотированные добавками небольшого количества металлов платиновой группы [4, 5]. Значительный интерес в этом плане представляет композиция Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , поскольку при введении палладия в состав оксидных кобальтовых систем на-

блюдается синергетический эффект увеличения их активности в ряде окислительно-восстановительных реакций [4, 6]. Кроме того, катализаторы на основе палладия и оксидов переходных металлов в ряде случаев проявляют более высокую устойчивость к действию серосодержащих соединений, чем  $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$  [7].

Важным компонентом структурированных катализаторов является вторичный носитель. Его роль заключается в формировании нужной морфологии поверхности, обеспечении стабильной и прочной связи каталитически активных компонентов с материалом основы. Вторичный носитель способствует увеличению дисперсности активного компонента и повышению его производительности, что позволяет минимизировать содержание платиновых металлов в составе катализаторов. Наиболее часто в качестве вторичного носителя используют низкотемпературные формы оксида алюминия с различными модифицирующими добавками [8], а также оксид циркония [9, 10].

Однако влияние вторичного носителя, в частности низкотемпературных модификаций оксида алюминия, на физико-химические характеристики катализаторов, содержащих оксиды переходных металлов, может быть негативным вследствие взаимодействия нанесенных компонентов с образованием термодинамически устойчивых и малоактивных композиций [11].

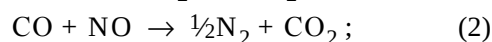
Цель данной работы — исследование роли платинового металла ( $\text{Pd}$ ) и вторичного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) в составе оксиднокобальтового ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) катализатора, приготовленного на керамическом блочном носителе, для очистки выхлопных газов ДВС от монооксида углерода, углеводородов, оксида азота (II).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве носителя катализаторов использовали керамические блочные матрицы сотовой структуры из синтетического кордиерита ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$ ), основные характеристики которых приведены в работе [8]. Катализаторы готовили путем нанесения компонентов на фрагмент блока в следующем порядке: оксид алюминия или циркония (если использовали вторичный носитель); оксид кобальта; палладий. Вторичный носитель ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$ ) наносили методом пропитки по влагоемкости из раствора оксинитрата алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot (\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (методика описана в работе [8]) или оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) соответственно. Формирование каталитического покрытия

осуществляли, последовательно пропитывая носитель по влагоемкости водными растворами солей  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , с сушкой в атмосфере воздуха при температуре  $110^\circ\text{C}$  и прокаливанием при  $600^\circ\text{C}$  для образования на поверхности блока необходимых фаз активных компонентов.

Для проведения исследований были приготовлены катализаторы следующего состава нанесенной фазы: 5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 0.1 %  $\text{Pd}$ ; 0.2 %  $\text{Pd}$ ; 0.1 %  $\text{Pd}/5\% \text{Co}_3\text{O}_4$ ; 0.1 %  $\text{Pd}/5\% \text{Co}_3\text{O}_4/4.8\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.1 %  $\text{Pd}/5\% \text{Co}_3\text{O}_4/9\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0.1 %  $\text{Pd}/5\% \text{Co}_3\text{O}_4/5\% \text{ZrO}_2$ .

Активность катализатора характеризовали конверсией  $\text{CO}$  в реакциях (1), (2) и окислением гексана в реакции (3):



Использовали следующие составы реакционных смесей в гелии (% об.):  $\text{CO} - 0.2$ ,  $\text{O}_2 - 1.0$  (1);  $\text{CO} - 0.2$ ,  $\text{NO} - 0.2$  (2);  $\text{C}_6\text{H}_{14} - 0.3$ ,  $\text{O}_2 - 5.0$  (3). Опыты проводили в установке проточного типа при объемной скорости газового потока  $20000 \text{ ч}^{-1}$  на фрагменте каталитического блока диаметром 8 мм и высотой 13 мм (вес — 0.33 г), помещенного в кварцевый реактор. Анализ компонентов и продуктов реакции — хроматографический (Кристаллюкс 4000М, колонки —  $\text{CaA}$  ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ) и Полисорб-1 ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ )).

Окислительно-восстановительные свойства катализаторов исследовали методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВВ) в проточной установке с непрерывным хроматографическим контролем количества водорода, расходуемого на восстановление. Использовали газовую смесь, содержащую 10.0 % об.  $\text{H}_2$  в аргоне. Навеска катализатора — 0.33 г, скорость повышения температуры —  $17 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$  в интервале  $20-650^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на приборе BRUKER AXS GmbH D8 ADVANCE в монокроматизированном (никелевый фильтр)  $\text{CuK}_\alpha$  излучении ( $\lambda = 0.15184 \text{ нм}$ ), фазовый состав анализировали с использованием базы данных PDF-2 2006.

Для исследования методом РФА были приготовлены массивные образцы с такими же соотношениями и очередностью введения компонентов, как и в нанесенных катализаторах.

Удельную поверхность образцов определяли

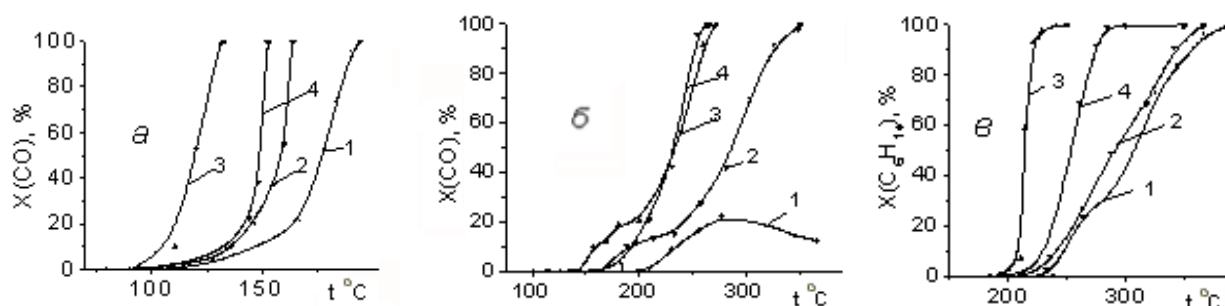


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии СО в реакциях  $\text{CO} + \text{O}_2$  (а) и  $\text{CO} + \text{NO}$  (б) и гексана в реакции  $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{O}_2$  (в) на катализаторах: 1 — 5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит; 2 — 0,1 % Pd/кордиерит; 3 — 0,2 % Pd/кордиерит; 4 — 0,1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит.

хроматографическим методом тепловой десорбции аргона на приборе ГХ-1.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Рассмотрим влияние Pd на активность катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит

На рис. 1 приведены результаты исследования активности приготовленных катализаторов в реакциях окисления СО кислородом (а) и оксидом азота (II) (б), а также глубокого окисления гексана кислородом (в). Сопоставление зависимостей на рис. 1 показывает, что добавка палладия увеличивает активность оксиднокобальтового катализатора в реакциях окисления СО и гексана. Оксиднокобальтовый катализатор в реакции  $\text{CO} + \text{NO}$  (рис. 1, а, кривая 1) имеет низкую активность (<20 % конверсии СО), поскольку при температурах 350 °С и выше происходит его частичное восстановление в условиях катализа.

Увеличение активности оксиднокобальтового катализатора в реакциях (1)–(3) после введения палладия может быть обусловлено образованием на его поверхности активных центров типа кластеров, которые включают катионы переходного металла и металла платиновой группы. Это способствует формированию дополнительных кислородных вакансий и увеличению подвижности кислорода в составе катализатора [12, 13], что проявляется как сдвиг температуры максимума на кривых ТПВВ в область более низких температур и появлению низкотемпературного пика (рис. 2, кривые 1 и 2). Следует отметить, что наличие низкотемпературного пика наблюдали также при ТПВВ  $\text{CO}$  [4], поэтому его присутствие в спектре ТПВВ не может быть обусловлено только спilloвером атомарного водорода от палладия на оксидную составляющую катализатора.

Особо существенным является то, что катали-

затор состава 0,1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит в реакции  $\text{CO} + \text{NO}$  (рис. 1, б, кривая 4) не уступает по активности палладиевому катализатору, содержащему вдвое больше палладия — 0,2 % Pd (рис. 1, б, кривая 3).

Известно, что механизм восстановления NO монооксидом углерода на металлах платиновой группы, в частности на Pd, включает стадию диссоциативной адсорбции оксида азота(II) [14]. В работе [15] показано, что палладий в составе катализатора Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обеспечивает спilloвер кислорода, образовавшегося в результате диссоциации NO, на оксид кобальта, где происходит его взаимодействие с монооксидом углерода. За счет этого преодолевается кислородная пассивация катализатора Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и обеспечивается высокая активность в реакции восстановления оксидов азота. Поэтому активность катализаторов в реакциях  $\text{CO} + \text{O}_2$  и  $\text{CO} + \text{NO}$  должна из-

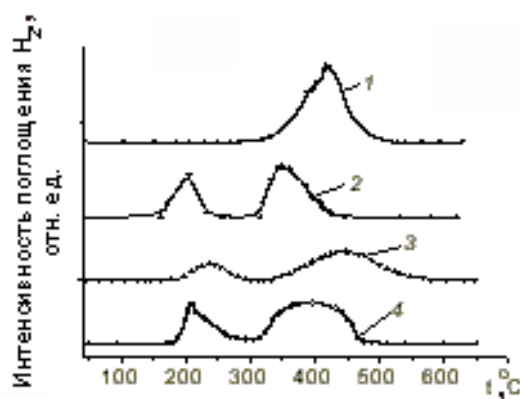


Рис. 2. Профили кривых температурной зависимости восстановления водородом катализаторов: 1 — 5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит; 2 — 1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит; 3 — Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит; 4 — 0,1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /5 %  $\text{ZrO}_2$ /кордиерит.

меняться симбатно. При сопоставлении зависимостей на рис. 1, *a* и рис. 1, *б* видно, что допирование оксиднокобальтового катализатора палладием увеличивает его активность в реакции окисления СО как кислородом, так и NO.

Роль палладия в составе катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит проявляется также в увеличении стабильности каталитической композиции Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  в условиях реакции  $\text{CO} + \text{NO}$  при эквимольном соотношении реагентов. Это может быть обусловлено тем, что палладий облегчает межфазную диффузию атомарного кислорода, образовавшегося при диссоциации NO, на оксидную составляющую катализатора и тем самым поддерживает ее в окисленном состоянии [16].

Исследовано влияние вторичного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ ) на активность катализаторов Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит. Роль вторичного носителя в виде высокодисперсного оксида алюминия заключается в увеличении удельной поверхности структурированного носителя. Установлено, что при нанесении  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в количестве 4.8 % мас. происходит увеличение поверхности керамического блочного носителя из кордиерита от 0.45 до 6.0  $\text{м}^2/\text{г}$ , в количестве 9.0 % мас. — до 9.0  $\text{м}^2/\text{г}$ .

На рис. 3 приведены зависимости, характеризующие влияние вторичного носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) на активность палладий-оксиднокобальтового катализатора в исследуемых реакциях. Их анализ показывает, что вторичный носитель в виде  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{ZrO}_2$  не способствует увеличению активности катализаторов в реакциях окисления монооксида углерода (рис. 3, *a*) и гексана (рис. 3, *в*) кислородом.

В реакции  $\text{CO} + \text{NO}$  наибольшая активность наблюдается у катализатора Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /MeO<sub>x</sub>/кордиерит (MeO<sub>x</sub> =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), с содержанием вторичного носителя 4.8 % мас. (рис. 3, *б*, кривые 2,4).

Увеличение концентрации оксида алюминия до 9 % мас. приводит к снижению активности катализатора (рис. 3, *б*, кривая 3).

Результаты ТПВВ катализатора, который содержит оксид алюминия (рис. 2, кривая 6), показывают, что температуры начала восстановления и максимума на кривой ТПВВ смещены в область более высоких температур, интенсивность пиков ТПВВ существенно меньше по сравнению с образцом без  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2, кривая 3). Следовательно, наличие оксида алюминия приводит как к увеличению прочности связи кислорода с катализатором, так и к снижению концентрации реакционно-способного кислорода, что влечет уменьшение активности катализатора в окислительно-восстановительных реакциях. Это может быть следствием протекания топочимических реакций между оксидами кобальта и алюминия с образованием менее активной каталитической композиции, проявлением эффекта “сильного взаимодействия” активный компонент — носитель, как это отмечалось в работе [11]. На кривой ТПВВ катализатора, содержащего вторичный носитель в виде оксида циркония (рис. 2, кривая 4), также наблюдается сдвиг температуры как начала восстановления, так и максимумов на кривых ТПВВ в более высокотемпературную область по сравнению с палладий-оксиднокобальтовым катализатором (рис. 2, кривая 2). Следует отметить, что присутствие  $\text{ZrO}_2$  в составе катализатора Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит не приводит к такому заметному снижению интенсивности пиков ТПВВ, как это наблюдалось для образца, содержащего  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Исследования методом РФА показали, что при температуре приготовления катализатора (600 °C) образуется сложный оксид алюминия и кобальта структуры шпинели —  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $2\theta = 31.2^\circ, 36.8^\circ, 55.55^\circ, 58.4^\circ, 65.15^\circ$ ), который являет-

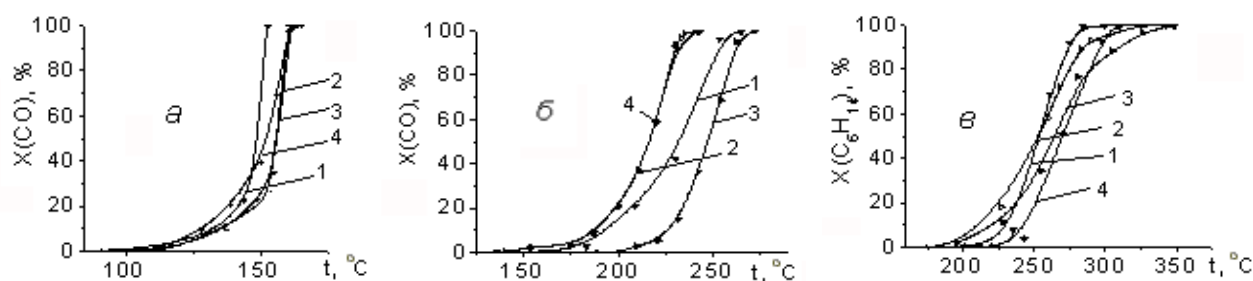


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии СО в реакциях  $\text{CO} + \text{O}_2$  (*a*) и  $\text{CO} + \text{NO}$  (*б*) и гексана в реакции  $\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{O}_2$  (*в*) на катализаторах: 1 — 0.1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордиерит; 2 — 0.1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /4.8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит; 3 — 0.1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /9 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /кордиерит; 4 — 0.1 % Pd/5 %  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /5 %  $\text{ZrO}_2$ /кордиерит.

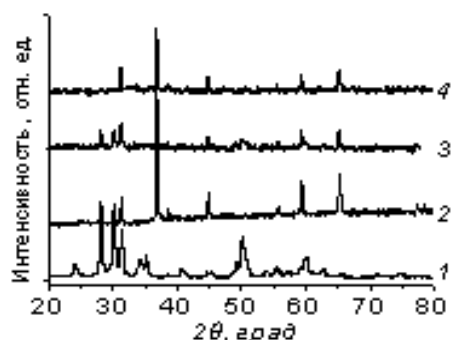


Рис. 4. Дифрактограммы образцов: 1 —  $\text{ZrO}_2$ ; 2 —  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; 3 —  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ ; 4 —  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ся менее активным по сравнению с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в реакциях с участием молекулярного кислорода [11] (рис. 4, кривая 4). Оксид циркония, синтезированный по используемой методике, образуется в виде смеси моноклинной и орторомбической фаз  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3, дифрактограмма 1). В составе оксидной кобальт-циркониевой композиции смешанных оксидных фаз не обнаружено (рис. 3, дифрактограмма 3).

Снижение активности катализатора с вторичным носителем в реакциях окисления CO и гексана кислородом и уменьшение интенсивности пика ТПВВ также может быть объяснено частичным восстановлением в процессе шпинелеобразования более активного  $\text{Co}^{3+}$ , который присутствует в октаэдрических позициях сложного оксида  $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}_2\text{O}_4$  [17], до менее активного  $\text{Co}^{2+}$ , находящегося в тетраэдрических позициях шпинели  $\text{Co}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$  [18].

В целом можно констатировать, что наличие вторичного носителя в виде оксида алюминия или оксида циркония не способствует повышению активности каталитических систем, содержащих  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в процессах трехкомпонентной очистки газовых выбросов ДВС. Некоторое увеличение активности в реакции  $\text{CO}+\text{NO}$  палладий-оксидно-кобальтового катализатора, содержащего 4,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5 %  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3, б, кривые 2,4), может быть обусловлено повышением дисперсности палладия, который отвечает за диссоциативную адсорбцию NO, а также более высокой активностью оксидных кобальт-алюминиевых и кобальт-циркониевых композиций в процессе восстановления NO, по сравнению с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [19].

Таким образом, показано, что введение Pd в состав оксиднокобальтового катализатора при-

водит к повышению его активности в реакциях трехкомпонентных превращений ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ). Это обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и появлением низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у оксидных катализаторов. Вторичный носитель не способствует увеличению активности каталитической композиции Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  вследствие образования малоактивной кобальт-алюминиевой шпинели на стадии приготовления катализатора, проявлением эффекта “сильного взаимодействия” между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наличие вторичного носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в составе катализатора будет аргументированным лишь при необходимости повышения эффективности очистки от оксидов азота.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що введення Pd до складу катализатора  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /кордієрит приводить до підвищення його активності в модельних реакціях трикомпонентних перетворень ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ). Це обумовлено зменшенням міцності зв'язку кисню з катализатором і появою низькотемпературної форми кисню поверхні, яка відсутня у оксиднокобальтового катализатора. Вторинний носій не сприяє збільшенню активності каталітичної композиції Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  у реакціях окиснення CO і  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  киснем внаслідок проявлення ефекту “сильної взаємодії” активного компоненту з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$ .

**SUMMARY.** It is shown that Pd introduction in composition of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /cordierite catalyst results in increase of its activity in model TWC ( $\text{CO}/\text{NO}/\text{C}_n\text{H}_m$ ) reactions. Such a phenomenon is caused by reduction of binding strength of oxygen with the catalyst and appearance of the low-temperature form of surface oxygen which is absent in cobalt oxide catalytic composition. The second support doesn't promote an increase in activity of Pd- $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst in the oxidation reactions of CO and  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  by oxygen because of the effect of “strong interaction” between active component and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{ZrO}_2$ .

1. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. // Catal. Today. -2003. -77, № 1-2. -P. 419—449.
2. Дробот Д.В., Буслаева Т.М. // Рос. хим. журн. -2001. -45, № 2. -С. 46—55.
3. Sigov A.S., Yevdokimov A.A., Shinkarenko V.V. On the global Platinum-palladium revolution and educational problems 3<sup>rd</sup> Int. Conf. “XI'AN-PM'2008, Platinum metals in modern industry, hydrogen energy and life-support spheres” (Xi'an, China, 23-26 june, 2008). -P. 1—4.
4. Luo J.Y., Meng M., Li X. et al. // J. Catal. -2008. -254. -P. 310—324.
5. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н.

- и др. // Химия в интересах устойчивого развития. -2005. -13. -С. 737—742.
6. Marques R., Mazri L., Da Costa S. // Catal.Today. -2008. -137. -Р. 179—184.
7. Artizzua P., Garbowskia E., Primeta M. // Catal.Today, 1999. - 47. -Р. 83—93.
8. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 1. -С. 50—54.
9. Pecchia G., Reyesa P., Gyme R. // Appl. Catal. B. -1998. -17. -Р. L13—L17.
10. Zhua H., Kima J.R., Ihm S.K. // Ibid. -2009. -86. -Р. 87—92.
11. Solsona B., Davies Th.E., Garcia T. et. al. // Ibid. -2008. -84. -Р. 176—184.
12. Bianchi C.L. // Catal. Lett. -2001.-76, №. 3—4. -Р. 155—158.
13. Кириенко П.И., Соловьев С.А. // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -45, № 4. -С. 253—256.
14. Twagirashema I.M., Engelmann-Pirez M., Frere L. et. al. // Catal. Today. -2007. -119. -Р. 100—105.
15. Большаков А.М., Сергеева О.В., Минин В.В. и др. // Теорет.и эксперим.химия. -2001. -37, № 2. -С. 86—89.
16. Duan H., Xu D., Li W. et al. // Catal. Let. -2008. -124. -Р. 318—323.
17. Yu Y., Takei T., Ohashi H. et al. // J. Catal. -2009. -267. -Р. 121—128.
18. Олексенко Л.П. // Теорет. и эксперим. химия. -2004. -40, № 5. -С. 316—321.
19. Di Carlo G., Liotta L.F., Pantaleo G. et al. // Top. Catal. -2009. -52. -Р. 1826—1831.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины, Киев

Поступила 26.05.2010

УДК 536.722:666.289

**Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко**

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ErGe**

Впервые методом калориметрии смешения измерена энтальпия ErGe в интервале температур 473—2096 К. Получены температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса. Определены энтальпия и энтропия плавления.

**ВВЕДЕНИЕ.** Соединения редкоземельных металлов с германием (германиды РЗМ) обладают сочетанием свойств и структур, присущих в отдельности только ковалентным, ионным либо металлическим кристаллам, благодаря чему они рассматриваются как перспективные материалы для различных областей техники [1]. Потребность в надежных термодинамических данных веществ, особенно при повышенных температурах, непрерывно возрастает вследствие использования их для термодинамических расчетов и решения многих вопросов научного и прикладного характера.

Цель настоящей работы — экспериментальное определение энтальпии ErGe, расчет термодинамических характеристик соединения в широкой области температур и дальнейшее использование этих данных для установления эмпирических зависимостей термодинамических свойств экспериментально неисследованных моногерманидов других редкоземельных металлов.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Согласно [2], моногерманид эрбия образуется по перитектической реакции  $L + \text{Er}_{11}\text{Ge}_{12} \leftrightarrow \text{ErGe}$  при температуре 1724 К. Термодинамические свойства этого соединения ограничены энтальпией его образования, полученной из измерений ЭДС и равной  $-92.8 \pm 1.8$  кДж/моль·ат в интервале температур 810—1050 К [3]. Сплав для измерения был получен плавкой в электродуговой печи шихты, взятой в стехиометрическом соотношении, из монокристаллического германия (99.99 %) и металлического эрбия (99.98 %). Синтез проводился в среде аргона с использованием титанового геттера. С целью гомогенизации сплава он был отожжен в течение 50 ч при 1300 °С. Экспериментальная дифрактограмма образца, полученная на установке ДРОН-3, содержала линии трех фаз — ErGe,  $\text{Er}_5\text{Ge}_4$  и  $\text{Er}_3\text{Ge}_4$ , что свидетельствовало о неравновесности кристаллизации сплава. В связи с этим была проведена повторная плавка этого

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко, 2010

сплава при меньшей скорости охлаждения и его отжиг в течение 50 ч при 1350 °С. Полученный после этого сплав оказался более равновесным. Кроме основной фазы (ErGe), присутствовала примесная фаза (Er<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>) в количестве не более 16 %. Периоды кристаллической решетки ErGe составили, нм:  $a=0.4216$ ,  $b=1.0561$ ,  $c=0.3895$ , что хорошо согласуется с данными работы [2]. Энтальпия моногерманида измерена методом смешения с погрешностью 1.5 %. В интервале температур 473—1114 К измерения проводили в среде инертного газа (аргон) на высокотемпературном дифференциальном калориметре [4]. Масса используемых образцов составила 0.2—0.3 г, а диаметр — не более 5 мм. При температурах выше 1200 К измерения осуществляли в вакууме не ниже  $5.3 \cdot 10^{-3}$  Па на высокотемпературной калориметрической установке [5] на образце массой 4.3084 г, помещенном в двойную герметичную танталовую ампулу. Экспериментальные данные по энтальпии ErGe приведены в таблице, из которой видно, что в интервалах температур 473—1698 и 1993—2096 К энтальпия изменяется монотонно. Указанные интервалы, согласно [2], соответствуют твердофазной и жидкой областям. Между этими интервалами находится твердожидкая область (L+Er<sub>11</sub>Ge<sub>10</sub>), которой соответствуют экспериментальные точки при 1734 и 1951 К. Температура перитектического плавления определена нами как средняя для интервала 1698—1734 К с учетом погрешности ее определения оптическим пирометром (0.8 %) и составила  $1716 \pm 30$  К, что хорошо согласуется с величиной, приведенной в работе [2], и равной 1724 К ( $\pm 1$  %).

Экспериментальные данные по энтальпии (Дж·моль<sup>-1</sup>) ErGe в температурном интервале 473—1716 К аппроксимированы уравнением Майера–Келли:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 8.612 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 46.62 \cdot T + 201911 \cdot T^{-1} - 15341. \quad (1)$$

Для согласования низкотемпературных значений теплоемкости с высокотемпературными коэффициенты уравнения (1) рассчитывали методом наименьших квадратов с учетом двух граничных условий [6]:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 0 \text{ при } T = 298.15 \text{ K} \\ \text{и } C_p^0(298.15 \text{ K}) = 49.48 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Экспериментальные значения энтальпии (Дж·моль<sup>-1</sup>) ErGe

| $T, \text{ K}$ | $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ | $T, \text{ K}$ | $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ | $T, \text{ K}$ | $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K})$ |
|----------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|
| 473            | 9126                             | 883            | 32167                            | 1526           | 77129                            |
| 548            | 13224                            | 919            | 34932                            | 1652           | 84813                            |
| 586            | 15558                            | 981            | 38963                            | 1698           | 88206                            |
| 632            | 18137                            | 1044           | 42676                            | 1734           | 105039                           |
| 680            | 20502                            | 1114           | 47320                            | 1951           | 131763                           |
| 699            | 21682                            | 1209           | 53742                            | 1993           | 147921                           |
| 753            | 24738                            | 1303           | 60519                            | 2040           | 153753                           |
| 816            | 28061                            | 1387           | 66206                            | 2096           | 162178                           |
| 849            | 31077                            | 1497           | 74349                            | —              | —                                |

Величина  $C_p^0(298.15 \text{ K})$  была получена нами из измерений теплоемкости моногерманида при низких температурах. С учетом уравнения (1) найдены температурные зависимости теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса (Дж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>):

$$C_p^0(T) = 17.224 \cdot 10^{-3} \cdot T + 46.52 - 201911 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$S^0(T) = 17.224 \cdot 10^{-3} \cdot T + 46.62 \cdot \ln T + 100956 \cdot T^{-2} - 185.41; \quad (3)$$

$$\Phi^0(T) = 8.612 \cdot 10^{-3} \cdot T + 46.62 \cdot \ln T + 15341 \cdot T^{-1} - 100956 \cdot T^{-2} - 232.03. \quad (4)$$

Для нахождения зависимостей  $S(T)$  и  $\Phi(T)$  в интервале температур 298.15—1716 К было взято значение  $S(298.15 \text{ K}) = 86.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , рассчитанное нами из измерений теплоемкости ErGe при низких температурах. При доверительной вероятности 95 % средний относительный доверительный интервал аппроксимации экспериментальных данных уравнением (1) составляет 0.91 %. Дисперсии и коэффициенты корреляции параметров уравнений (1)—(4) могут быть рассчитаны из матрицы ковариации (5):

$$\begin{vmatrix} 0.6208 \cdot 10^{-6} & -0.1050 \cdot 10^{-2} & -0.6041 \cdot 10^2 & 0.5604 \cdot 10^0 \\ -0.1050 \cdot 10^{-2} & 0.1855 \cdot 10^1 & 0.1092 \cdot 10^6 & -0.8259 \cdot 10^3 \\ -0.6041 \cdot 10^2 & 0.1092 \cdot 10^6 & 0.6506 \cdot 10^{10} & -0.4901 \cdot 10^8 \\ 0.4604 \cdot 10^0 & -0.8259 \cdot 10^3 & -0.4901 \cdot 10^8 & 0.3697 \cdot 10^6 \end{vmatrix}.$$

Экспериментальные значения энтальпии моногерманида в интервале 1993—2096 К аппроксимировали линейной зависимостью:

$$H^0(T) - H^0(298.5 \text{ K}) = 88.48 \cdot T - 26381. \quad (6)$$

Доверительный интервал аппроксимации экспериментальных данных выше 1993 К уравнением (6) составил 1.73 %. Параметры (6) найдены при граничном условии  $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 0$  при  $T = 298.15 \text{ K}$ . Матрица ковариации для расчета дисперсий и коэффициентов корреляции параметров уравнения (6) имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0.0583 \cdot 10^0 & -0.1751 \cdot 10^3 \\ -0.1751 \cdot 10^3 & 0.5221 \cdot 10^5 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Матрицы (5) и (7) рассчитаны на основе закона распределения ошибок [7] в предположении, что случайная ошибка отдельного измерения равна среднеквадратичному отклонению. Величины энтальпии ErGe, определенные по уравнениям (1) и (6) при температуре плавления соединения, составляют 90129 и 125455 Дж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Их разница дает энтальпию плавления ErGe, равную  $35.4 \pm 3.0$  Дж·моль<sup>-1</sup>. Погрешность определения  $\Delta H_{\text{пл}}$  равна сумме средних доверительных интервалов аппроксимации экспериментальных данных уравнениями (1) и (6). Энтропия плавления моногерманида —  $20.6 \pm 1.7$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Согласно уравнению (2), теплоемкость ErGe изменяется монотонно вплоть до температуры плавления, что свидетельствует об отсутствии или незначительной величине составляющей, обусловленной образованием термических вакансий. В сравнении со структурными аналогами температурная зависимость  $C_p(T)$  для ErGe несколько более заметна, чем для GdGe [8], практически одинакова с HoGe [9] и менее заметна, чем у DyGe [10]. Такое различие в уровнях изобарной теплоемкости связано, в первую очередь, с наличием у германидов DyGe, HoGe и ErGe дополнительной составляющей по Шоттки и наибольшей ее величиной для DyGe [11], а также, по-видимому, разными для этих соединений температурными зависимостями ангармонических и электронных составляющих. В сравнении с изобарной теплоемкостью моносилицида эрбия теплоемкость ErGe при высоких температурах несколько выше. Однако оценка для этих соединений разности  $C_p - C_v$  по квазитермодинамическому соотношению [12], учитывающему температуру плавления и теплоемкость в точке плавления, показывает, что у ErGe эта разность в полтора раза выше, а величины  $C_v$

практически равны при температурах выше 400 К.

Процесс плавления ErGe сопровождается скачком теплоемкости на 16.2 %, близким к величине 15.5 % у HoGe и меньшим, чем у DyGe (19.8 %) и GdGe (30.6 %), что свидетельствует о меньшем изменении структуры ближнего порядка у ErGe, определяющей теплоемкость расплавов. Уменьшение температур (1843, 1803, 1762, 1716 К), энтальпий (45.5, 45.3, 36.3, 35.4 кДж·моль<sup>-1</sup>) [8–10] плавления моногерманидов в ряду от Gd до Er наряду с вышесказанным является, вероятно, следствием упрочнения связей Me—Me и ослабления связей Me—Ge в этом направлении.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше методом калориметрії змішування виміряно ентальпію ErGe в інтервалі температур 473—2096 К. Отримано температурні залежності ентальпії, теплоємності, ентропії та приведеної енергії Гіббса. Визначено ентальпію і ентропію плавлення.

**SUMMARY.** In the first time by drop calorimetric method the enthalpy of ErGe was measured in temperature range 473—2096 K. The temperature dependences of enthalpy, heat capacity, entropy, Gibbs energy were obtained. The enthalpy and entropy of melting were determined.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. -М.: Металлургия, 1968.
2. Еременко В.Н., Обушенко И.М. // Изв вузов. Цвет. металлургия. -1981. - № 3. -С. 59—62.
3. Сидорко В.Р., Гончарук Л.В., Буянов Ю.И. // Порошк. металлургия. -2008. -№ 11/12. -С. 99—104.
4. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
5. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2002. -№ 3/4. -С. 70—76.
6. Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Муратов В.Б. и др. Обработка экспериментальных данных по энтальпии с учетом дополнительных условий. -Киев, 1984. - Деп. в ВИНТИ 19.04.84, № 6300-В.
7. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений. -М.: Мир, 1975.
8. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -1999. -№ 9/10. -С. 41—44.
9. Горбачук Н.П., Сидорко В.Р., Кириенко С.Н., Обушенко И.М. // Там же. -2008. -№ 7/8. -С. 95—101.
10. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2001. -№ 5/6. -С. 73—78.
11. Крикля А.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1986.
12. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. -Тбилиси: Мецниереба, 1977.



УДК 621. 357.6

В.М. Нагирный, Р.Д. Апостолова, О.В. Колomoец, Е.М. Шембель

**ПРИРОДА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ  $V_2O_5$  ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАВАНАДАТА АММОНИЯ**

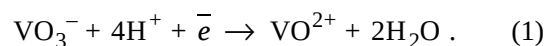
Приведены результаты исследований электроосаждения  $V_2O_5$  из растворов метаванадата аммония и влияния соединений  $Co^{2+}$  на этот процесс. Установлено, что формирование  $V_2O_5$  осуществляется в несколько стадий: наработка ионов  $VO^{2+}$  на катоде, разряд ионов  $VO^{2+}$  и химическое осаждение  $V_2O_5$  на аноде, образование зародышей новой фазы. Зарождение и рост кристаллов  $V_2O_5$  происходят путем первоначального образования двумерных мономолекулярных кристаллических зародышей, сопровождаемого одновременным формированием кристаллической решетки. Последовательное напластование двумерных зародышей приводит к образованию многослойных кристаллических пакетов. Двойные осадки состоят из оксидных фаз  $V_2O_5$ ,  $Co_2O_3$  и химического соединения  $CoV_2O_5$ .

В работе [1] рассмотрена кинетика процессов образования оксида ванадия (V) при электролизе из растворов метаванадата аммония. Эта работа представляет интерес, учитывая возрастающее внимание к электролитическим оксидным материалам, стимулируемое их высокими и устойчивыми удельными электрохимическими характеристиками [2, 3]. Однако аспекты, касающиеся природы процессов фазообразования, механизмов зарождения и роста кристаллов, а также формирования структуры осадков оксида, в частности, в присутствии добавок, нуждаются в более детальном их рассмотрении.

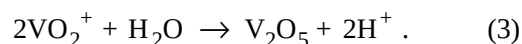
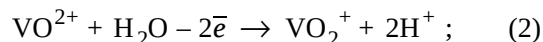
**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Электролиз проводили в термостатированной стеклянной ячейке емкостью  $200\text{ см}^3$  с насыщенным раствором метаванадата аммония и катодами из пластин титана ВТ-1 или нержавеющей стали при  $20\text{--}85^\circ\text{C}$ .  $S_a : S_k = 1:5$ . Выход по току (ВТ) определяли по привесу осадка с использованием медного кулонометра. Анодный потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения в интервале  $I_a = 0.1\text{--}7.0\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  с помощью цифрового прибора Щ-4315. Рентгенофазовый анализ осадков проводили на установке ДРОН-2. Морфологию и микроструктуру поверхности осадков изучали с помощью микроскопа Digital Instrument Nanoscope 111a.

При анодном получении  $V_2O_5$  из метаванадатного раствора необходима предварительная проработка раствора для накопления ионов ванадия низшей валентности, образующихся на

катоде по реакции:

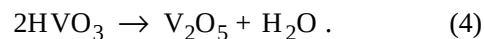


Ионы  $VO^{2+}$  окисляются на аноде с образованием электролитического  $V_2O_5$ :



Период накопления зависит от параметров электролиза. При температуре  $85^\circ\text{C}$ , pH 6.5,  $I_a = 4\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$  накопление достигается в течение 1 ч. При этом ВТ  $V_2O_5$  повышается от 9 до 45 % мас. Продолжительность периода накопления снижается при разделении анодного и катодного пространств. Скорость осаждения после 1 ч электролиза достигает максимального значения —  $9.5\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ .

Наряду с электролитическим образованием оксид  $V_2O_5$  можно получить за счет превращения  $HVO_3$ , возникающего в анодном пространстве в результате адсорбционно-молекулярного взаимодействия (коагулятивного механизма):



Одновременное протекание реакции (4) на аноде и катоде приводит к тому, что ВТ анодного продукта превышает 100 % мас. (рис. 1, кривая 2). С повышением плотности тока ( $I_a > 5.5\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ) ВТ понижается, ухудшается качество осадков, нарушается стабильность раствора. ВТ растет с повышением температуры (рис. 1, кривая 1).

В присутствии фоновых и активных добавок

характер процесса электролиза изменяется. Добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.03$  и  $0.1$  моль·л<sup>-1</sup>) при  $I_a = 4$  мА·см<sup>-2</sup> снижает ВТ оксида в 1.5 раза. При этом осадки становятся более мелкозернистыми, компактными, повышается адгезионная стойкость. Нитрат-ионы ( $0.1$ — $0.4$  моль·л<sup>-1</sup>) повышают равномерность и сцепляемость осадков, вызывают 5-кратное снижение скорости осаждения. В присутствии  $\text{NiSO}_4$  ( $0.004$ — $0.02$  моль·л<sup>-1</sup>) на аноде преобладающим становится процесс выделения  $\text{O}_2$ . Это обусловлено термодинамической неустойчивостью триоксида никеля ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), исключающей возможность его количественного выделения при анодной поляризации. Определенную роль может играть образование прочных аммиакатных комплексов никеля  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , способствующих повышению анодной поляризации и интенсивности выделения  $\text{O}_2$ . Электрохимически совместимой в рассматриваемых условиях является система  $\text{V—Co}$ . Добавление к исследуемому раствору ( $0.015$ — $0.020$  моль·л<sup>-1</sup>) сульфата или нитрата кобальта приводит к изменению структуры и фазового состава анодного осадка. Цвет последнего изменяется от темно-оранжевого до темно-серого вследствие совместного осаждения оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . ВТ анод-

ного продукта снижается по сравнению с ВТ из раствора без добавок (рис. 1, кривые 3,4). Благодаря высоким окислительным свойствам нитрат-ионы способны при малых плотностях тока инициировать химическое образование  $\text{V}_2\text{O}_5$  в объеме раствора, что приводит к относительному увеличению выхода анодного продукта. С повышением  $I_a$  начинающееся осаждение  $\text{Co}_2\text{O}_3$  стимулирует рост анодной поляризации и скорости выделения  $\text{O}_2$ , обуславливая снижение ВТ.

Ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  практически не принимают участия в анодном процессе, однако могут способствовать усилению диффузии ионов  $\text{VO}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  к поверхности анода за счет создания своеобразного электростатического пояса в приповерхностном слое раствора. Это благоприятствует их совместному разряду и образованию смешанного осадка  $\text{V—Co}$ , следствием чего является более плавный ход кривой ВТ— $I_a$ . Выделяющиеся при этом осадки характеризуются матово-гладкой, достаточно равномерной поверхностью серовато-черного цвета, усиливающегося с повышением концентрации кобальта в растворе.

Поляризационные кривые суммарного анодного процесса выделения  $\text{V}_2\text{O}_5$  из аммонийного раствора, а также с добавками  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CoSO}_4$  в координатах  $E$ — $\lg I_a$  (рис. 2) свидетельствуют об изменении скорости осаждения  $\text{V}_2\text{O}_5$  на собственной подложке по сравнению со скоростью осаждения на стали. Наблюдаемую в этом случае высокую анодную поляризацию ( $\partial E / \partial \lg I_a = 0.65$  В) можно связать с высоким перенапряжением  $\text{O}_2$  на поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$  и повышением энергозатрат при разряде  $\text{VO}^{2+}$  из-за торможения перехода электрона, создаваемого плотными адсорбционными слоями  $\text{O}_2$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Расположение суммарных кривых относительно друг друга и оси  $E$  определяется соотношением скоростей образования оксида и  $\text{O}_2$  на всех прямолинейных участках. Примечательной в этом аспекте является кривая 2 (рис. 2) из раствора с добавкой  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . При невысоких значениях  $I_a$  нижний (первый) прямолинейный участок кривой расположен относительно остальных кривых в области более низких анодных потенциалов, что в данном случае можно связать с доминирующим выделением  $\text{O}_2$  при одновременном нарастании диффузии и накоплением  $\text{VO}^{2+}$  в приповерхностном слое анода. Промежуточный мостик между первым и вторым участками может быть связан с перестройкой двойного слоя и началом выделе-

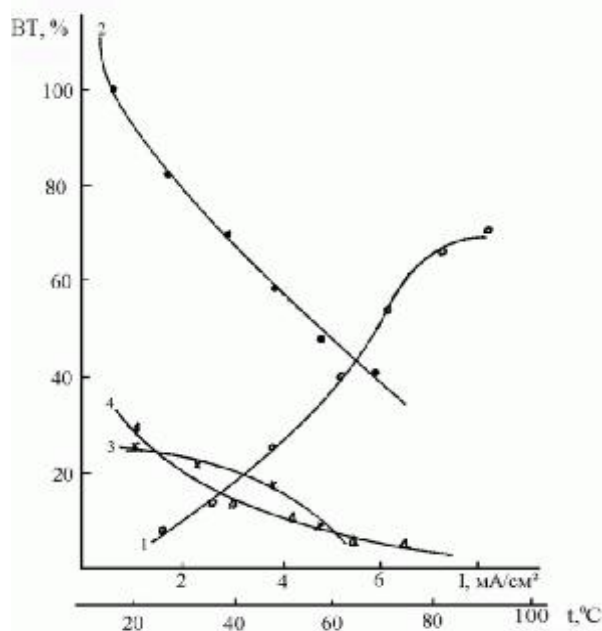


Рис. 1. Зависимости ВТ анодных осадков при электролизе из насыщенных растворов  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (рН 6.5): 1 —  $\text{V}_2\text{O}_5$  от температуры; 2—4 —  $\text{V}_2\text{O}_5$  и оксидов  $\text{V—Co}$  соответственно ( $T=85$  °C); 3, 4 — с добавкой  $0.04$  моль·л<sup>-1</sup>  $\text{CoSO}_4$  и  $0.02$  моль·л<sup>-1</sup>  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

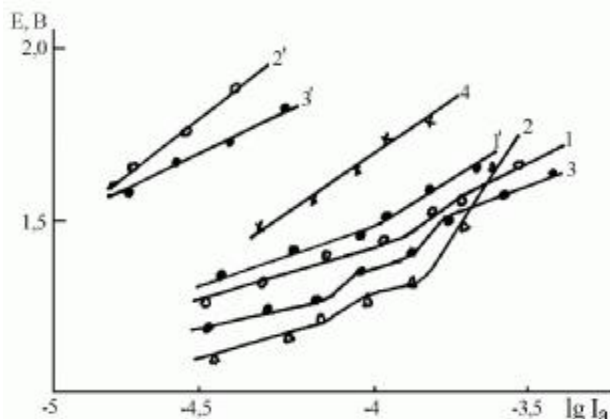


Рис. 2. Зависимости  $E$ — $\lg I_a$  суммарного (1—3) и разделного (1'—3') образования  $V_2O_5$  и  $V$ — $Co$ -оксидов на стали 12Х18Н9Т из насыщенных растворов  $NH_4VO_3$ : 1, 1', 4 — без добавок; 2, 2' — с добавкой  $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} Co(NO_3)_2$ ; 3, 3' — с добавкой  $0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} CoSO_4$ ; 4 — с предварительным покрытием стали оксидом  $V_2O_5$  ( $T=85^\circ \text{ C}$ ,  $pH \text{ } 6.5$ ).

ния  $V_2O_5$ . На втором участке скорость разряда  $O_2$  снижается за счет конкурирующей реакции образования  $V_2O_5$ , что следует из повышения крутизны наклона кривой. На верхнем (третьем) участке кривой повышение скорости образования  $V_2O_5$  сопровождается совместным выделением  $Co_2O_3$ , что приводит к резкому увеличению анодной поляризации. Характерно, что тафелевский наклон нижнего прямолинейного участка не превышает  $0.18 \text{ В}$ . Это отвечает теоретической величине разряда  $O_2$  ( $0.12 \text{ В}$ ). В то же время величина  $\partial E / \partial \lg I_a$  последнего участка составляет  $0.87 \text{ В}$ . Отсюда разность величин ( $0.87 - 0.18 = 0.69 \text{ В}$ ) следует рассматривать как анодное перенапряжение при переходе от исходного значения до начала совместного выделения оксида  $V$ — $Co$ .

С учетом характера зависимостей  $ВТ$ — $I_a$  на первом участке кривой выделяется главным образом  $V_2O_5$  за счет коагулятивного механизма при параллельно протекающей с невысокой скоростью реакцией разряда  $O_2$ . Одновременно усиливается диффузия и накопление  $VO^{2+}$  в приповерхностном слое анода, достаточно интенсивный разряд которых связан с переходом на второй прямолинейный участок кривой. Следующее за этим повышение анодной поляризации и переход на вторую площадку кривой происходит из-за перестройки электродного процесса в сторону преобладающего образования  $V_2O_5$  за счет электродной реакции. Повышение анодного потенциала при этом

способствует ускорению диффузии и встраиванию ионов  $Co^{2+}$  во внешнюю обкладку двойного слоя, следствием чего является резкий скачок анодной поляризации на последней ступени кривой. Он обусловлен значительным перенапряжением выделения  $O_2$  и процесса образования оксида  $V$ — $Co$ .

Кривая 3 (рис. 2) почти параллельна кривой 2 с превышением анодного потенциала примерно на  $0.1 \text{ В}$ , однако наклон последней ступени кривой менее крутой по сравнению с аналогичным участком кривой 2 ( $\partial E / \partial \lg I_a = 0.48 \text{ В}$ ). Характер кривой и ее расположение в области более высоких анодных потенциалов, а также умеренное повышение анодной поляризации на последнем прямолинейном участке свидетельствуют о том, что анодный процесс в растворе с добавкой  $CoSO_4$  протекает с некоторым опережением реакций образования оксида  $V$ — $Co$ . Исходя из этого следует предположить, что уже на второй ступени кривой 3 (рис. 2) реализуется процесс совместного осаждения  $V_2O_5$  и  $Co_2O_3$  и соответственно увеличивается анодный потенциал. Учитывая, что  $ВТ$  уменьшается с повышением плотности тока, заметное увеличение анодной поляризации на последней ступени кривой 3 (рис. 2), наряду с ростом перенапряжения совместного разряда ионов  $Co^{2+}$  и  $VO^{2+}$ , а также сопутствующим выделением  $O_2$ , может быть следствием концентрационной поляризации.

Кривая 1 (рис. 2) из аммонийного раствора образована двумя восходящими прямолинейными участками с небольшим промежуточным мостиком. Угловые коэффициенты нижнего и верхнего участков равны соответственно  $0.23$  и  $0.40 \text{ В}$ . На рис. 2 кривая 1 располагается относительно оси  $E$  выше кривых 2, 3 при начальных потенциалах, близких к стандартному ( $1.05 \text{ В}$ ). Сравнительно низкое значение величины  $\partial E / \partial \lg I_a$  нижнего участка кривой 1 (рис. 2) позволяет говорить о том, что образование  $V_2O_5$  в области этого участка протекает при одновременном химическом и электрохимическом осаждении. Этому сопутствует процесс выделения  $O_2$  с незначительной скоростью.

Переход на второй участок кривой, сопровождаемый одновременным увеличением анодной поляризации, обусловлен, очевидно, повышением концентрации  $VO^{2+}$  в приповерхностном слое раствора и ускорением процесса электрохимического образования  $V_2O_5$ . Необходимо учитывать вклад побочной реакции выделения  $O_2$  в энергетический баланс анодного процесса, который является весьма существенным при повышении величины

поляризующего тока. Характерно, что кривая 1' (рис. 2) раздельного осаждения  $V_2O_5$  является почти точной копией суммарной кривой 1 (рис. 2). Тафелевские наклоны нижнего и верхнего прямолинейных участков раздельной кривой составляют 0.32 и 0.48 В соответственно и отвечают близким значениям кривой 1 (рис. 2). Более высокая анодная поляризация раздельного образования  $V_2O_5$  объясняется незначительным влиянием побочного выделения  $O_2$  и повышением скорости электролитического образования  $V_2O_5$ .

Характер и расположение частных кривых 2', 3' (рис. 2) раздельного осаждения  $V_2O_5$  и оксида V—Co свидетельствуют о том, что соответствующие анодные процессы протекают при значительной анодной поляризации. Отвечающая им величина  $\partial E/\partial \lg I_a$  составляет приблизительно 0.6 и 0.5 В. Она обусловлена, с одной стороны, высоким перенапряжением разряда  $Co^{2+}$ , образования  $Co_2O_3$  и низкой скоростью их диффузии, а с другой — вытеснением ионов  $VO^{2+}$  из внешней обкладки двойного слоя и снижением скорости их разряда. Это в итоге приводит к резкому повышению скорости выделения  $O_2$ , сопровождаемого повышением анодной поляризации.

Последовательность процессов, связанных с образованием  $V_2O_5$  при электролизе ванадий-аммонийного раствора, можно представить следующей схемой:

- 1) наработка ионов  $VO^{2+}$  за счет катодной реакции (1);
- 2) химическое осаждение  $V_2O_5$  на аноде по реакции (4);
- 3) разряд  $VO^{2+}$  (2) с одновременным образованием молекулы  $V_2O_5$  и адсорбционного молекулярного слоя  $V_2O_5$ ;
- 4) конденсация адсорбционного молекулярного слоя и образование зародышей новой фазы;
- 5) формирование структуры кристаллического осадка оксидного материала.

Исходя из анализа приведенной схемы, наиболее ответственными стадиями, определяющими характер кинетики анодных процессов и природу электрокристаллизации, представляются стадии 2, 3 одновременного химического и электрохимического осаждения  $V_2O_5$ . Для выделяющихся осадков характерен темно-оранжевый цвет, отличающийся от более светлых оттенков материала, полученного термически по керамической технологии. На гладкой анодной поверхности осадки достаточно равномерны и однородны. Согласно дан-

ным микроскопическими исследованиями морфологии поверхности и микроструктуры, осадки  $V_2O_5$  обладают крупнозернистой кристаллической структурой с заметно выраженной огранкой и определенной кристаллографической ориентацией. Размер зерен колеблется в пределах от 0.7 до 5 мкм, что позволяет рассматривать их в обычном бинокулярном микроскопе при увеличении в 100 раз. Структура такого кристаллического агрегата приведена на рис. 3, а и представляет собой типичный пример классического формирования кристаллического агломерата. Последний характеризуется наличием четко выступающих граней параллельного роста образующих его кристаллических

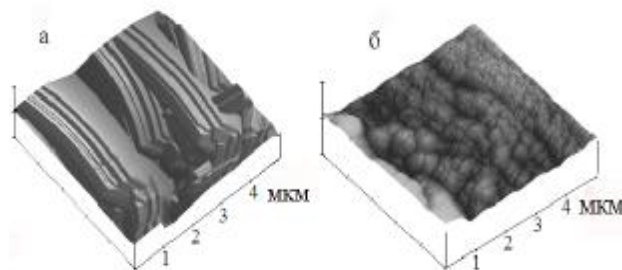


Рис. 3. Морфология и микроструктура анодных осадков, полученных при электролизе из насыщенного раствора  $NH_4VO_3$  (а) и с добавками  $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} Co(NO_3)_2$  (б). Здесь и на рис. 4  $T=85^\circ C$ ,  $pH \ 6.5$ .

пакетов. Наружные их грани отличаются гладкой поверхностью без видимых дефектов и располагаются ступенчато на равном расстоянии друг от друга. Формирование такой структуры возможно только в случае роста кристаллов в условиях, близких к равновесным, которые отвечают фактически насыщению поверхности выделяющимися молекулами оксида. Эти условия в данном случае вызваны, очевидно, одновременным химическим и электрохимическим образованием анодного осадка. Роль химической реакции в этом случае заключается в инициировании процесса зарождения новой фазы за счет создания центров кристаллизации, облегчающих процесс зарождения кристаллов оксидного соединения при одновременном электрохимическом выделении молекул оксида. Этому благоприятствует одностадийность реакции химического образования  $V_2O_5$ , протекающей практически без энергетических затрат.

На основании рассмотренной выше морфологии поверхности и микроструктуры анодных осадков (рис. 3, а) можно заключить, что зарождение и рост кристаллов  $V_2O_5$  происходят путем перво-

начального образования двумерных мономолекулярных кристаллических зародышей, сопровождаемого одновременным формированием кристаллической решетки. Этому может способствовать наличие диполей и ненасыщенных координационных связей молекул, а также тенденция к устойчивому энергетическому состоянию системы, обеспечивающих сближение молекул и формирование кристаллической ячейки. Последовательное напластование двумерных зародышей приводит к образованию многослойных кристаллических пакетов (рис. 3, а).

При соосаждении  $\text{Co}_2\text{O}_3$  с  $\text{V}_2\text{O}_5$  на аноде выделяются смешанные осадки биоксидного соединения V—Co. В присутствии небольших концентраций кобальта в растворе и низких плотностях тока анодные осадки представляют собой механические смеси оксидных кристаллов серого цвета с крупнозернистой структурой глобулярного типа, характерной для электролитических осадков  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Кристаллиты образуют агрегаты размером от 0.03 до 0.5 мкм с неопределенной кристаллографической ориентацией (рис. 3, б). По границам зерен осадка вкраплены хаотические отложения кристаллов  $\text{V}_2\text{O}_5$ , происхождение которых связано, очевидно, с опережающей скоростью их выделения. Такой характер формирования структуры соответствующих осадков обязан, очевидно, подавлению роста зарождающихся кристаллов  $\text{V}_2\text{O}_5$  уже на начальных стадиях их развития соосажающимися молекулами  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Повышение концентрации сопутствующего компонента и анодной плотности тока приводит к образованию бинарных оксидных V—Co-систем с однородной молекулярной связью, что подтверждается дифрактограммой (рис. 4). Двойные осадки представляют собой многофазные системы, состоящие из оксидных фаз  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и химического соединения  $\text{CoV}_2\text{O}_5$ .

**ВЫВОДЫ.** Установлено, что фактором, определяющим природу анодных процессов при электроосаждении  $\text{V}_2\text{O}_5$  и комбинированных оксидных V—Co-систем из насыщенных аммоний-метаванадатных растворов, является химическое соосаждение  $\text{V}_2\text{O}_5$ , отчетливо проявляющееся в превышении 100 %-го ВТ. При исследовании морфологии и микроструктуры осадков  $\text{V}_2\text{O}_5$  и бинарных оксидных V—Co-систем показано, что зарождение и рост кристаллов оксида ванадия реализуется путем образования двумерных мономолекулярных зародышей, последовательное напла-

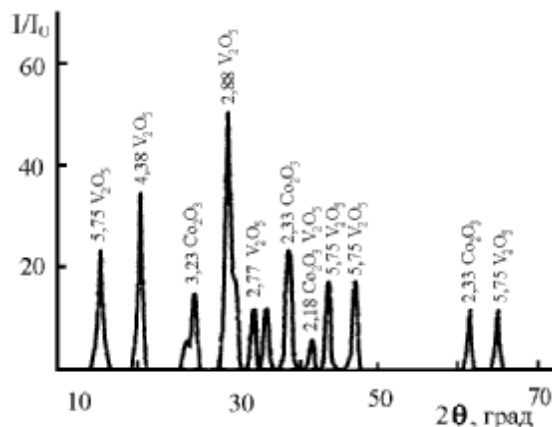


Рис. 4. Дифрактограмма анодного осадка, полученного из насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  с добавкой  $\text{CoSO}_4$  0.02 моль·л<sup>-1</sup>.  $I_a = 4 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ; последующая термообработка осадка на воздухе при 300 °С в течение 2 ч.

тование которых приводит к образованию многослойных кристаллических пакетов с достаточно строгой огранкой, являющихся основой формирования укрупненных кристаллических агрегатов (зерен). Соосаждение  $\text{Co}_2\text{O}_3$  приводит к образованию двойных оксидных V—Co-систем, компоненты которых могут взаимодействовать на молекулярном уровне.

**РЕЗЮМЕ.** Приведено результати досліджень електроосадження  $\text{V}_2\text{O}_5$  із розчинів метаванадату амонію та впливу сполук  $\text{Co}^{2+}$  на даний процес. Визначено, що формування  $\text{V}_2\text{O}_5$  відбувається в декілька стадій: наробка йонів  $\text{VO}^{2+}$  на катоді, розряд йонів  $\text{VO}^{2+}$  та хімічне осадження  $\text{V}_2\text{O}_5$  на аноді, утворення зародків нової фази. Зародження та зростання кристалів  $\text{V}_2\text{O}_5$  відбуваються шляхом початкового формування двовірних мономолекулярних кристалічних зародків, яке супроводжується одночасним утворенням кристалічних ґраток. Послідовне напластование двовірних зародків приводить до формування багатозародкових кристалічних пакетів. Бінарні осадки складаються з оксидних фаз  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  та хімічної сполуки  $\text{CoV}_2\text{O}_5$ .

**SUMMARY.** The research data of oxide  $\text{V}_2\text{O}_5$  deposition processes from aqueous methavanadate ammonium solutions and the  $\text{Co}^{2+}$  composites influence on these processes are presented. It was defined that the  $\text{V}_2\text{O}_5$  formation takes place in way of the next stages:  $\text{VO}^{2+}$  ions formation and accumulation on the cathode,  $\text{VO}^{2+}$  ions discharge and chemical deposition of  $\text{V}_2\text{O}_5$  on anode, the new phase nucleation. The nucleation and growth of  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystals carried out in way of the original formation of two-dimensional mono molecular crystal nucleus with simultaneous crystal grate formation. The successive im-

sition of the nucleus leads to the multilayer crystal formation packets. Binary deposits consist of  $V_2O_5$ ,  $Co_2O_3$  oxide phases and  $CoV_2O_5$  chemical composite.

1. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич и др. // Журн. прикл. химии. -2001. -74, № 9. -С. 1433—1437.

2. Andrukaitis E., Jacobs P.W., Lorimer J. W. // Solid State Ionics. -1990. -37, № 2. -P. 157—159.

3. Potiron E., Le Gal la Sale A., Verbaere A. et al. // Electrochim. Acta. -1999. -45. -P. 197—214.

4. Данилов А.И., Полукаров Ю.М. // Успехи химии. -1987. -VLI, № 7. -С. 1082—1102.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 19.04.2010

УДК 544.351.3-143: 544.6.076.327

В.Л. Чергинец, Т.П. Реброва, Ю.Н. Дацько, К.Н. Беликов, Е.Ю. Брылева

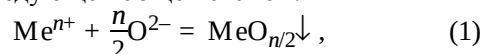
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА В РАСПЛАВЕ CsI ПРИ 700 °С

Потенциометрическим методом (осадительное титрование) с использованием мембранного кислородного электрода определены произведения растворимости  $ZnO$  и  $NiO$  в расплаве  $CsI$  при 700 °С. Установлено, что значения произведений растворимости оксидов в иодидном расплаве  $pL_{ZnO} = 10.0 \pm 0.5$  и  $pL_{NiO} = 11.2 \pm 0.2$  (в моляльной шкале) существенно ниже, чем в хлоридных, и приблизительно равны растворимости в бромидных расплавах. Полученный результат объяснен в рамках концепции ЖМКО ослаблением степени взаимодействия оксидов как аддуктов жесткая кислота—жесткое основание с ионом  $I^-$  (мягкая кислота) по сравнению с хлорид-ионом (жесткое основание). Найдена корреляция растворимости оксидов в изученном расплаве с величиной поляризующего действия катиона по Гольдшмидту. Она практически линейна и может быть использована для расчета растворимости оксида на основании заряда и радиуса составляющего его катиона.

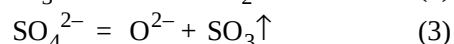
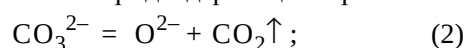
**ВВЕДЕНИЕ.** Иодид цезия находит широкое применение в сцинтилляционной технике для получения сцинтилляционных монокристаллов с широким спектром эксплуатационных параметров (световой выход, быстрое действие, максимум спектра люминесценции), которые можно варьировать, вводя в ростовой расплав различные легирующие добавки ( $Na^+$ ,  $Tl^+$ ) [1]. В то же время качество монокристаллов  $CsI$  существенно зависит от наличия в них кислородсодержащих примесей, которые приводят к снижению радиационной прочности, окрашиванию кристаллов и увеличению послесвечения [2]. Поэтому разработка способов очистки расплавов от кислородсодержащих примесей является важной практической задачей для этого и подобных ему материалов.

Один из наиболее перспективных и технологически несложных способов очистки расплавов с помощью катионных кислот состоит в добавлении к расплаву галогенида металла, образующего практически нерастворимый в данной среде оксид. Реакция взаимодействия может быть пред-

ставлена следующей общей схемой:



где  $Me$  — обозначение металла. Связывание оксид-ионов сдвигает вправо равновесия диссоциации анионных кислородсодержащих примесей:



с удалением газообразных продуктов в газовую фазу. Поскольку оксид-ионы также удаляются из расплава по реакции (1), такая обработка ведет к практически полной очистке расплава от кислородсодержащих соединений.

Степень очистки расплавов от примесей по этому способу зависит от величины произведения растворимости оксида, образующегося вследствие реакции (1), —  $L_{MeO}$ , в случае катионов  $Me^{2+}$  она выражается следующим уравнением:

$$L_{MeO} = m_{Me^{2+}} \cdot m_{O^{2-}}$$

( $m_{Me^{2+}}$  и  $m_{O^{2-}}$  — моляльности  $Me^{2+}$  и  $O^{2-}$  соответ-



ственно). Чем меньше значение  $L_{\text{MeO}}$ , тем более полной будет степень осаждения оксида и степень разрушения примесей по реакциям (2), (3).

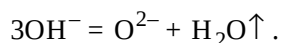
Ранее [3] в расплаве CsI были определены произведения растворимости BaO ( $pL_{\text{BaO}}=3.80$ ), SrO ( $pL_{\text{SrO}}=5.10$ ), CaO ( $pL_{\text{CaO}}=6.32$ ), CdO ( $pL_{\text{CdO}}=6.82$ ), PbO ( $pL_{\text{PbO}}=6.52$ ). Мерой эффективности очистки для соответствующего катиона является растворимость оксида, которая достигается при добавлении в расплав количества катионной кислоты, эквивалентного общей концентрации кислородсодержащих примесей, она оценивается по формуле:

$$s_{\text{MeO}} \approx m_{\text{Me}^{2+}} = m_{\text{O}^{2-}} = \sqrt{L_{\text{MeO}}} \quad (4)$$

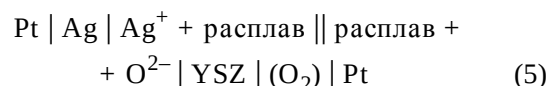
Для оксидов CaO и CdO, обладающих наименьшими значениями произведения растворимости из изученных в работе [3], величины  $s_{\text{MeO}}$  приблизительно равны  $5 \cdot 10^{-4}$  моль·кг<sup>-1</sup>. Это отвечает содержанию примесей в расплаве на уровне  $2 \cdot 10^{-2}$  % мас. Столь высокая концентрация кислородсодержащих и катионных примесей недопустима в расплавах, используемых в качестве ростовых сред для оптических монокристаллов.

В то же время известно, что растворимость оксидов в расплавах снижается с уменьшением радиуса катиона, входящего в состав оксида [4], что делает целесообразным поиск подходящих кислотосаждителей для оксид-ионов среди металлов, катионы которых обладают меньшими радиусами, чем изученные в работе [3] ( $r_{\text{Me}^{2+}} < 0.1$  нм).

Целью данной работы было определение растворимости ZnO и NiO ( $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.083$  нм,  $r_{\text{Me}^{2+}} = 0.074$  нм по данным [5]) в расплаве CsI при 700 °С. Исследование проводили методом потенциометрического титрования растворов хлоридов ZnCl<sub>2</sub> и NiCl<sub>2</sub> добавками сильного основания NaOH с потенциометрическим контролем концентрации ионов O<sup>2-</sup>. В силу чрезвычайно высокой чувствительности кислых иодидных расплавов к следам O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O аргон высокой чистоты, используемый для создания инертной атмосферы над расплавом, дополнительно очищали пропусканием через колонку с P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и трубку с губчатым титаном, нагретую до 850 °С. Это позволило снизить концентрацию кислорода в аргоне ниже 10—5 % об. Гидроксид-ион, является сильным основанием и в отсутствие водяного пара в атмосфере над расплавом полностью диссоциирует по уравнению:



Для определения равновесной моляльности O<sup>2-</sup> в расплаве при проведении титрования использовалась потенциометрическая цепь с мембранным электродом, обратимым к оксид-ионам:



(YSZ — твердый электролит состава 0.9ZrO<sub>2</sub>:0.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Предварительно цепь (5) была отградуирована по известным добавкам NaOH, полученная зависимость ЭДС цепи от  $p\text{O}$  ( $p\text{O} = -\lg m_{\text{O}^{2-}}$ ) была использована для оценки равновесных моляльностей O<sup>2-</sup> в процессе потенциометрического титрования катионов добавками NaOH.

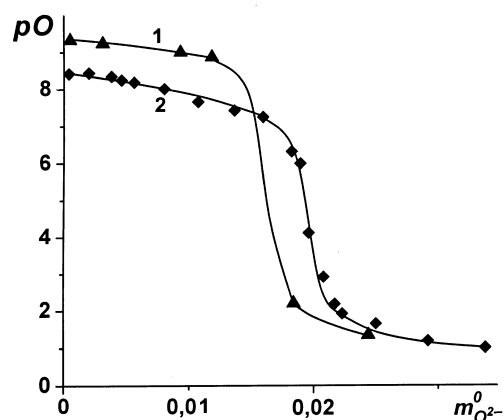


Рис. 1. Зависимость  $p\text{O}$  от моляльности титранта (O<sup>2-</sup>) при титровании растворов: 1 — NiCl<sub>2</sub> ( $m_{\text{Ni}^{2+}}^0 = 0.017$  моль·кг<sup>-1</sup>); 2 — ZnCl<sub>2</sub> ( $m_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.020$  моль·кг<sup>-1</sup>) в расплаве CsI при 700 °С.

Для потенциометрического титрования в расплав вводили навеску ZnCl<sub>2</sub> (NiCl<sub>2</sub>), примерно соответствующую моляльности 0.02 моль·кг<sup>-1</sup> расплава, и измеряли равновесную ЭДС цепи (5) (ЭДС считали равновесной, если три последовательных измерения, проведенные через 5 мин, давали погрешность  $\pm 0.001$  В и при этом дрейф ЭДС отсутствовал). Затем производили ряд последовательных добавок титранта, каждый раз измеряя равновесную ЭДС цепи (5). Для достижения равновесия обычно требовалось 20—30 мин в области избытка катиона и около часа в области избытка титранта. На основании полученных значений ЭДС строили потенциометрические кривые (рис. 1) и производили расчет параметров соответствующих равновесий. Методика обработки результатов эксперимента подробно описана в работе [6].

На кривых потенциометрического титрова-

ния катионов  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  добавками донора оксид-ионов наблюдается резкий скачок ЭДС при соотношении молярностей реагирующих веществ  $m_{Me^{2+}} : m_{O^{2-}} = 1$ . По виду потенциометрических кривых (отсутствие резкого скачка  $pO$  при небольших начальных добавках титранта вследствие образования ненасыщенного раствора) оба образующихся оксида ( $ZnO$  и  $NiO$ ) могут быть отнесены к практически нерастворимым в расплаве  $CsI$  [7]. Это подтверждается и расчетными значениями произведений растворимости изученных оксидов в расплаве  $CsI$  при  $700\text{ }^{\circ}C$  как  $pL_{ZnO} = 10.0 \pm 0.5$  и  $pL_{NiO} = 11.2 \pm 0.2$  ( $P=0.95$ , молярности). Полученные величины показывают, что растворимость оксидов цинка и никеля, оцененная на основании значений  $pL_{MeO}$  по уравнению (4), равна  $10^{-5}$  и  $2.5 \cdot 10^{-6}$  моль·кг $^{-1}$  соответственно, что в 50 раз ниже, чем у рассмотренных в работе [3] оксидов.

Параллельно с указанными экспериментами было проведено исследование растворимости оксидов цинка и никеля в расплаве  $CsI$  при  $700\text{ }^{\circ}C$  методом изотермического насыщения с последующим определением концентрации цинка и никеля методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Полученные результаты позволяют оценить концентрацию металлов в расплаве около  $1 \cdot 10^{-4}$  % мас., что соответствует  $1.2 \cdot 10^{-5}$  моль·кг $^{-1}$  и величине произведений растворимости менее  $1.4 \cdot 10^{-10}$  ( $pL_{MeO} > 9.76$ ). Можно констатировать, что результаты аналитических определений дают практически такие же результаты, как и метод потенциометрического титрования. Несколько большие значения объясняются как погрешностью аналитического метода, так и тем фактом, что в раствор переходит небольшая часть исследуемого оксида в недиссоциированной форме.

Низкая растворимость изученных оксидов дает возможность достигнуть практически полного удаления кислородсодержащих примесей, добавляя в расплав количество катионной кислоты, эквивалентное суммарному содержанию  $O^{2-}$ . В этом случае загрязнение расплава растворенным оксидом будет минимальным.

Следует отметить, что растворимости оксидов цинка и никеля в изученном иодидном расплаве значительно меньше, чем в хлоридных расплавах ( $KCl-NaCl$ ,  $CsCl-KCl-NaCl$ ) и практически равны растворимости  $ZnO$  и  $NiO$  в бромидных ( $CsBr-KBr$ ). Соответствующие значения  $pL_{ZnO}$  и  $pL_{NiO}$  в шкале молярных долей равны: для хло-

ридных расплавов — 9.28 и 11.38, для бромидных — 11.03 и 12.71 и для расплава  $CsI$  — 11.2 и 12.4. Наблюдаемый факт можно объяснить в рамках концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [8], в соответствии с которой наиболее устойчивыми продуктами взаимодействия кислот и оснований Льюиса являются комплексы жесткая кислота—жесткое основание или мягкая кислота—мягкое основание. Оксиды изученных металлов образованы жесткой кислотой и жестким основанием, поэтому их разрушение (и, следовательно, растворение) вследствие взаимодействия с галогенид-ионами более предпочтительно в случае иона  $Cl^{-}$  (жесткое основание), чем для ионов  $Br^{-}$  (промежуточное основание) или  $I^{-}$  (мягкое основание).

Как и в других расплавах галогенидов щелочных металлов, растворимость изученных оксидов в расплаве  $CsI$  снижается с уменьшением радиуса катиона металла, входящего в состав оксида, то есть с усилением его кислотных свойств. Кроме того, полученные значения дают возможность построить корреляционную зависимость растворимости оксидов от поляризующего действия катионов по Гольдшмидту в область малых значений радиусов катионов. Эта зависимость при-

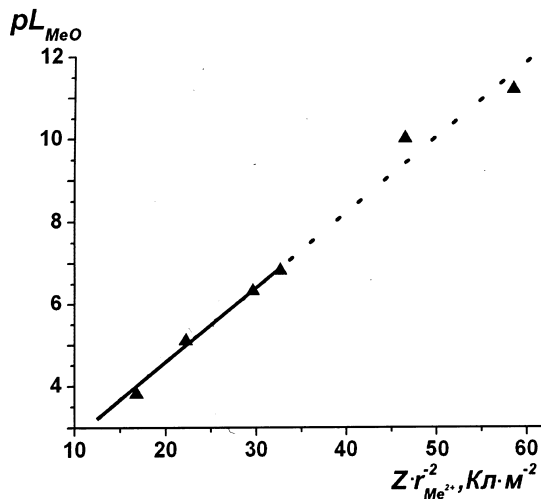


Рис. 2. Зависимость произведений растворимости оксидов  $MeO$  ( $pL_{MeO}$ ) от поляризующего действия соответствующих катионов по Гольдшмидту ( $Z \cdot r_{Me^{2+}}^{-2}$ ).

ведена на рис.2. На ней сплошной линией обозначена корреляция, полученная ранее в работе [4], прерывистой — корреляция с учетом данных, полученных в этой работе. Статистическая обработка зависимости дает возможность аппроксимировать ее следующим уравнением:



$$pL_{\text{MeO}} = 0.94(\pm 0.40) + 0.182(\pm 0.01) \cdot Z \cdot r_{\text{Me}}^{-2}, \quad (6)$$

которое может быть использовано для оценки растворимости других оксидов, исходя из заряда катиона и его радиуса.

**РЕЗЮМЕ.** Потенціометричним методом з використанням мембранного кисневого електрода визначено добутки розчинності ZnO і NiO у розплаві CsI при 700 °C. Встановлено, що значення добуток розчинності оксидів у йодидному розплаві ( $pL_{\text{ZnO}} = 10.0 \pm 0.5$  і  $pL_{\text{NiO}} = 11.2 \pm 0.2$ , моляльна шкала) є істотно нижчими, ніж у хлоридних, але приблизно такими ж, як і у бромідних. Одержаний результат пояснений в рамках концепції ЖМКО послабленням міри взаємодії оксидів як комплексів жорстка кислота—жорстка основа з іоном  $\text{I}^-$  (м'яка кислота) у порівнянні з хлорид-іоном (жорстка основа). Знайдено кореляцію розчинності оксидів у дослідженому розплаві з величиною поляризуючої дії катіону за Гольдшмідом. Вона є практично лінійною і може бути використана для розрахунків розчинності оксиду на основі заряду і радіусу катіону, що входить до його складу.

**SUMMARY.** Solubility products of ZnO and NiO were determined by potentiometric method in molten CsI at 700 °C using  $\text{Pt}(\text{O}_2)|\text{YSZ}$  oxygen electrode as an indicator one. The solubility products ( $pL_{\text{ZnO}} = 10.0 \pm 0.5$  and  $pL_{\text{NiO}} = 11.2 \pm 0.2$ , molality scale) are appreciably lower

that in molten chlorides and practically the same as compared with molten alkali metal bromides. This fact is explained in frames Pearson's HSAB concept by weakening degree of interactions of ZnO and NiO (adducts hard acid—hard base) with iodide ion (soft base) as compared with  $\text{Cl}^-$  (hard base). The correlation between the oxide solubility and polarizing action of cation is found. It is practically linear and allows to predict solubilities of oxides on the basis of charge and radius of cation entering in the oxide composition.

1. Globus M., Grinyov B., Kim J.K. Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. -Kharkov: Institute for Single Crystals, 2005.
2. Zaslavsky B.G. // J. Cryst. Growth. -2000. -**218**, №2–4. -P. 277—281.
3. Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демурская О.В. // Журн. физ. химии. -1996. -**71**, № 2. -С. 371—373.
4. Cherginets V.L., Khailova E.G. // Electrochim. Acta. -1994. -**39**, № 6. -P. 823—829.
5. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
6. Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L. // Electrochim. Acta. -1993. -**38**, № 10. -P. 1481—1485.
7. Cherginets V.L. // J. Electroanal. Chem. -2000. -**493**, № 1–2. -P. 144—147.
8. Pearson R. // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -**85**. -P. 3533—3539.

Институт сцинтилляционных материалов  
НАН Украины, Харьков  
Национальный технический университет “ХПИ”  
Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступила 28.12.2009

УДК 546.171.1

Л.Е. Исаева, И.Е. Лев

## ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА И ТЕМПЕРАТУРНОГО МАКСИМУМА ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДОВ МОЛИБДЕНА В СТАЛЯХ

Предложен химический метод определения количества молибдена и азота в стали, связанных в нитриды. Результаты исследования зависимости количества связанных элементов от температуры позволяют определить температурный интервал и температурный максимум образования нитридов молибдена в сталях.

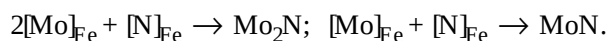
**ВВЕДЕНИЕ.** В химическом машиностроении широко применяются хромо-никелевые стали с титаном и молибденом [1]. В последнее время по-

явились стали повышенной прочности, содержащие азот [2]. Молибден с азотом образует в сталях труднорастворимые частицы — нитриды, ко-

© Л.Е. Исаева, И.Е. Лев, 2010

торые благодаря барьерному действию на подвижность дислокаций и миграцию границ зерен способствуют получению мелкозернистых сталей. При изотермической выдержке и охлаждении, в процессе превращения аустенита в феррит, нитриды служат зародышами зерен феррита. От количества и дисперсности нитридов зависят размеры ферритных зерен, что во многом определяет механические свойства сталей. Для разработки технологии получения оптимальных свойств необходимы сведения об интервале температур, в котором образуются нитриды, а также, что, вероятно, еще важнее, о температурном максимуме нитридообразования. Выдержкой при этой температуре можно создать определенные количества и размеры нитридов. В настоящее время температуру выдержки подбирают путем многочисленных экспериментов, оценивая свойства и структуру, которые приобретают стали в результате термической обработки при соответствующих выдержках.

Цель настоящей работы — исследование более надежного химического метода определения температуры образования нитридов в результате реакции взаимодействия молибдена и азота, находящихся в твердом железном растворе:



Образования в сталях нитридов молибдена ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ) можно было ожидать, учитывая, что свободная энергия ( $\Delta G$ ) образования при 600 °C равна –27 кДж/моль  $\text{N}_2$ , а нитридов железа ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) — +56 кДж/моль  $\text{N}_2$  [3].

Процессу нитридообразования при охлаждении способствует также уменьшение растворимости азота:  $[\text{N}]_{\text{Fe}} \leq 0.44\%$  в чистом железе при 1600 °C;  $[\text{N}]_{\text{Fe}} \sim 0.026\%$  в аустените при 910 °C и  $[\text{N}]_{\text{Fe}} = 0.0008\%$  в феррите при 500 °C [4].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Исходным материалом для исследования был выбран железный сплав, содержащий 5.72 % Мо. Но поскольку получить в нем относительно большие содержания азота продувкой расплава газообразным азотом не удалось, был применен способ внутреннего азотирования [5], предусматривающий синтез нитридов молибдена в твердом сплаве за счет азота, насыщающего сплав при азотировании. Для этого образцы диаметром 1.8 см и высотой 6.2 см нагревали при 400–900 °C в трубчатой печи в потоке частично продиссоциировавшего аммиака в течение 60–600 мин. Металлографическим ме-

тодом в поверхностном слое были обнаружены мелкозернистые включения. Размеры включений оказались настолько небольшими, что их габитус удалось рассмотреть только с помощью электронного микроскопа при увеличении в 4000 раз. Глубина слоя образовавшихся включений не превышала 0.02 см.

Настоящая работа стала возможной после разработки нами [6] таких условий электрохимического анодного растворения железо-молибденовых сплавов, при которых азотированная железная основа переходит в электролит, сохраняя в анодном осадке нитриды молибдена. Был подобран состав водного электролита — 15 % NaCl и 2.5 %  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , в котором стационарный электродный потенциал нитридов молибдена  $\varphi(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}_2\text{N}) = -0.25$  В, азотированной железной основы  $\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.42$  В. Разность этих потенциалов показала, что имеется принципиальная возможность при анодном растворении сплава избирательно растворить железную основу и выделить нитриды молибдена. Для проведения такого разделения фаз необходимо было осуществлять электролиз в потенциостатическом режиме при потенциале  $\varphi$  в пределах  $-0.25 \text{ В} > \varphi > -0.42 \text{ В}$ .

Исследуемый образец помещали в центре электролитической ячейки в полупроницаемом коллодиевом мешочке, пропускающем только ионы, и подключали в качестве анода. У внутренних стенок ячейки располагали тонкостенный железный катод. Заполняли ячейку электролитом и устанавливали поляризующее напряжение  $\varphi = -0.35$  В. По мере растворения азотированной основы нитриды молибдена в виде анодного остатка оказывались изолированными от окружающей их среды и частично отделялись от образца, попадая в коллодиевый мешочек. После окончания растворения нитридные включения, вместе с электролитом из коллодиевого мешочка, переносили в полиэтиленовые пробирки и отмывали от электролита водой, чередуя операции центрифугирования при 5000 об/мин с декантацией. Нитриды помещали в колбы и растворяли путем продолжительного мокрого сплавления в  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Затем раствор переносили в мерные колбы и в аликвотных частях определяли азот, молибден и железо.

Свидетельством того, что выбранный электролит и потенциостатические условия анодного растворения азотированных образцов обеспечивают электрохимическое растворение металличе-

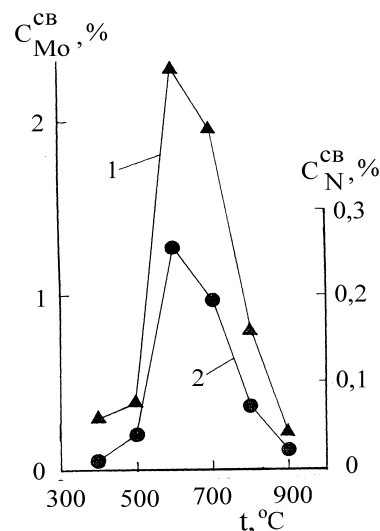
кой основы и позволяют выделить нитриды молибдена, являются результаты рентгенофазового анализа анодного осадка. Для его проведения отдельный, отмытый от электролита анодный осадок переносили в эксикатор и высушивали над концентрированной  $H_2SO_4$ . На установке ДРОН-3 в  $CuK_\alpha$ -излучении получили дифракционные отражения, интерпретация которых позволила сделать вывод, что анодный осадок представляет собой нитриды молибдена [7]. На рентгенограмме присутствуют все максимумы  $Mo_2N$  и основные максимумы  $MoN$ . Некоторые максимумы  $MoN$  ( $d$  1.98, 1.78 и 1.59 Å) на рентгенограмме отсутствовали. Попытки дифференцировать получение нитридов молибдена к успеху не привели. Во всех случаях получались оба нитрида, изменялось лишь их соотношение. Этим подтвердились данные работы [8], в которой металлографическим и рентгеноструктурным анализами было установлено, что при азотировании молибдена одновременно образуются оба нитрида.

Вместе с тем результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что выбранный электролит и потенциостатические условия анодного растворения позволяют выделить только нитриды молибдена, поскольку в составе анодного осадка других соединений не обнаружили.

Связанный в нитриды азот определяли по методу Нesslerа, оценивая интенсивность окраски оксиамидодиртути  $[Hg_2ONH_2]^+$  [9]. Предварительно азот в виде  $NH_3$  отгоняли от мешающих определению элементов по методу Кьельдаля [10]. Молибден определяли по окраске пентародано-оксимолибдата (V)  $[MoO(CNS)_5]^{3-}$  [11], а железо — по окраске 5-сульфосалицилата железа (III)  $[Fe(C_7H_4O_6S)_3]^{3-}$  [12]. Точность результатов определения азота, молибдена и железа и их достоверность оценены в работе методами статистического регрессионного анализа. Полученные результаты не вышли за пределы доверительных границ, установленных в государственных стандартных образцах, взятых для сравнения.

Найденное количество элементов относили к разнице массы образца до начала электролиза и после. Эти данные показывают процентное содержание элементов, связанных в нитриды.

На рисунке приведены графики зависимости содержания молибдена ( $C_{Mo}^{CB}$ ) и азота ( $C_N^{CB}$ ), связанных в нитриды, после выдержки в течение 180 мин от температуры их образования. Как следует из этих данных, нитриды образуются в интервале



Зависимость содержания молибдена (1) и азота (2), связанных в нитриды, от температуры образования нитридов.

400—900 °C. Максимумы на графиках и по молибдену, и по азоту соответствуют 600 °C. Эту температуру следует учитывать как наиболее эффективную для образования в сталях нитридов молибдена. Соотношение атомов в нитридах составило  $Mo_{1.30}Fe_{0.01}N$ .

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с помощью разработанного химического метода анализа можно определять температурный интервал и температурный максимум образования нитридов молибдена в сталях.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано хімічний метод визначення кількості молибдену та азоту в сталі, зв'язаних у нитриди. Встановлено, що результати дослідження залежності кількості зв'язаних елементів від температури дозволяють визначити температурний інтервал та температурний максимум утворення нитридів молибдену в сталях.

**SUMMARY.** A chemical method has been proposed for determining the quantity of molybdenum and nitrogen in steel bound in nitrides. It has been established that results of studying the dependence of the quantity of elements bound in nitrides upon the temperature allow determine the temperature interval and the temperature maximum of forming the molybdenum nitrides in steels.

1. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справочное руководство / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1996. -Т. 2.

- 
2. *Термическая обработка в машиностроении: Справочник* / Под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. -М.: Машиностроение, 1980.
  3. *Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н.* Определение газов в металлах. -М.: Наука. 1976.
  4. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Азотирование стали. -М.: Машиностроение, 1976.
  5. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В.* Внутреннее окисление и азотирование сплавов. -М.: Металлургия, 1979.
  6. *Исаева Л.Е., Грецик А.М., Лев И.Е.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 1.-С. 163—167.
  7. *American Society for Testing Materials* Diffraction Data File, USA, Philadelphia, 1969. -File № 3-907, № 3-1181 ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ), ( $\text{MoN}$ ).
  8. *Лютая М.Д.* // Порошк. металлургия. -1979. -№ 3. -С. 60—66.
  9. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
  10. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Колориметрический анализ. -М.: Госхимиздат, 1951.
  11. *Бусев А.И.* Аналитическая химия молибдена. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.
  12. *Гиллибранд В.Ф., Лендкль Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.Н.* Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Госхимиздат, 1957.

Национальная металлургическая академия Украины,  
Днепропетровск

Поступила 11.01.2010

УДК 543.2, 542.61, 661.185.1

В.С. Старова, М.Г. Щербина, Я.В. Базилюк, С.А. Куличенко

**МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
КАТИОННЫХ ФОРМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФАЗОЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Изучено влияние гидрофобности, строения и протолитических свойств лекарственных веществ — солей органических оснований на распределение в мицеллярно-экстракционной системе на основе додецилсульфата натрия. Установлено, что на эффективность извлечения модифицированной фазой ДДСН лекарственных веществ наибольшее влияние оказывает их гидрофобность и протолитические свойства. Найдены оптимальные условия извлечения и концентрирования лекарственных веществ формирующейся в системе ДДСН—салициловая кислота—NaCl жидкой анионно-активной мицеллярной фазой. Показана возможность спектрофотометрического определения в физиологических жидкостях лекарственных веществ с предварительным их концентрированием в модифицированную мицеллярную фазу додецилсульфата натрия.

**ВВЕДЕНИЕ.** При проведении судебно-медицинских и клинических исследований определению микроколичеств лекарственных веществ в биологических образцах, как правило, предшествует процедура предварительного выделения и концентрирования аналитов. Для этих целей чаще всего используют экстракцию органическими растворителями [1, 2]. Однако классическое экстракционное концентрирование органических соединений характеризуется недостаточной избирательностью, относительно низкими значениями коэффициентов концентрирования и, нередко, необходимостью проведения многостадийной экстракции, что непосредственно сказывается на экспрессности метода. Высокая летучесть и токсичность используемых органических растворителей отражается также на экобезопасности гибридных аналитических методик.

В последнее время мицеллярная экстракция фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения широко используется как рациональная альтернатива классической экстракции органическими растворителями [3—5]. Перспективность мицеллярной экстракции обусловлена возможностью достижения более высоких коэффициентов концентрирования при использовании небольших объемов пробы, а также хорошей сочетаемостью с рядом физико-химических методов определения, в частности с методом ВЭЖХ [4—7]. Гибридные методы анализа лекарственных веществ с предварительным извлечением в мицеллярные фазы НПАВ достаточно эф-

фективны [8]. Однако неполное извлечение ионных и гидрофильных соединений, а также необходимость нагревания системы ограничивают применение фаз НПАВ для концентрирования лабильных биологически активных субстратов из физиологических жидкостей.

Применение мицеллярных фаз ионных ПАВ для концентрирования лекарственных веществ может способствовать повышению эффективности метода за счет рационального сочетания электростатических и гидрофобных взаимодействий. Так, фазы на основе анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДДСН) извлекают катионные формы субстратов практически полностью ( $R > 99\%$ ) [9]. При этом, помимо заряда и гидрофобности, на эффективность мицеллярно-экстракционного концентрирования органических субстратов оказывают влияние их структура и протолитические свойства [10, 11].

Формирование ионно-активных фаз происходит при охлаждении мицеллярных растворов ионных ИПАВ ниже температуры Крафта [12]. Введение в систему модифицирующих добавок электролитов [13—15], органических растворителей [12] и различных гидротропов [15, 16] также стимулирует фазообразование. Эффективными модификаторами многих систем на основе ПАВ выступают хлорид натрия и салициловая кислота [14, 16]. Одновременное их присутствие в растворе анионного ПАВ способствует формированию в системе компактной жидкой фазы, обеспечивающей

достижение высоких коэффициентов концентрирования соединений основной природы. Вместе с этим область существования наиболее удобной для целей концентрирования жидкой фазы ДДСН несколько ограничена концентрационными интервалами компонентов модифицированной мицеллярно-экстракционной системы [9].

Среди анионных ПАВ наиболее часто для целей концентрирования используют додецилсульфат натрия, характеризующийся оптимальными значениями растворимости, критической концентрации мицеллообразования, температуры Крафта и солюбилизационной емкостью образующихся мицеллярных фаз. При этом сочетание мицеллярной экстракции фазами ДДСН с различными физико-химическими методами определения может способствовать повышению селективности и чувствительности существующих методов анализа лекарственных веществ [17, 18].

Поэтому целью работы было изучение закономерностей межфазового распределения некоторых лекарственных веществ в модифицированных мицеллярно-экстракционных системах на основе ДДСН. Также представлялось важным нахождение оптимальных концентрационных условий извлечения лекарственных веществ модифицированными фазами ДДСН.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В работе использовали додецилсульфат натрия (фирма Merck) с содержанием основного вещества  $>98.5\%$ . Модифицирующие добавки хлорида натрия и салициловой кислоты были квалификации ч.д.а. Рабочие растворы ДДСН и NaCl готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, а растворы салициловой кислоты — в 0.15 моль/л растворе ДДСН.

Для оценки влияния основных параметров был выбран ряд лекарственных веществ катионной природы, характеризующихся разной структурой, гидрофобностью и фармакологическим действием. Содержание основного вещества в используемых фармацевтических субстанциях составляло  $\geq 99.5\%$ . Рабочие растворы лекарственных веществ готовили растворением соответствующих навесок в 0.2 моль/л ДДСН. Нужные значения pH устанавливали добавлением 0.1 М растворов HCl и NaOH.

Спектры поглощения растворов измеряли на фотокалориметре КФК-3. Кислотность растворов контролировали с помощью pH-метра pH340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Для получения концентрата водные раство-

ры ДДСН, содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и помещали в водяную баню. Для гомогенизации системы растворы сначала нагревали приблизительно до  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и перемешивали, затем постепенно охлаждали до комнатной температуры. В момент появления характерной опалесценции измеряли температуру фазообразования ( $T_{\text{фо}}$ ). Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и непосредственно в водяную баню. Формирующаяся мицеллярная фаза ДДСН собиралась на дне цилиндра. После полного фазового разделения фиксировали объем сформировавшейся фазы ДДСН ( $V_{\text{мф}}$ ) и отделяли водную фазу декантацией.

Варьирование концентрации компонентов модифицированной системы позволяет целенаправленно получать кристаллические и жидкие фазы. При этом изучение межфазового распределения лекарственных веществ проводили в условиях существования компактной жидкой мицеллярной фазы ДДСН, концентрационные условия получения которой приведены в работе [9].

Межфазовое распределение лекарственных веществ контролировали pH-метрическим титрованием растворов до и после расслоения фаз согласно [19]. Погрешность определения степени извлечения субстратов в эксперименте не превышала 1 %.

Для оценки факторов, влияющих на распределение лекарственных веществ в модифицированной мицеллярно-экстракционной системе на основе ДДСН, в работе рассчитаны линейные регрессии, связывающие степень извлечения и коэффициент распределения с параметрами гидрофобности, строения и протолитических свойств субстрата. Кислотно-основные свойства лекарственных веществ передавали через константы их диссоциации в воде ( $pK_a$ ) и в мицеллярном растворе ДДСН ( $pK_{\text{эф}}$ ). Как базовый параметр гидрофобности применяли коэффициент распределения молекулярной формы субстрата в системе вода—*n*-октанол ( $\lg P$ ). В качестве структурного параметра субстрата использовали индекс молекулярного связывания первого порядка ( $^1\chi$ ), рассчитанный согласно [20]. Значения  $pK_{\text{эф}}$  рассчитывали с помощью программы Hurequad на основе полученных кривых pH-метрического титрования. Статистическую обработку результатов проводили с помощью программы Statgraphics Plus 3.0. Качество регрессий оценивали с помощью значений коэффициента ли-

Т а б л и ц а 1

Влияние гидрофобности, структуры и протолитических свойств лекарственных веществ на параметры извлечения и фазообразования в модифицированной системе на основе ДДСН ( $C_{\text{ЛВ}} = 0.01$ ,  $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1$ ,  $C_{\text{HSal}} = 0.04$  моль/л, pH 2,  $V_0 = 10$  мл)

| Субстрат               | lg P [29] | $^1\chi$ | pK <sub>a</sub> [30] | pK <sub>эф</sub> | T, °C | V, мл | lg D | R, % |
|------------------------|-----------|----------|----------------------|------------------|-------|-------|------|------|
| Дигидрат лизиноприла   | -0.9      | 13.9     | 7.68*                | 7.58             | 51    | 0.8   | 1.72 | 84   |
| Гидрохлорид этамбутола | -0.3      | 6.78     | 9.05*                | 9.26             | 55    | 0.8   | 1.60 | 80   |
| новокаина              | 1.8       | 8.19     | 9.04                 | 9.65             | 50    | 0.8   | 1.95 | 90   |
| лидокаина              | 2.1       | 8.12     | 7.90                 | 8.73             | 50    | 0.8   | 2.28 | 95   |
| ондансетрона           | 2.4       | 10.7     | 7.40                 | 9.32             | 50    | 1.0   | 2.12 | 93   |
| амброксола             | 2.6       | 8.56     | 8.05                 | 9.55             | 53    | 1.0   | **   | >99  |
| папаверина             | 3.0       | 12.5     | 6.31                 | 8.62             | 58    | 1.0   | **   | >99  |
| дротаверина            | 5.4       | 14.6     | 6.85                 | 10.5             | 95    | 2.5   | **   | >99  |

\* Значения pK<sub>a</sub> и lg P рассчитаны с помощью программы ACDLABS; \*\* для систем с R>99 % значение lg D не рассчитывали.

нейной корреляции ( $r^2$ ), критерия Фишера (F), стандартной ошибки (S) и средней абсолютной ошибки модели (M).

Установлено, что эффективность извлечения лекарственных веществ в мицеллярную фазу ДДСН—салициловая кислота—NaCl достаточно высока (табл. 1). При этом увеличение гидрофобности обеспечивает повышение степени извлечения субстрата. Примечательно, что высокогидрофобные соединения с  $\lg P > 3$  извлекаются в модифицированную мицеллярную фазу ДДСН практически полностью ( $R > 99\%$ ).

Анализ метрологических параметров полученных регрессий показал слабое влияние индекса молекулярного связывания на эффективность извлечения лекарственных веществ. При этом подключение фактора  $^1\chi$  к общей гидрофобности субстрата качество множественной регрессии даже ухудшает.

Влияние pK<sub>a</sub> на степень извлечения лекарственных веществ незначительно. Вместе с этим при подключении параметра pK<sub>a</sub> к общей гидрофобности и фактору строения субстрата качество прогностических моделей несколько улучшается.

Поверхностно-активные вещества влияют на кислотно-основные равновесия протолитов в растворах [21]. В этой связи представлялось логичным изучить влияние полученных для растворов ПАВ эффективных значений констант диссоциации, используемых в работе лекарственных веществ, на параметры их межфазового распределения.

В растворах ДДСН значения констант диссо-

циации лекарственных веществ увеличиваются (табл. 1). Повышение основности субстрата обычно связывают с изменением полярности микроокружения солюбилизированных веществ и образованием ассоциатов их катионных форм с анионами ПАВ. При этом статистические показатели полученных регрессий свидетельствуют о существенном влиянии значения  $\Delta pK = pK_{\text{эф}} - pK_a$  на извлечение лекарственных веществ в фазу ДДСН. Такой эффект объясняется существованием практически линейной зависимости изменения константы диссоциации субстрата в мицеллярном растворе ДДСН от его гидрофобности (рис. 1). Рост гидрофобности субстрата повышает эффективность его связывания мицеллярной фазой и способствует увели-

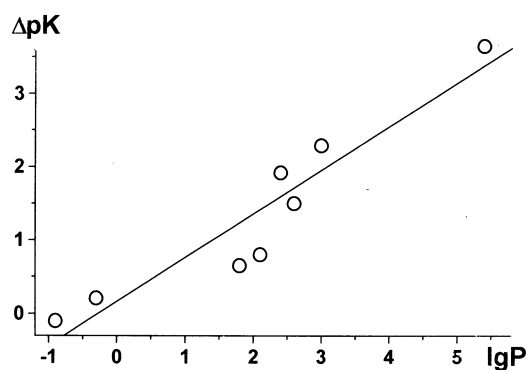


Рис. 1. Изменение константы диссоциации лекарственных веществ в мицеллярном растворе ДДСН от их гидрофобности. Здесь и на рис. 2  $C_{\text{ЛВ}} = 0.01$ ,  $C_{\text{ДДСН}} = 0.1$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1$ ,  $C_{\text{HSal}} = 0.04$  моль/л, pH 2,  $V_0 = 10$  мл.

Т а б л и ц а 2

Влияние параметров гидрофобности, строения и констант диссоциации лекарственных веществ в водном растворе на изменение значений  $pK$  в мицеллярном растворе ДДСН

| Уравнение                                                                          | $r^2$ | $F$ | $S$  | $M$  |
|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|------|------|
| $pK_{\text{эф}} = 8.51 + 0.32 \cdot \lg P$ (1)                                     | 51.4  | 6.4 | 0.65 | 0.49 |
| $\Delta pK = 0.17 + 0.60 \cdot \lg P$ (2)                                          | 88.9  | 48  | 0.44 | 0.35 |
| $\Delta pK = -0.73 + 0.55 \cdot \lg P + 0.095 \cdot {}^1\chi$ (3)                  | 93.6  | 36  | 0.37 | 0.25 |
| $\Delta pK = 2.99 + 0.50 \cdot \lg P + 0.34 \cdot pK_a$ (4)                        | 93.6  | 37  | 0.37 | 0.23 |
| $\Delta pK = 1.31 + 0.51 \cdot \lg P + 0.053 \cdot {}^1\chi - 0.20 \cdot pK_a$ (5) | 94.2  | 22  | 0.39 | 0.22 |

чению основности лекарственных веществ в мицеллярном растворе ДДСН. При этом величины  ${}^1\chi$  и  $pK_a$  на значение  $\Delta pK$  влияют слабо (табл. 2). Как следствие, характер зависимостей  $R = f(\Delta pK)$  и  $R = f(\lg P)$  аналогичен. Примечательно, что  $pK_{\text{эф}}$  практически не зависит от гидрофобности субстрата и на степень извлечения лекарственных веществ влияет меньше, чем значение  $\Delta pK$ .

Степень извлечения вещества является удобным, прагматичным и широко используемым параметром извлечения субстратов. Вместе с этим значение коэффициента распределения ( $D$ ) является более фундаментальным показателем распределения веществ в двухфазных системах [22]. Так, при построении корреляций между структурой субстрата и эффективностью его извлечения традиционно используют именно значения  $\lg D$  [23, 24].

Установлено, что характер влияния гидрофобности и строения лекарственных веществ на степень извлечения и коэффициент межфазового распределения одинаков. Так, с ростом гидрофобности субстрата значение  $\lg D$  увеличивается, а индекс молекулярного связывания и константа диссоциации в водном растворе на межфазовое распределение в модифицированной мицеллярно-экстракционной системе ДДСН практически не влияют. Вместе с этим подключение факторов  ${}^1\chi$  и  $pK_a$  к общей гидрофобности субстрата улучшает статистические показатели модели (табл. 3).

Примечательным оказалось влияние эффективной константы

диссоциации лекарственных веществ на коэффициент распределения в системе. При построении прогностических регрессий использование эффективных констант диссоциации вместо величин  $pK_a$  значительно улучшает метрологические характеристики моделей (табл. 3, уравнения (6), (8)). При этом показатель основности лекарственных веществ в мицеллярном растворе ДДСН практически не зависит от их гидрофобности и значений констант диссоциации в водном растворе. Это свидетельствует о непосредственном влиянии величины  $pK_{\text{эф}}$  на распределение субстратов (табл. 2, уравнение (1)). Так, из всех рассмотренных в работе моделей наилучшими метрологическими показателями и, соответственно, высоким качеством прогноза параметров распределения характеризуется уравнение (8) (табл. 3).

Существенное влияние основности лекарственных веществ в мицеллярных растворах ДДСН на межфазовое распределение достаточно неожиданно и, с нашей точки зрения, может быть связано с величиной заряда на аминокгруппе субстрата. Однако зафиксировать непосредственное влияние заряда “якорной” группы на параметры извлечения лекарственных веществ нам не удалось. Это может объясняться малым вкладом такого заряда по сравнению с влиянием других, более сильных факторов, а также невозможностью корректного расчета величины зарядов на функциональных группах субстрата в мицеллярном растворе.

Т а б л и ц а 3

Зависимости коэффициентов распределения лекарственных веществ от факторов их гидрофобности, строения и протолитических свойств

| Уравнение                                                                                | $r^2$ | $F$  | $S$   | $M$   |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|-------|
| $\lg D = 1.77 + 0.16 \cdot \lg P$ (1)                                                    | 78.6  | 11.0 | 0.15  | 0.11  |
| $\lg D = 3.33 - 0.17 \cdot pK_a$ (2)                                                     | 22.3  | 0.87 | 0.28  | 0.20  |
| $\lg D = 1.32 + 0.069 \cdot pK_{\text{эф}}$ (3)                                          | 4.06  | 0.13 | 0.32  | 0.21  |
| $\lg D = 1.54 + 0.18 \cdot \lg P + 0.022 \cdot {}^1\chi$ (4)                             | 83.1  | 4.93 | 0.16  | 0.09  |
| $\lg D = 2.71 + 0.15 \cdot \lg P - 0.11 \cdot pK_a$ (5)                                  | 88.2  | 7.52 | 0.13  | 0.07  |
| $\lg D = 3.37 + 0.23 \cdot \lg P - 0.19 \cdot pK_{\text{эф}}$ (6)                        | 97.3  | 35.9 | 0.07  | 0.04  |
| $\lg D = 3.27 + 0.14 \cdot \lg P - 0.016 \cdot {}^1\chi - 0.16 \cdot pK_a$ (7)           | 89.0  | 2.69 | 0.19  | 0.07  |
| $\lg D = 4.32 + 0.24 \cdot \lg P - 0.026 \cdot {}^1\chi - 0.27 \cdot pK_{\text{эф}}$ (8) | >99.9 | 8117 | 0.004 | 0.001 |



Подводя итоги, можно констатировать, что межфазовое распределение лекарственных веществ в модифицированной мицеллярно-экстракционной системе на основе ДДСН преимущественно зависит от их гидрофобности и протолитических свойств.

Разработка процедуры мицеллярного концентрирования лекарственных веществ предполагает нахождение оптимальных концентрационных условий, обеспечивающих достижение максимальных параметров экстракции. Кроме того, варьирование концентрации компонентов модифицированной системы приводит к изменению агрегатного состояния фазы ДДСН. Практически важным представляется фазовый переход кристаллического осадка ДДСН к компактной высоковязкой жидкости. Такие жидкие фазы характеризуются наибольшей солюбилизационной емкостью и способствуют достижению высоких показателей извлечения органических субстратов.

На примере папаверина гидрохлорида показано, что с ростом содержания салициловой кислоты в системе ДДСН—салициловая кислота—NaCl степень извлечения лекарственных веществ в мицеллярную фазу возрастает. При  $C_{\text{HSal}} < 0.02$  моль/л в системе формируется объемная кристаллическая фаза, малоприспособная для концентрирования микрокомпонентов. С другой стороны, при  $C_{\text{HSal}} > 0.02$  моль/л в системе происходит изменение агрегатного состояния формирующейся фазы от кристаллического к жидкому, что обеспечивает практически полное извлечение субстрата в фазу на основе ДДСН (рис. 2, а). При этом объем фазы ДДСН уменьшается, а значение коэффициента концентрирования, соответственно, увеличивается.

Аналогичные фазовые переходы наблюдаются в системе и при варьировании концентрации хлорида натрия. Так, при увеличении содержания электролита в системе до  $\approx 0.5$  моль/л степень извлечения субстрата возрастает. При  $C_{\text{NaCl}} > 0.5$  моль/л за счет формирования компактной жидкой фазы реализуются максимальные значения степени извлечения и зависимость  $R = f(C_{\text{NaCl}})$  выходит на плато (рис. 2, б).

Изучение влияния кислотности показало, что извлечение лекарственных веществ в фазу анионного ПАВ максимально в области существования жидкой мицеллярной фазы ДДСН (pH 1–4) при  $\text{pH} < \text{pK}_{\text{эф}}$  субстрата (рис. 3, а).

Изменение концентрации ДДСН также влияет на эффективность извлечения лекарственных веществ. Так, в интервале концентраций  $0.05 < C_{\text{ДДСН}}$

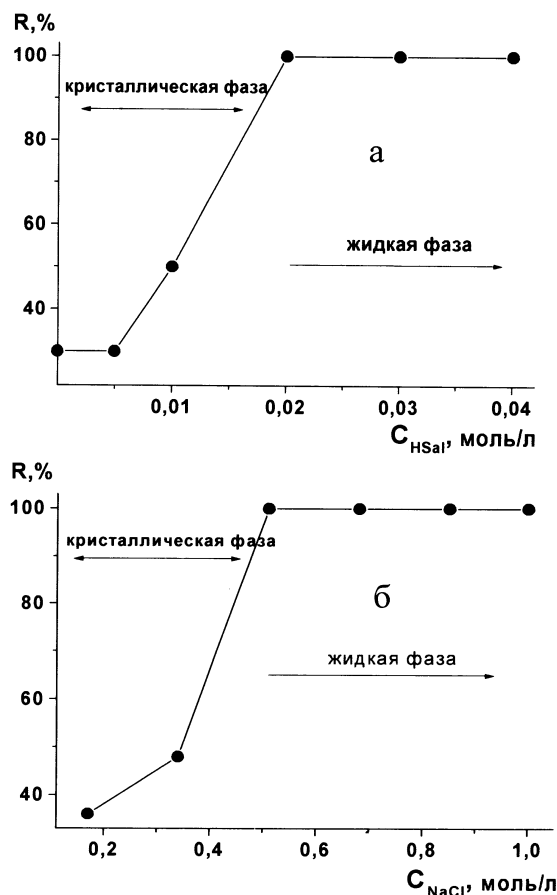


Рис. 2. Зависимость степени извлечения папаверина гидрохлорида от концентрации салициловой кислоты (а) и хлорида натрия (б) в мицеллярную фазу ДДСН—салициловая кислота—NaCl.

$< 0.1$  моль/л наблюдается максимальное извлечение субстрата (рис. 3, б). Меньшая эффективность извлечения за пределами данного интервала поясняется изменением агрегатного состояния мицеллярной фазы ДДСН.

Эффективность мицеллярной экстракции также определяется значениями коэффициента концентрирования. При этом соотношение объемов водной и мицеллярной фаз соответствует предельно достигаемому в условиях эксперимента коэффициенту абсолютного концентрирования микрокомпонента. Поэтому небольшое изменение объема формирующейся мицеллярной фазы приводит к существенному изменению коэффициента концентрирования. В этой связи в работе исследовали влияние природы и концентрации лекарственных веществ на параметры фазообразования в системе ДДСН—салициловая кислота—NaCl. Установлено,

что в присутствии небольшого количества лекарственных веществ ( $C_{\text{ЛВ}} < 0.001$  моль/л) параметры фазообразования в модифицированной мицеллярно-экстракционной системе на основе ДДСН изменяются мало. При повышении содержания лекарственного вещества температура фазообразования и объем мицеллярной фазы ДДСН увеличиваются. Анализ соответствующих регрессий показал, что природа субстрата также влияет на параметры фазообразования в системе ДДСН—салициловая кислота—NaCl. Установлено, что с ростом значений  $\lg P$ ,  $^1\chi$  и  $pK_a$  температура фазообразования и объем фазы ДДСН увеличиваются.

На основании полученных данных предложены оптимальные условия концентрирования лекарственных веществ:  $C_{\text{ДДСН}} = 0.05$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1$ ,  $C_{\text{HSal}} = 0.02$  моль/л, pH 2. Реализуемые в условиях эксперимента значения коэффициента абсолютного кон-

центрирования составляют 20 при  $V_0 = 10$  мл и 50 при  $V_0 = 50$  мл. Предложенные условия были апробированы при определении содержания дротаверина гидрохлорида в водных растворах и в физиологических жидкостях.

*Мицеллярно-экстракционное концентрирование дротаверина.* Дротаверина гидрохлорид — спазмолитик миотропного действия, применяемый при лечении спазмов гладкой мускулатуры [25]. Наиболее распространенным методом контроля чистоты препарата является спектрофотометрический метод [26—28]. Однако при проведении клинических и криминалистических исследований определение дротаверина в физиологических жидкостях усложняется его малым содержанием и большим фоновым поглощением макрокомпонентов пробы. В этой связи проведение процедуры предварительного выделения и концентрирования лекарственного вещества является необходимым. Нами предложена спектрофотометрическая методика определения дротаверина в водном растворе и моче с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в модифицированную фазу на основе ДДСН.

В стакан емкостью 50 мл помещали 10 мл водного раствора, содержащего известное количество дротаверина, 5 мл 0.2 моль/л раствора салициловой кислоты, приготовленного растворением в 0.5 моль/л ДДСН, и доводили дистиллированной водой до 50 мл. С помощью HCl в растворе устанавливали pH 2.0 и добавляли 3 г хлорида натрия. Полученную смесь нагревали до температуры  $> T_{\text{фо}}$  ( $35^\circ\text{C}$ ) и перемешивали. После охлаждения раствора на дне цилиндра собиралась мицеллярная фаза ДДСН ( $V_{\text{мф}} \approx 1$  мл). Водную фазу отделяли декантацией, а сформировавшуюся мицеллярную фазу разбавляли водой до 2.5 мл и измеряли оптическую плотность при  $\lambda_{\text{max}} = 395$  нм,  $l = 0.5$  см. Содержание дротаверина в водных растворах находили по градуировочному графику.

Методика апробирована при анализе модельных водных растворов дротаверина и при его определении в моче по методу добавок. Данные табл. 4 показывают достаточную правильность и точность получаемых результатов. Предел обнаружения дротаверина гидрохлорида в моче (3 $\sigma$ -критерий) составляет 5 мг/л. Чувствительность методики соответствует реальному содержанию препарата в моче при его приеме. Содержание дротаверина в моче, с учетом его фармакокинетических свойств и средних суточных доз применения, составляет при-

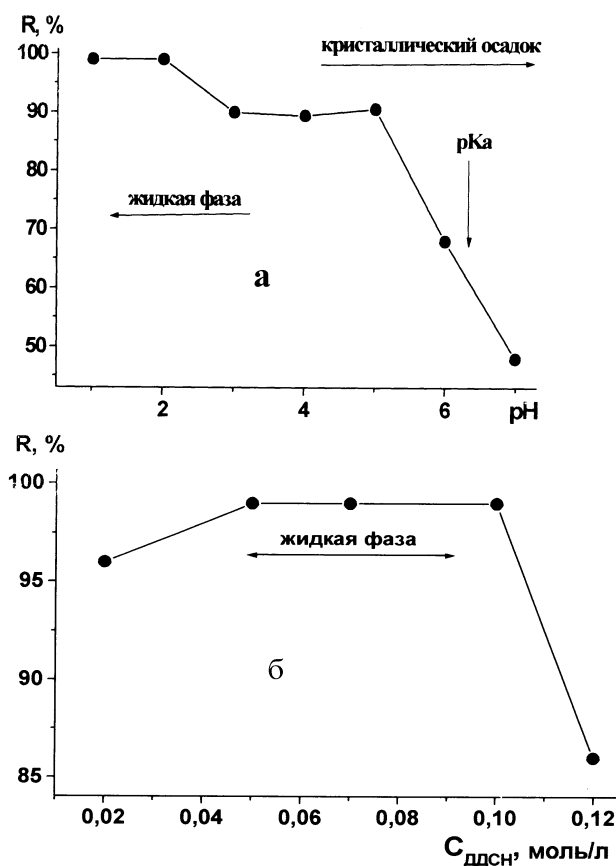


Рис. 3. Зависимость степени извлечения папаверина гидрохлорида от кислотности среды (а) и концентрации ДДСН в мицеллярную фазу ДДСН—салициловая кислота—NaCl (б).  $C_{\text{ЛВ}} = 0.005$ ,  $C_{\text{ДДСН}} = 0.05$ ,  $C_{\text{HSal}} = 0.02$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 1$  моль/л, pH 2,  $V_0 = 10$  мл.

Т а б л и ц а 4

Результаты определения дротаверина гидрохлорида после мицелярно-экстракционного концентрирования модифицированными фазами на основе ДДСН ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

| Введено | Найдено    | $S_r$ |
|---------|------------|-------|
| мкг/мл  |            |       |
| 22      | $23 \pm 2$ | 0.027 |
| 43      | $44 \pm 1$ | 0.010 |
| 86      | $85 \pm 1$ | 0.015 |
| 43*     | $42 \pm 2$ | 0.016 |

\* Добавка в моче.

близительно 10—20 мг/л.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, найдены оптимальные кислотность, концентрационные и температурные условия мицелярно-экстракционного концентрирования лекарственных веществ — солей органических оснований. Показано, что формирующаяся в системе ДДСН—салициловая кислота—NaCl жидкая мицелярная фаза обеспечивает достижение высоких показателей извлечения субстратов. Установлено, что на эффективность извлечения модифицированной фазой ДДСН лекарственных веществ наибольшее влияние оказывает их гидрофобность и протолитические свойства. Показана возможность прогнозирования эффективности извлечения лекарственных веществ в мицелярную фазу ДДСН на основе показателей гидрофобности и основности субстрата. Разработана методика мицелярно-экстракционного спектрофотометрического определения дротаверина в моче. Чувствительность методики достаточна для определения содержания лекарственного вещества в реальных пробах физиологических жидкостей.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив гідрофобності, будови та протолітичних властивостей лікарських речовин — солей органічних основ на їх розподіл у мицелярно-екстракційній системі на основі додецилсульфату натрію. Встановлено, що на ефективність вилучення модифікованою фазою ДДСН лікарських речовин найбільше впливають їх гідрофобність та протолітичні властивості. Знайдено оптимальні умови вилучення та концентрування лікарських речовин рідкою аніонно-активною мицелярною фазою, що формується у системі ДДСН—саліцилова кислота—NaCl. Показано можливість спектрофотометричного визначення у фізіологічних рідинах лікарських

речовин з попереднім їх концентруванням у модифіковану мицелярну фазу додецилсульфату натрію.

**SUMMARY.** The influence of hydrophobicity, structure and protolytic properties of cationic forms of pharmaceuticals on their distribution in micellar extraction system based on sodium dodecylsulfate was studied. It was established that the hydrophobicity and protolytic properties of the pharmaceuticals are the main parameters which determine the extraction efficacy. The optimal conditions of extraction and preconcentration of pharmaceuticals in liquid anion-active micellar phase formed in SDS—salicylic acid—NaCl system were found. The possibility of spectrophotometric determination of pharmaceuticals in physiological liquids with their preconcentration into modified micellar phase of sodium dodecylsulfate was shown.

1. Симонов Е.А., Изотов Б.Н., Фесенко А.В. Наркотики: методы анализа на коже, в ее придатках и выделениях. -М.: Анахарсис, 2000.
2. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. -Киев: Вышш. шк., 1989.
3. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Analyt. Chem. -1993. **24**, № 2. -P. 133—177.
4. Garrido M., Di Nesio M.S., Lista A.G. et al. // Analyt. Chim. Acta. -2004. **-502**, № 2. -P. 173—177.
5. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // Talanta. -2003. **-59**, № 4. -P. 767—773.
6. Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Moreno-Cordero B. et al. // J. Chromatography A. -2000. **-902**, № 1. -P. 251—265.
7. Pinto C.G., Pavon J.L.P., Cordero B.M. // Analyt. Chem. -1994. **-66**, № 6. -P. 874.
8. Filik H., Sener I., Cekic S. et al. // Chem. pharm. bull. -2006. **-54**, № 6. -P. 891—896.
9. Kulichenko S.A., Starova V.S. // Chem. Papers. -2010. **-64**, № 1. -P. 98—105.
10. Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. // J. Colloid Interf. Sci. -2005. **-291**, № 1. -P. 251—255.
11. Sicilia D., Rubio S., Perez—Bendito D. // Analyt. Chim. Acta. -2002. **-460**. -P. 13—22.
12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
13. Goryacheva I.Y., Shtykov S.N., Loginov A.S. et al. // Analyt. Bioanalyt. Chem. -2005. **-382**, № 6. -P. 1413—1418.
14. Tagashira S., Murakami Y., Otake S., Sasaki Y. // Analyt. Sci. -1997. **-13**. -P. 857—858.
15. Kumar S., Naqvi A.Z., Kabir-ud-Din. // Langmuir. -2000. **-16**. -P. 5252—5256.
16. Raghavan S.R., Edlund H., Kaler E.W. // Ibid. -2002. **-18**. -P. 1056—1064.
17. Braithwaite A., Smith F. Chromatographic methods. -Correcht; Boston; London: Kluwer academ. publ., 1999.
18. Marina M.L. Micellar liquid chromatography in encyclopedia of separation science. Level II. Methods

- and instrumentation. -Amsterdam: Elsevier, 2000. -P. 729—737.
19. Куліченко С.А. // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -2000. -36. -С. 37—40.
20. Sabljic A. // Environ. Sci. Technol. -1987. -21, № 4. -P. 358—366.
21. Куліченко С.А., Фесенко С.А. // Укр. хім. журн. -2002. -68, № 10. -С. 100—104.
22. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1998.
23. Орлов В.Д., Липсон В.В., Иванов В.В. Медицинская химия. -Харьков: Фолио, 2005.
24. Граник В.Г. Основы медицинской химии. -М.: Вузовская книга, 2001.
25. *Компендиум. Лекарственные препараты* / Под ред. В.Н. Коваленко, А.П. Викторова. -Киев: Морион, 2006. -С. 97—300.
26. Metwally F.H., Abdelkawy M., Naguib I.A. // J. AOAC Int. -2006. -89, № 1. -P. 78—87.
27. Metwally F.H. // Spectrochim. acta. Molecular and bio-molecular spectroscopy. -2008. -69, № 2. -P. 343—349.
28. Ayad M.M., Youssef N.F., Abdellatif H.E., Soliman S.M. // Chem. pharm. bull. -2006. -54, № 6. -P. 807—813.
29. <http://www.drugbank.ca>
30. Brittain H.G., Prankerd R.J. Profiles of drug substances, excipients, and related methodology. -Amsterdam: Elsevier, 2007.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 30.04.2010

УДК 543.4:543.63:544.23:544.72

А.С. Моторина, Д.Л. Колесник, О.Ю. Тананайко

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ПОМОЩЬЮ ПЛЕНОЧНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Спектрофотометрическим (СФ) и люминесцентным (Люм) методами исследована сорбция тетрациклина (Тц) гибридными пленками (ГП) на основе  $\text{SiO}_2$ , синтезированными по золь-гель технологии. Установлено, что использование в процессе золь-гель синтеза ГП смеси нПАВ (Tween 20 и Pluronic F127), а также поливинил- и полистиролсульфокислот способствует повышению сорбции Тц полученными пленками. Показано, что предварительное модифицирование ГП ионами  $\text{Eu(III)}$  повышает сродство ГП к антибиотикам за счет комплексобразования Тц с  $\text{Eu(III)}$  на поверхности. Пределы обнаружения Тц с помощью ГП и ГП- $\text{Eu}$  Люм-методом составляют 4.0 и 0.6  $\text{мкмоль}\cdot\text{л}^{-1}$  соответственно.

**ВВЕДЕНИЕ.** Тетрациклин — один из наиболее коммерчески доступных антибактериальных препаратов тетрациклинового ряда, используемых в животноводстве [1]. Наличие остаточных количеств антибиотика в продуктах питания может быть причиной развития аллергических реакций и снижения эффективности применения его для лечения инфекций у людей. Рекомендуемый уровень остатков антибиотика в пищевых продуктах составляет 0.1  $\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ , что делает быстрое и чувствительное определение данного препарата важной аналитической задачей [2].

Наиболее чувствительным методом для определения тетрациклина в разных биологических матрицах является высокоэффективная жидкостная хроматография [3], в особенности с использованием масс-спектрометрического [4] детектора, позволяющая достигать достаточной избира-

тельности и чувствительности, однако требующая использования дорогостоящего оборудования.

Высокочувствительным и более доступным является люминесцентный метод определения антибиотиков тетрациклинового ряда, основанный как на люминесценции самих молекул антибиотиков [5], их комплексов с ионами щелочно-земельных металлов [6], так и на способности сенсibilизировать люминесценцию ионов редкоземельных элементов, в частности  $\text{Eu(III)}$  [5, 7, 8]. Вследствие наличия  $\beta$ -дикетонных групп молекула тетрациклина может выступать в роли бидентатного лиганда, образуя шестичленное кольцо с  $\text{Eu(III)}$ , что значительно повышает чувствительность определения тетрациклина по сравнению с его прямым определением [5]. Благодаря большому стоксовому сдвигу, узкой полосе эмиссии и длительному времени жизни  $4f$ -люминесценции данный метод так-

же позволяет элиминировать влияние матрицы биообъектов [9]. Таким образом, использование комплексообразующих свойств тетрациклина при его люминесцентном определении является более перспективным по сравнению с его прямым определением.

Определение Тц в виде его комплекса с Eu (III) с помощью твердофазного реагента на основе модифицированных кремнезёмов может быть с успехом положено в основу получения чувствительных элементов оптических сенсоров для экспрессного определения антибиотика. Известны методики определения Тц с помощью модифицированных Eu(III) твердофазных реагентов на основе кремнезёма с привитыми иминодиацетатными группами (ПО = 0.5 мг·л<sup>-1</sup> в статическом режиме сорбции) [10], а также на основе неионных смол (ПО = 0.25 мг·л<sup>-1</sup> в динамическом режиме сорбции) [11]. Некоторые методики характеризуются высокой чувствительностью, но достаточно трудоёмки и адаптированы под сложную проточно-инжекционную конструкцию [11].

Перспективность использования тонких плёнок как чувствительных элементов оптических сенсоров обусловлена простотой работы, а также возможностью получать подложки для планарных световодов, что значительно повышает чувствительность определения [12]. Плёнки, синтезированные по золь-гель технологии, выгодно отличаются прозрачностью в видимой области, механической стойкостью и возможностью варьировать сорбционные свойства сорбента путем введения структурирующих темплатов, а именно: неионных поверхностно-активных веществ (нПАВ) и триблоксополимеров (ТБС) [13]. Ранее было показано, что гибридные золь-гель плёнки (ГП) на основе диоксида кремния и смеси катионообменных полиэлектролитов (ПЭ), содержащих SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-группы полистирол- и поливинилсульфокислот, перспективны для прочного закрепления на их поверхности ионов металлов и органических катионов. Нами [14] была показана возможность использования таких ГП для концентрирования катионов цианинового красителя. Такие материалы позволяют объединить преимущества неорганической и органической характеристик матрицы [15].

В настоящей работе исследованы условия сорбции тетрациклина поверхностью ГП, а также ГП, модифицированной Eu(III), с целью разработки методики сорбционно-спектрофотометрического и люминесцентного определения данного

антибиотика с использованием синтезированных плёночных покрытий.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Исходный раствор нитрата европия (III) (0.1 моль·л<sup>-1</sup>) готовили растворением в воде точной навески Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (х.ч.), рабочий раствор (1·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>) — разбавлением водой исходного раствора. В работе использовали водный раствор тетрациклина гидрохлорида (2·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>), полученный растворением точной навески субстанции препарата в воде, 0.05 %-й водный раствор арсеназо I. Значения pH растворов создавали 20 %-м водным раствором уротропина, 1.0 моль·л<sup>-1</sup> водным раствором ацетата натрия (дважды перекристаллизированным из водно-этанольной среды), ацетатным буфером (pH 6.4), 0.1 и 0.01 моль·л<sup>-1</sup> HCl. Для приготовления всех растворов применяли бидистиллированную воду.

В качестве исходного вещества для золь-гель синтеза использовали тетраэтоксисилан (ТЕОС) Aldrich; как темплатные агенты применяли нПАВ: аддукт монолаурата сорбитана Tween 20 и ТБС — Pluronic F127 (F127) Merck. Для получения гибридных плёночных покрытий SiO<sub>2</sub>-ПЭ (ГП) использовали водные растворы ПЭ: поливинилсульфокислоты (ПВСК) (4%-й) и полистиролсульфокислоты (ПССК) (5%-й) Aldrich.

Золь-гель синтез плёнок проводили путем кислотного гидролиза ТЕОС, согласно [16], в присутствии нПАВ — Tween 20 и F127, которые вводили на начальной стадии гидролиза. Синтезировали плёнки в отсутствие ПЭ (SiO<sub>2</sub>) и в присутствии ПЭ (ГП). Для синтеза ГП золь SiO<sub>2</sub> перемешивали с растворами соответствующих органических полиэлектролитов (ПЭ) (в объемном соотношении SiO<sub>2</sub> : ПССК : ПВСК = 1:0.5:1). Полученную смесь объемом 20 мкл наносили микропипеткой с дозатором на подложку (покрывные стекла для микроскопа 24×24 мм). Далее стекла с нанесенным золем высушивали на воздухе 24 ч, а затем 30 мин в сушильном шкафу при 100 °С до образования прочной прозрачной плёнки на поверхности. Перед работой плёнки обрабатывали водно-этанольным 1.0 моль·л<sup>-1</sup> раствором HCl в течение суток и промывали водой для удаления ПЭ, не связанного с матрицей SiO<sub>2</sub> и нПАВ [17]. Массу полученной ГП рассчитывали по разнице взвешенных на аналитических весах 10 стекол-подложек до и после нанесения плёнок с последующим усреднением результатов. Масса одной ГП составляла 0.017 ± 0.001 г. При исследовании процессов сорбции использо-

вали одновременно по три пленки.

Для перемешивания золь применяли магнитные мешалки. Значения pH растворов контролировали иономером И-130. Спектры поглощения растворов и ГП измеряли на КФК-2МП и спектрофотометре Lambda-9 (Perkin Elmer), воспроизводимость измерений значений длин волн 0.5 нм; погрешности измерения по шкале поглощения составляют  $\pm 0.003\%$  А. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра LS55 (Perkin Elmer). Для построения градуировочных графиков (ГГ) измеряли интегральные значения интенсивности люминесценции со светофильтрами с задержкой 20 мкс с помощью комбинированного ридера для микропланшет Synergy HT (Biotek).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Сорбцию Тц и Eu(III) полученными пленками из водных растворов исследовали фотометрическим методом [18]. Изменение оптической плотности ГП рассчитывали по формуле:

$$\Delta A_{380} = A^{\text{ГП-Eu-Tц}} - A^{\text{ГП-Eu}},$$

где  $A^{\text{ГП-Eu}}$  и  $A^{\text{ГП-Eu-Tц}}$  — оптическая плотность ГП, модифицированного Eu(III) (ГП-Eu) до и после сорбции тетрациклина на ГП-Eu соответственно.

Изменение интегрального значения люминесценции ГП рассчитывали по формуле:

$$\Delta I = I^{\text{ГП-Eu-Tц}} - I^{\text{ГП-Eu}},$$

где  $I^{\text{ГП-Eu}}$  и  $I^{\text{ГП-Eu-Tц}}$  — интегральное значение люминесценции ГП, модифицированного Eu(III) (ГП-Eu) до и после сорбции тетрациклина соответственно.

Степень сорбции иона металла контролировали по реакции с арсеназо I [19]. Степень вымывания Eu(III) из ГП ( $A_{590}\%$ ) при разных pH оценивали по изменению оптической плотности водных растворов после их контакта с ГП-Eu по реакции с арсеназо I и рассчитывали по формуле:

$$\Delta A_{590}\% = \frac{A^{\text{ГП-Eu}} - A'^{\text{ГП-Eu}}}{A^{\text{ГП-Eu}}} \cdot 100,$$

где  $A^{\text{ГП-Eu}}$  и  $A'^{\text{ГП-Eu}}$  — оптическая плотность растворов до и после контакта с ГП-Eu при  $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Сорбцию Тц исследовали на двух типах пленок —  $\text{SiO}_2$  и ГП, в диапазоне pH 2.0—6.0, при котором тетрациклин, согласно константам его диссоциации ( $pK_{a1} = 3.3$ ;  $pK_{a2} = 7.7$ ), превалирует в катионной (pH

1.5—2.0) и цвиттер-ионной (pH 5—6) формах [20]. При pH 6.0 сорбция Тц практически отсутствует. Напротив, при pH 2.0 в спектре поглощения ГП наблюдали появление максимума при  $\lambda = 380$  нм (рис. 1, кривая 2), который можно отнести к поглощению Тц. Максимум поглощения Тц на ГП bathохромно сдвинут на 15 нм по сравнению с мак-

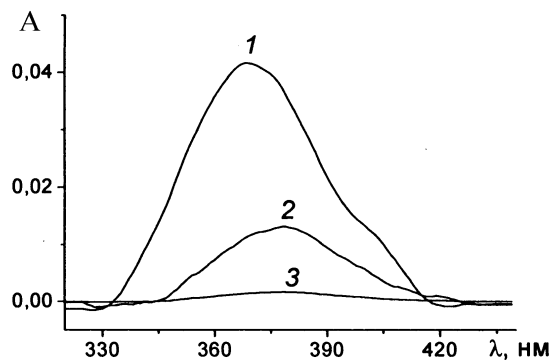


Рис 1. Спектры поглощения раствора Тц (1), а также ГП (2) и  $\text{SiO}_2$  (3) после контакта с раствором Тц. Концентрации, моль·л<sup>-1</sup>:  $8 \cdot 10^{-6}$  (1),  $2 \cdot 10^{-5}$  (2,3); pH 2.5 (1) и 2.0 (2,3) (время контакта 20 мин).

симумом Тц в водном растворе (кривая 1), что может быть вызвано взаимодействием Тц с функциональными группами поверхности. Сорбция Тц на ГП при pH 2.0 выше, чем на  $\text{SiO}_2$ , что подтверждает доминирование электростатических взаимодействий в механизме закрепления Тц на ГП, содержащих сильные кислотные  $\text{SO}_3^-$ -группы катионных полиэлектролитов.

Дальнейшие исследования сорбции Тц проводили с помощью ГП, содержащих катионообменные ПЭ при pH 2.0.

Изучали влияние концентрации и типов нПАВ в исходном золе, используемом для синтеза пленок, на сорбцию Тц. Из зависимости сорбции Тц на ГП от концентрации Tween 20 в золе  $\text{SiO}_2$  ( $C_{\text{Тц}} = 7 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $V_{\text{в.ф}} = 7$  мл,  $m_{\text{пленок}} = 0.051$  г, pH 2.0,  $\tau = 40$  мин), представленной ниже, следует, что повышение концентрации Твин 20 в исходном золе способствует увеличению сорбции Тц полученными пленками:

|                                                           |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| $C_{\text{Твин 20}} \cdot 10^{-2}$ , моль·л <sup>-1</sup> | 0.87 | 1.75 | 2.33 | 3.50 | 5.38 |
| $a_{\text{Тц}}$ , мкмоль·г <sup>-1</sup>                  | 0.72 | 0.72 | 1.34 | 1.57 | 1.50 |

Можно предположить, что увеличение концентрации Твин 20 в золе сопровождается увеличением размера образовавшихся мицелл нПАВ, выступающих в роли темплатов. Последующее уда-

ление темплатов нПАВ способствует улучшению доступа молекул Тц к ионообменным центрам полиэлектролитов в пленке.

Дополнительное введение в золь ТБС F127 при концентрации Твин 20  $0.035 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  приводит к дальнейшему увеличению сорбции Тц. Максимальная сорбция Тц достигается при молярном соотношении Tween 20 : F127 = 13:1 и составляет  $3.3 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Схожая закономерность наблюдалась нами ранее при изучении сорбции диоксазофосфоканового производного тиокарбоцианина аналогичными ГП [16]. Очевидно, это можно объяснить образованием в золе  $\text{SiO}_2$  смешанных мицелл Твин 20 и ТБС большего размера, чем мицелл одного типа нПАВ, что способствует увеличению поверхности контакта ГП с раствором аналита. В дальнейших исследованиях использовали ГП, полученные из золь, содержащих два типа нПАВ (Твин 20 : F127 = 13:1).

Время установления равновесия сорбции Тц на синтезированных ГП составляет 30 мин. Изотерма сорбции Тц полученными ГП относится к  $S_2$ -типу, емкость таких пленок по монослою Тц составила  $1.8 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение сорбции Тц может быть вызвано агрегацией молекул антибиотика на поверхности ГП.

В спектрах люминесценции ГП после контакта с раствором Тц наблюдается максимум при  $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ нм}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ нм}$ ) (рис. 2), что совпадает с литературными данными для водных растворов антибиотика [5]. В дальнейшем измеряли интегральную интенсивность люминесценции в диапазоне длин волн  $528 \pm 20 \text{ нм}$ .

На основании проведенных исследований разработаны методики СФ- и Люм-определения Тц с

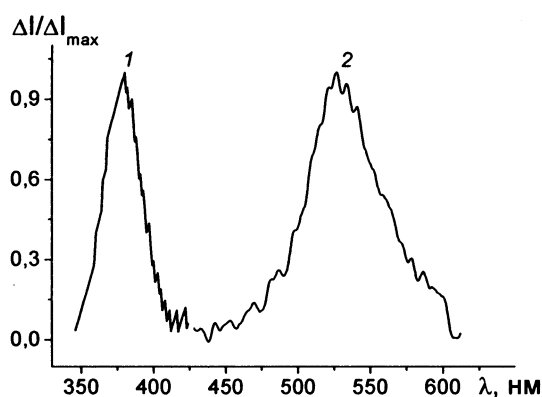


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) ГП после контакта с раствором Тц (рН 2.0).

Т а б л и ц а 1

Характеристики методик сорбционно-СФ- и Люм-определения тетрациклина с помощью ГП и ГП-Еу ( $m_{\text{пленки}} = 0.017 \text{ г}$ )

| Метод детектирования | Система  | Диапазон линейности ГГ, $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ | $R^2$ | $C_{\text{min}}, \text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ |
|----------------------|----------|-------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------|
| СФ                   | ГП-Тц    | 10–40                                                       | 0.98  | 3.5                                                 |
|                      | ГП-Еу-Тц | 3–25                                                        | 0.98  | 3.0                                                 |
| Люм                  | ГП-Тц    | 6–20                                                        | 0.99  | 4.0                                                 |
|                      | ГП-Еу-Тц | 1–25                                                        | 0.99  | 0.6                                                 |

Т а б л и ц а 2

Результаты СФ- и Люм-определения добавок тетрациклина в воде с помощью ГП и ГП-Еу ( $n=4$ ,  $P=0.95$ )

| Метод детектирования | Система  | $C_{\text{Тц}}, 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ |                                      | $S_r$ |
|----------------------|----------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
|                      |          | Введено, $x$                                              | Найдено, $\bar{X} \pm \Delta\bar{X}$ |       |
| СФ                   | ГП-Тц    | 1.50                                                      | $1.6 \pm 0.1$                        | 0.04  |
|                      |          | 2.50                                                      | $2.6 \pm 0.1$                        | 0.02  |
|                      | ГП-Еу-Тц | 0.50                                                      | $0.54 \pm 0.06$                      | 0.07  |
|                      |          | 1.50                                                      | $1.46 \pm 0.07$                      | 0.03  |
| Люм                  | ГП-Тц    | 0.80                                                      | $0.78 \pm 0.05$                      | 0.04  |
|                      |          | 1.20                                                      | $1.26 \pm 0.06$                      | 0.03  |
|                      | ГП-Еу-Тц | 0.50                                                      | $0.51 \pm 0.04$                      | 0.05  |
|                      |          | 1.50                                                      | $1.57 \pm 0.05$                      | 0.02  |

помощью ГП, уравнения ГГ имеют вид:

$$\Delta A_{380} = (-0.008 \pm 0.002) + (0.017 \pm 0.001) \cdot C \cdot (10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1});$$

$$\Delta I = (-12.7 \pm 7.2) + (30.9 \pm 0.6) \cdot C \cdot (10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}).$$

Интервал определяемых концентраций и нижний предел обнаружения приведены в табл. 1.

Правильность анализа на содержание Тц проверена методом “введено–найдено” в водных растворах. Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости методик.

Для повышения чувствительности определения Тц исследована возможность определения его на поверхности ГП в виде комплексного соединения с солями Еу(III) (ГП-Еу-Тц). Для этой цели проведено предварительное модифицирование поверхности ГП ионами Еу(III). Изучено влияние

pH на интенсивность сорбции иона металла. Время установления сорбционного равновесия по Eu(III) для синтезированных ГП составляет 15 мин. Зависимость сорбции Eu(III) поверхностью ГП от pH водных растворов представлена на рис. 3, из которого видно, что наиболее интенсивно Eu(III) сорбируется на ГП из нейтральных и слабощелочных растворов.

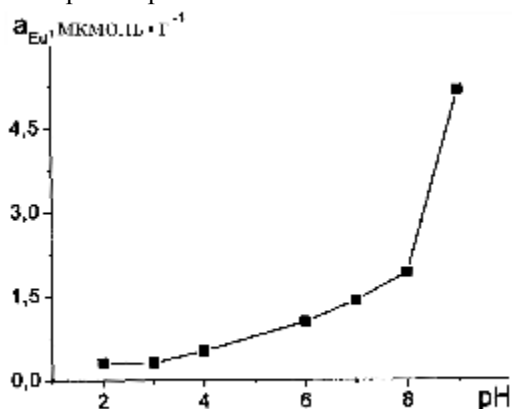


Рис. 3. Зависимость сорбции Eu(III) ГП от pH раствора.  $C_{Eu(III)} = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $V_{в.ф} = 6$  мл,  $m_{пленок} = 0,051$  г.

Увеличение сорбции ионов европия при pH > 8,0 вызвано гидролизом Eu(III) ( $Eu(OH)^{2+}$ ,  $\lg \beta_1 = 5,11$ ) [21]. При pH > 8,5 наблюдали уже частичное разрушение ГП. Дальнейшее модифицирование ГП Eu(III) проводили при pH 6,0. Изотерму сорбции Eu(III) ГП, представленную на рис. 4, а, можно отнести к S<sub>2</sub>-типу. В дальнейшем работали с пленками, содержащими 7,5 мкмоль·г<sup>-1</sup> Eu(III).

В диапазоне pH 4,5–7,5 сорбированный Eu(III) практически не вымывается из пленок водой (степень вымывания ионов металла составляла не более 2 % за 15 мин контакта ГП с водой). В дальнейшем ГП–Eu предварительно выдерживали 15 мин в воде при pH 7,5.

В спектрах поглощения ГП–Eu после контакта с Тц при pH 7,5 наблюдается максимум поглощения при 395 нм, совпадающий с максимумом поглощения комплексного соединения Eu–Тц=1:1 в растворе [5]. Можно предположить, что на поверхности ГП при данном pH образуется комплекс Eu–Тц аналогичного состава, что и в растворе.

Изучено влияние pH на процесс комплексообразования Тц на ГП–Eu. Оптимальный диапазон pH комплексообразования Тц с Eu(III) на поверхности ГП составляет pH 6,5–8,0, что совпадает с данными для растворов. Далее сорбцию Тц

с помощью ГП–Eu проводили при pH 7,5 (20 %-й уротропиновый буфер).

Время установления сорбционного равновесия при контакте ГП–Eu с Тц составляло 15 мин. Изотерма сорбции Тц на ГП–Eu представлена на рис. 4, б. Изотерму можно отнести к L<sub>2</sub>-типу, что свидетельствует о более высоком сродстве Тц к поверхности ГП–Eu, по сравнению с сорбцией Тц на ГП. Кривая линейзируется в координатах Ленгмюра — константа сорбционного равновесия  $K = 1,98 \cdot 10^6$ . Максимальная емкость ГП–Eu по монослою Тц ( $a_{макс}$ ) составляет 2,2 мкмоль·г<sup>-1</sup>, что в три раза меньше, чем ГП по Eu(III). Это может быть вызвано стерическими затруднениями при сорбции большей по размеру молекулы Тц по сравнению с Eu(III).

В спектрах возбуждения ГП–Eu после контакта с раствором Тц наблюдается некоторое уширение полосы максимума по сравнению с водным раствором Eu–Тц (рис. 5). Люминесценцию ком-

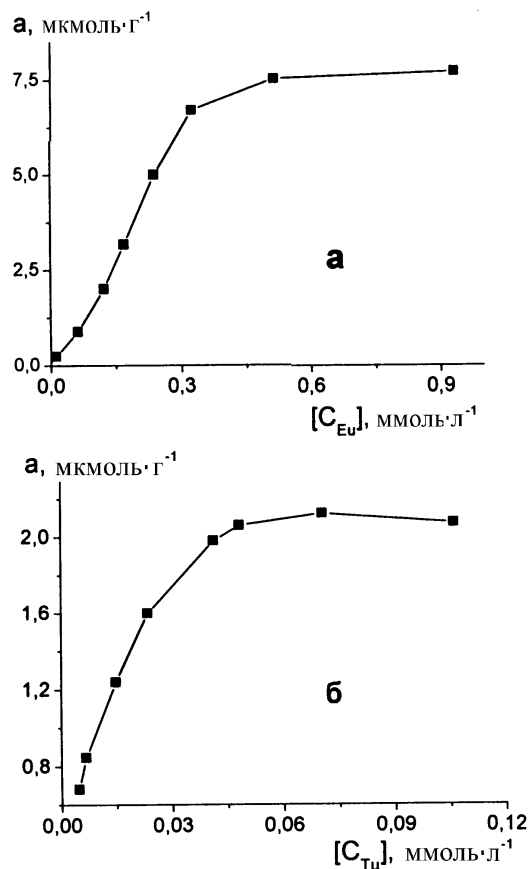


Рис. 4. Изотермы сорбции Eu(III) ГП (а) и Тц ГП–Eu (б).  $V_{в.ф} = 6$  мл, pH 6,0, (а), 7,5 (б),  $m_{пленок} = 0,051$  г.



плекса на поверхности ГП возбуждали при  $\lambda_{\text{ex}} = 395$  нм. Наибольшая люминесценция наблюдалась при использовании светофильтра в диапазоне длин волн  $620 \pm 40$  нм, что коррелирует с максимумом люминесценции комплекса Еу–Тц в растворе ( $\lambda_{\text{em}} = 617$  нм) [5].

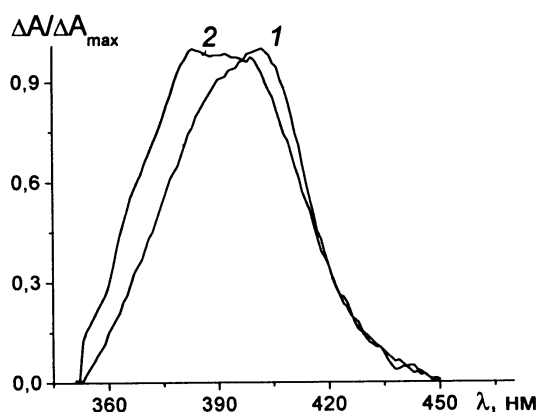


Рис. 5. Нормированные спектры возбуждения водного раствора Еу–Тц (1) и ГП–Еу–Тц (2) (рН 7.5).

На основании проведенных исследований разработаны методики СФ- и Люм-определения Тц с помощью ГП–Еу, уравнения ГГ имеют вид:

$$\Delta A_{400} = (0.005 \pm 0.002) + (0.02 \pm 0.001) \cdot C \quad (10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1});$$

$$\Delta I = (22.9 \pm 0.3) + (1.5 \pm 0.02) \cdot C \quad (10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}).$$

Интервал определяемых концентраций и нижний предел обнаружения приведены в табл. 1.

Правильность определения Тц проверена методом “введено–найдено” в водных растворах. Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости методик.

Сравнение химико-аналитических характеристик разработанных методик определения Тц свидетельствует, что наиболее перспективной является методика люминесцентного определения Тц с помощью ГП–Еу. По чувствительности данная методика уступает методикам определения Тц в водных растворах, однако соизмерима с известными методиками определения Тц с помощью твердофазных реагентов ( $\text{ПО} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , что соответствует  $0.5 \text{ мг/л}$ ) [10].

Изучено влияние основных компонентов молюка на определение Тц с помощью ГП–Еу. Опре-

делению  $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  Тц не мешают 1000-кратные избытки  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , альбумина; 500-кратные избытки сахарозы; 50-кратный избыток  $\text{Ca}^{2+}$ ; 5-кратный избыток глюкозы; мешают — эквимольные концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , влияние которых маскируется  $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  цитратной кислотой.

Известно, что введение второго лиганда — оксикарбоновых кислот — также может приводить к образованию в растворах разнолигандного комплекса Еу–Тц–цитрат(тарtrat) с большим выходом сенсibilизированной люминесценции ионов Еу (III) [22]. При оптимальных условиях комплексообразования Еу(III) с Тц на поверхности ГП–Еу нами наблюдалось увеличение люминесценции пленок ( $\lambda_{\text{em}} = 620 \pm 40$  нм) при введении в водный раствор цитрат-ионов. Максимальная интенсивность свечения достигалась при содержании цитрат-ионов  $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (концентрация Тц в растворе  $1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Таким образом, введение цитрат-иона в раствор не только позволяет устранить влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , а также получить более перспективную аналитическую форму для определения Тц, в том числе в продуктах питания.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, показано, что использование в процессе золь–гель синтеза смеси катионообменных полиэлектролитов, а также Твин 20 и Pluronic F127 значительно увеличивает сорбцию тетрациклина синтезированными гибридными пленками. Предварительное модифицирование гибридных пленок ионами Еу(III) позволяет повысить чувствительность определения тетрациклина за счет образования на поверхности люминесцирующего комплексного соединения. Разработаны методики спектрофотометрического и люминесцентного определения тетрациклина с помощью гибридных пленок не модифицированных и модифицированных Еу(III), правильность которых проверена на модельных растворах.

**РЕЗЮМЕ.** Спектрофотометричним (СФ) та люмінесцентним (Люм) методами досліджено сорбцію тетрацикліну (Тц) гібридними плівками (ГП) на основі  $\text{SiO}_2$ , синтезованими за золь–гель технологією. Встановлено, що використання у процесі золь–гель синтезу ГП суміші nПАР (Tween 20 та Pluronic F127) і полівініл- та полістиролсульфокислот сприяє збільшенню сорбції Тц синтезованими плівками. Показано, що попереднє модифікування ГП йонами Еу(III) підвищує спорідненість плівок до антибіотику за рахунок комплексоутворення Тц з Еу(III) на поверхні. Межі виявлення Тц за допомогою ГП і ГП–Еу Люм-методом складають  $4.0$  і  $0.6 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$  відповідно.

**SUMMARY.** Sorption of tetracycline (Tc) onto silica hybrid films (HF) synthesized by sol-gel technology by spectrophotometry (Sph) and luminescence (Lum) methods is investigated. It is demonstrated that the mixture of surfactants (Tween 20, Pluronic F127) and also polyvinyl- and polystyrolsulfonic acids used in sol-gel synthesis improved the sorption properties of films with respect to the Tc. The premodification of HF with Eu(III) enhance the affinity of HF to antibiotic in result of complexation between Tc and Eu(III) on the surface. The detection limit for Tc determination using HF and HF-Eu by Lum method are 4.0 and 0.6  $\mu\text{mol l}^{-1}$  respectively.

1. Мозгов И.Е. // Фармакология. -М.: Агропромиздат, 1985.
2. СанПиН 2.3.2.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов, утвержденные постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 24.10.1996, № 27 — с изменениями от 11.10.1998, 21.03.2000, 13.01.2001.
3. Oka H., Ito Y., Matsumoto H. // Chromatogr A. -2000. -**882**. -P. 109—133.
4. Nakazawa H., Ino Sh., Kato K. et al. // J. Chromatography B: Biomed. Sci. Appl. -1999. -**732**. -P. 55—64.
5. Hirsch L.M., Dose E.V., Winefordner J.D. // Anal. Chim. Acta. -1983. -**147**. -P. 311—316.
6. Iwaki K., Okumura N., Yamazaki M. // J. Chromatography. -1992. -**623**, № 1. -P. 153—158.
7. Штыков С.Н., Смирнова Т.Д., Былинкин Ю.Г., Жемеричкин Д.А. // Журн. аналит. химии. -2005. -**60**, № 1. -С. 30—36.
8. Витюкова Е.О., Егорова А.В., Бельтюкова С.В., Антонович В.П. // Там же. -2004. -**59**, № 7. -С. 714—720.

9. Morandi S., Focardi C., Nocentini M. et al. // Food Anal. Methods. -2009. -**2**, № 4. -P. 271—281.
10. Тихомирова Т.И., Смирнов В.С., Быстров В.Ю. // Вестн. Моск. ун-та. -2008. -**49**, № 5. -С. 344—348.
11. Alava-Moreno F., Diaz-Garcia M.E., Sanz-Medel A. // Anal. Chim. Acta. -1993. -**281**. -P. 637—644.
12. Lukowiak A., Strek W. // J. Sol-gel Science and Technology. -2009. -**50**, № 2. -P. 201—215.
13. Jeronimo P., Araujo A.M., Montenegro C. // Talanta. -2007. -**72**. -P. 13—27.
14. Моторина А., Наджафова О., Мазьер М. // Вісн. Київ. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2008. -С. 21—23.
15. Schulz-Ekloff G., Wohrle D., Duffel B., Schoonheydt R. // Micropor. and Mesopor. Mat. -2002. -**51**. -P. 91—138.
16. Brinker C.I., Scherer G.W. // Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. -San Diego: Academ. Press., 1990.
17. Fan Y., Feng Y., Shi Zh., Wang J. // Analyt. Chim. Acta. -2005. -№ 543. -P. 1—8.
18. Булатов М.И., Калинин И.П. // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.
19. Методы определения и анализа редких элементов. / Под ред. М.В. Ахманова. -М.: АН СССР, 1961.
20. Lesson L.J., Krueger J.E., Nash R.A. // Tetrahedron Lett. -1963. -**50**. -P. 1155—1178.
21. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и др. // Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. -Киев: Наук. думка, 1966.
22. Yegorova A., Vityukova E., Beltyukova S., Duerkop A. // Microchem. J. -2006. -**83**. -P. 1—6.

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко  
Институт экспериментальной патологии, онкологии  
и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого  
НАН Украины, Киев

Поступила 27.04.2010

## 70-річчя академіка НАН України Сергія Андрійовича Андронаті

19 вересня виповнилося 70 років відомому вченому в галузі біоорганічної і медичної хімії доктору хімічних наук, професору, академіку НАН України Сергію Андрійовичу Андронаті.

С.А. Андронаті у 1964 році з відзнакою закінчив Одеський державний університет ім. І.І. Мечникова, там же навчався в аспірантурі кафедри органічної хімії. У 1970 році захистив кандидатську, в 1976 — докторську дисертацію.

Трудова діяльність С.А. Андронаті з 1972 року пов'язана з Фізико-хімічним інститутом АН УРСР, де він пройшов шлях від старшого наукового співробітника до директора, посаду якого він обіймає з 1984 року. Цього ж року йому присвоєне вчене звання професора. Водночас він — член Президії НАН України, голова Південного наукового центру НАН і МОН України.

У 1982 році С.А. Андронаті обрано членом-кореспондентом, а в 1988 — академіком АН УРСР за спеціальністю “біоорганічна хімія”. Йому присвоєне почесне звання “Заслужений діяч науки і техніки УРСР” (1990).

Основні напрямки досліджень вченого — біоорганічна і медична хімія: розробка методів синтезу біологічно активних сполук, встановлення їх структури, конформації, фізико-хімічних, хімічних, фармакологічних властивостей, молекулярних механізмів дії, зв'язку структура—механізм дії—активність, молекулярний дизайн потенційно біологічно активних сполук, їх синтез.

Разом із співробітниками С.А. Андронаті розроблено методи синтезу нових похідних хіназоліну, 1,4-бенздіазепіну, 1,3,4-бензтриазепіну, 1,5-бенздіазоцину, 1,4,5-бензтриазоцину, вперше отримано 1,6-бенздіазоніни, каркасні похідні 1,4-бенздіазепінів, низку різноманітних макрогетероциклічних систем, поліядерні карбо- і гетероциклічні сполуки. Встановлено зв'язок між їх структурою, конформаціями, фізичними, фізико-хімічними, хімічними та фармакологічними властивостями.

Досліджено проблеми тонкої будови, стереохімії, стереодинаміки речовин. Установлено структуру асоціатів молекул 1,4-бенздіазепінів. Знайдено кореляції спектральних властивостей, полярності, основності, ліпофільності з фізико-хімічними константами, які характеризують електронну природу та стеричні особливості замісників.

Вивчення властивостей і механізмів дії нових антигіпоксантів і актопротекторів, спрямоване на створення ефективних засобів для лікування захворювань, що супроводжуються гіпоксичними станами, привело до відкриття нового класу подібних речовин — похідних піримідину. Препарат цього ряду ізотіорбамін успішно пройшов клінічні випробовування. Створено принципово нові ліки, що застосовуються при онкологічних захворюваннях та гострих вірусних інфекціях — стимулятори неспецифічного імунітету організму. В останні роки С.А. Андронаті зі співробітниками отримані перспективні для лікування серцево-судинних захворювань пептидомиметики з високою антитромботичною активністю, встановлено механізм їх дії.

Вагомий особистий внесок ученого у розробку і впровадження в медичну практику новітніх лікарських препаратів, які не мають аналогів у світі. На основі фундаментальних досліджень С.А. Андронаті та його колег у співдружності з фармакологами створено високоефективні лікарські препарати: перший вітчизняний анксиолітичний, снодійний і протисудомний засіб — феназепам, анксиолітичний препарат денної дії — гідазепам, перший оральний індуктор інтерферону з протівірусними властивостями — аміксин. Організоване промислове виробництво препаратів в Україні, використання їх у медицині, експорт у країни СНД.

За праці з хімії психотропних засобів учений був удостоєний Державної премії СРСР у галузі науки та техніки (1980), за дослідження макрогетероциклічних сполук — Державної премії України в галузі науки та техніки (1991), за цикл праць “Молекулярна структура та властивості біологічно активних ароматичних і гетероциклічних сполук” спільно з вченими Інституту прикладної фізики АН Республіки Молдова отримав премію президентів академій наук України, Білорусі та Молдови (1998).

С.А. Андронаті започаткував наукову школу з біоорганічної та медичної хімії, науковим доробком якої є численні фундаментальні праці, добре відомі у світі. Він — автор і співавтор 6 монографій, понад 500 наукових статей, власник понад 100 патентів і авторських свідоцтв на винаходи, був науковим консультантом 3 докторських і керівником 31 кандидатської дисертації. Пред-

---

ставники цієї школи підтримують тісні наукові контакти з провідними вченими в Україні і за кордоном.

Академік С.А. Андронаті є членом Комітету з державних премій України в галузі науки і техніки, головує у координаційній раді відділення хімії НАН України з проблеми “Наукові основи створення лікарських препаратів”. Він — член правління Українського хімічного товариства ім. Д.І. Менделєєва і Міжнародного товариства з гетероциклічної хімії, наукових рад відділення хімії НАН України з проблем “Органічна хімія”, “Хімічна екологія”, Української федерації вчених, член редакційних колегій журналів Доповіді Національної академії наук України, Украинский хими-

ческий журнал, Наука і інновації, Журнал органічної та фармацевтичної хімії, Фармацевтичний вісник, Вісник психіатрії та психофармакології, Одеський медичний журнал.

Плідна діяльність ученого відзначена орденами “Знак Почета”, “Дружбы народів”, “За заслуги” III ступеня, Почесною грамотою Кабінету міністрів України, Почесною нагородою голови обласної державної адміністрації, відзнаками міського голови ім. Г.Г. Маразлі, голови Одеської обласної ради, НАН України “За наукові досягнення” та іншими.

Наукова громадськість, колеги та учні щиро вітають Сергія Андрійовича з ювілеєм, зичать міцного здоров’я, творчої наснаги, нових досягнень.

## Содержание тома

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Александров В.Д., Соболев О.В., Соболев А.Ю. Построение диаграммы состояния кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .                                                          | 4, 94   |
| Андронатий Сергей Андреевич, академик НАН Украины, — 70-летие . . . . .                                                                                                                                                                                                          | 12, 120 |
| Аникеев А.В., Прокопьев Т.М., Зубарева Т.М., Попов А.Ф. Физико-химические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе третичных диаминов . . . . .                                                                                                            | 5, 56   |
| Асаула В.М., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г. Особенности синтеза наночастиц CdS в ионных жидкокристаллических расплавах на основе алканоев кадмия . . . . .                                                                                                                            | 3, 27   |
| Бабюк Д.П., Нечипорук В.В. Квантовые траектории в изучении реакции обмена водорода $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$ . . . . .                                                                                                                                     | 1, 23   |
| 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 . . . . .                                                                                          | 10, 106 |
| Белякова Л.А., Дзязко Ю.С. Электропроводность нанопористого кремнезема, химически модифицированного $\beta$ -циклодекстрином . . . . .                                                                                                                                           | 5, 25   |
| Блинкова Л.В., Воробец В.С., Колбасов Г.Я. Фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства пленок оксида титана, модифицированного лантаном . . . . .                                                                                                                     | 7, 56   |
| Бойко В.В., Кобылинский С.Н., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. Особенности синтеза молекулярно-импринтированных полимеров . . . . .                                                                                                                                                        | 1, 51   |
| Болотин А.В., Толстенко Ю.В., Нечипорук В.В., Ткач В.И. Исследование взаимодействия органических катионов тетрациклического ряда и гетерополианионов структуры Кеггина с использованием математических методов нелинейной динамики в электрохимических методах анализа . . . . . | 10, 109 |
| Братенко М.К., Панасенко Н.В., Вовк М.В. Новые функционализированные производные 1-(2-тиазолил)-пиразола . . . . .                                                                                                                                                               | 8, 107  |
| Братычак М.Н., Шуст Е.В., Астахова Е.Т., Ягупольский Ю.Л. Химическая модификация эпоксидных смол флуорсодержащими спиртами-теломерами . . . . .                                                                                                                                  | 8, 116  |
| Брусилец А.А., Виниченко О.В., Брусилец А.И., Лампека Р.Д. Реакции тетраалкоксидов германия с соединениями двухкоординированного фосфора . . . . .                                                                                                                               | 1, 11   |
| Брусилец А.А., Клишин Н.А., Лампека Р.Д., Брусилец А.И. Реакции алкокситрихлоридов германия с соединениями двухкоординированного фосфора, содержащими кратные $\text{P}=\text{N}$ -связи . . . . .                                                                               | 8, 73   |
| Брусилец А.А., Лампека Р.Д., Брусилец А.И. Реакции серы с продуктами 1,2-присоединения алкоксидов германия и $\text{N,N,N}'$ -трис(триметилсилил)амида имидофосфенистой кислоты . . . . .                                                                                        | 11, 15  |
| Буряк Н.И., Кочетова С.А., Волков С.В. Синтез нанокompозитов палладия и платины на металлических и оксидных поверхностях из ацетамид-хлоридных расплавов и органических растворителей . . . . .                                                                                  | 2, 67   |
| Быков А.А., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В. Исследование взаимодействия в системе $\text{MgO} - \text{CeF}_3 - \text{EuF}_3$ . . . . .                                                                                                                                               | 1, 16   |
| Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Боговяленская Е.В. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: режимы оксидирования . . . . .                                                                                                                                          | 5, 42   |
| Волкову С.В., главному редактору академии НАН Украины, — 75 . . . . .                                                                                                                                                                                                            | 11, 3   |
| Волынич О.В., Стрельцова Е.А. Анализ межчастичного взаимодействия хлорида додецилпиридиния и Твина в смешанных водных растворах . . . . .                                                                                                                                        | 12, 73  |
| Вольфович Ю.М., Дзязко Ю.С., Сосенкин В.П., Никольская Н.Ф. Метод эталонной контактной порометрии для диагностики керамических мембран, модифицированных наночастицами неорганического ионита . . . . .                                                                          | 12, 80  |
| Галстян С.Г., Тюпало Н.Ф., Галстян А.Г. Кинетика окисления толуола озоновоздушной                                                                                                                                                                                                |         |

\* Полужирным шрифтом обозначен номер журнала.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| смесью в уксусном ангидриде . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 4,  | 98  |
| Герасимчук А.И., Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Мурафа Н., Роговцов А.А., Шубрт Я. Формирование наноструктур оксид никеля—оксид индия методом CVD . . . . .                                                                                                                                                                | 6,  | 77  |
| Гетьман Е.И., Яблочкова Н.В., Канюка Ю.В. Определение пределов изоморфного замещения стронция гадолинием в структуре гидроксованадата . . . . .                                                                                                                                                                             | 7,  | 28  |
| Глоба Н.И., Потапенко А.В., Присяжный В.Д., Лесничая Т.В., Кириллов С.А. Электрохимическое поведение наноразмерного $\text{TiO}_2$ в соль-сольватных электролитах . . . . .                                                                                                                                                 | 10, | 101 |
| Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Потапенко А.В., Диамант В.А. Электрохимическое поведение катода $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ в электролитах на основе сольватов линейный эфир—натриевая соль . . . . .                                                                                                                    | 6,  | 101 |
| Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчий И.Е. Механизм образования тройных соединений в системе $\text{Ti}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ . . . . .                                                                                                                                                                                         | 6,  | 81  |
| Гога С.Т., Филатов Д.Ю., Кутузова Л.В., Мchedlov-Петросян Н.О. Взаимодействие сольватохромных пиридинов <i>N</i> -фенолятов с перхлоратами <i>N</i> -алкилпиридиния и родственными электролитами в органических растворителях . . . . .                                                                                     | 11, | 38  |
| Головань С.В., Матюшов В.Ф., Климчук Д.А. Модификация поверхности нанокристаллического диоксида титана . . . . .                                                                                                                                                                                                            | 9,  | 72  |
| Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Сидорко В.Р., Обушенко И.М. Низкотемпературные термодинамические характеристики моногерманида эрбия . . . . .                                                                                                                                                                                 | 4,  | 91  |
| Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Сидорко В.Р., Обушенко И.М., Тищенко С.В. Высокотемпературные термодинамические характеристики $\text{ErGe}$ . . . . .                                                                                                                                                                        | 12, | 91  |
| Гринь Г.И., Семенов Е.А. Получение манганитов никеля при осаждении гидроксидов $\text{Mn(II)}$ и $\text{Ni(II)}$ в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .                                                                                                                                                             | 2,  | 77  |
| Гудыма Н.В., Трофимчук А.К., Лосев В.М. Сорбция золота и палладия на силикагеле, модифицированном <i>N</i> -(4-меркаптофенил)- <i>N'</i> -пропилмочевинными группами . . . . .                                                                                                                                              | 2,  | 114 |
| 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 . . . . .                                                                                                                                    | 10, | 80  |
| Дийчук В.В., Волощук А.Г., Нечипорук В.В. Термодинамические и электрохимические исследования межфазной границы $\text{CdTe}$ —электролит . . . . .                                                                                                                                                                          | 6,  | 84  |
| Джюк В.Е., Горлова А.А., Маханькова В.Г., Козозей В.Н. Каталитическое разложение пероксида водорода разнометалльными комплексами $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ с этилендиамин в присутствии электролитов (1:1) . . . . .                                                                                    | 3,  | 36  |
| Джюк В.Е., Грищенко Л.Н., Яцимирский В.К., Радкевич В.З., Чернявская Т.В. Новые низкотемпературные гетерогенно-каталитические системы на основе модифицированного угля . . . . .                                                                                                                                            | 2,  | 95  |
| Дудко А.В., Бонь В.В., Козачкова А.Н., Царик Н.В., Пехньо В.И. Синтез и молекулярное строение [бис-(1-аминопенталиден-1,1-дифосфонато- <i>N,O</i> )] $\text{Pd(II)}$ дигидрата . . . . .                                                                                                                                    | 6,  | 71  |
| Запольский А.К. Агрегативная стойкость лиофильных коллоидно-дисперсных систем . . . . .                                                                                                                                                                                                                                     | 10, | 93  |
| Затовский И.В. Взаимодействие $\text{TiN}$ с расплавами $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ : закономерности кристаллизации фосфатов титана и строение $\text{Li}_{1,61}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ . . . . .                                                                                                        | 3,  | 21  |
| Затовский И.В., Терехов К.В., Баумер В.Н., Слободяник Н.С. Взаимодействие в системах $\text{M}_2\text{O}-\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ; $\text{M}^{\text{III}}=\text{Ga}, \text{In}$ ) и строение $\text{K}_3\text{In}_3(\text{PO}_4)_4$ . . . . . | 2,  | 72  |
| Зыбайло С.Н., Эбич Ю.Р., Емельянов Ю.В., Кузьменко С.Н., Кузьменко Н.Я. Расчет физико-химических характеристик алкоксититанатов по их химическому строению . . . . .                                                                                                                                                        | 2,  | 81  |
| Иваненко А.П., Компаниченко Н.М., Омельчук А.А., Савчук Р.Н. Взаимодействие тетрафторида циркония с фторидами лантаноидов (II,III) (самария, европия, тулия и иттербия) и металлическим цирконием . . . . .                                                                                                                 | 5,  | 3   |
| Ивлева Т.Н., Моренко В.В., Николаевский А.Н. Влияние фенольных антиоксидантов на окисление кумола в эмульсии . . . . .                                                                                                                                                                                                      | 6,  | 124 |
| Исаева Л.Е., Лев И.Е. Химический метод определения температурного интервала и температурного максимума образования нитридов молибдена в сталях . . . . .                                                                                                                                                                    | 12, | 102 |
| Ищенко Е.В., Яцимирский А.В., Максимович Н.П., Гайдай С.В., Мисчанчук Б.Г. Адсорбционные свойства газочувствительных материалов сенсора $\text{CO}$ . . . . .                                                                                                                                                               | 7,  | 37  |
| Ищенко С.С., Денисенко В.Д., Лебедев Е.В., Будзинская В.Л., Штомпель В.И., Мужев В.В. Органо-неорганические копозиции на основе модифицированного карбамидом силиката натрия и изоцианатов . . . . .                                                                                                                        | 3,  | 58  |

|                                                                                                                                                                                                           |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Капран А.Ю. Парциальное окисление и разложение метанола на структурированных металлооксидных Cu—Zn—Se-содержащих катализаторах                                                                            | 7,  | 32  |
| Кисленко В.Н., Олийник Л.П., Курта О.С., Подоба Ю.Б. Формирование поликомплексов между (со)полимерами акриловой кислоты и диметиламиноэтиленметакрилата                                                   | 1,  | 60  |
| Клименко Н.Ю., Галаган Н.П. ИК-спектроскопическое исследование высокодисперсного кремнезема, титано- и алюмокремнеземов, модифицированных белком                                                          | 6,  | 89  |
| Клименко Т.А., Иванов В.В. Теоретические методы расчета статических полярностей углеводов, содержащих слабосвязанные $\pi$ -системы                                                                       | 2,  | 97  |
| Кобылинский С.Н., Штомпель В.И., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. Структура и сорбционные свойства полимерных систем на основе пектина и полиэтиленамина                                                            | 11, | 64  |
| Кобылянская С.Д., Гавриленко О.Н., Гомза Ю.П. Синтез наноразмерных систем (Li, La){Ti,Nb}O <sub>3</sub> методом золь-гель                                                                                 | 4,  | 84  |
| Коваленко А.А., Брусиловец А.И. Реакции алкоксидов вольфрама (VI) с соединениями низкокоординированного фосфора, содержащими кратные P=N-связи                                                            | 9,  | 3   |
| Ковальчук Е.П., Макаровская Р.Е., Ковалишин Я.С., Ковальчук О.О. Восстановительная конденсация катионов арендиазония на медном катоде                                                                     | 7,  | 51  |
| Ковальчук Е.П., Решетняк О.В. Электрохимическое восстановление солей арендиазония в присутствии ненасыщенных органических соединений                                                                      | 9,  | 38  |
| Козак Н.В., Лобко Е.В., Перепелицына Л.Н., Бабич В.Ф., Харченко Н.Н. Поверхностные свойства полиуретанов, содержащих $\beta$ -дикетонат европия(3+)                                                       | 8,  | 121 |
| Козак Р.С., Гладышевский Р.Е. Структурные свойства соединений системы PrAg <sub>2</sub> —PrAl <sub>2</sub> —PrGe <sub>2</sub> при 873 К                                                                   | 3,  | 14  |
| Козин В.Ф. Разделение сплава индий—олово с использованием соединений индия низкой степени окисления                                                                                                       | 9,  | 43  |
| Козин В.Ф., Бурак Н.И. Кинетика и механизм образования интермедиатов и одновалентного цинка в системе Zn—ZnCl <sub>2</sub>                                                                                | 5,  | 37  |
| Козин Л.Ф., Богданова А.К., Захарченко Н.Ф. Влияние тиоцианата на кинетику и механизм растворения золота в тиокарбамидных растворах с окислителем                                                         | 7,  | 44  |
| Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Кузьменко Е.Ф., Данильцев Б.И. Кинетика и механизм растворения в воде алюминия, активированного галлием и висмутом                                              | 1,  | 3   |
| Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г., Пермьяков В.В., Данильцев Б.И. Кинетика и механизм растворения в воде алюминия и магния, активированных висмутом                                                | 11, | 5   |
| Козырев А.В., Прихна Т.А., Туркевич В.З., Мельников В.С., Нагорный П.А., Дуб С.Н. Закономерности образования фаз в системе Mg—MgO—В при давлении 2 ГПа                                                    | 4,  | 102 |
| Козьма А.А., Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Соломон А.М., Цигика В.В. Фазовые равновесия в системе SnSe <sub>2</sub> —Ti <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub> —TiBiSe <sub>2</sub>                                    | 12, | 76  |
| Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий И.Е., Цигика В.В. Фазовые равновесия на квазибинарных сечениях квазитройной системы Ti <sub>2</sub> Se—SnSe <sub>2</sub> —Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>                 | 4,  | 80  |
| Костюков В.В., Хомутова Н.М., Евстигнеев М.П. "Калибровка" гидрофобного вклада в свободную энергию реакций комплексообразования ароматических молекул в растворе                                          | 8,  | 96  |
| Кочетова С.А., Савчук А.В., Бурак Н.И., Туманова Н.Х. Электрохимическое поведение золота в расплавленной смеси CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —NH <sub>4</sub> Cl                                      | 4,  | 112 |
| Кравченко В.В., Луцок А.Ф., Котенко А.А. Влияние структуры четвертичных триалкилвинил-аммониевых солей на скорость их реакций с триэтиламин-N-оксидом в ацетонитриле                                      | 3,  | 55  |
| Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П. Составляющие энергии активации электрохимического восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита                                           | 4,  | 107 |
| Кушинир О.В., Вовк М.В. Синтез функциональных производных пиримидо[6,1-с][1,4]-бензоксазина                                                                                                               | 1,  | 45  |
| Кушинир О.В., Цымбал И.Ф., Вовк М.В. Новый синтетический подход к полифункциональным производным тиазоло[3,2-с]пиримидина                                                                                 | 5,  | 60  |
| Ларин В.И., Егорова Л.М., Хоботова Э.Б., Баумер В.Н., Юрченко О.И., Титова Н.П. Исследование свойств отработанных травильных растворов $\alpha$ -латуни                                                   | 1,  | 39  |
| Ларин В.И., Егорова Л.М., Хоботова Э.Б., Самойлов Е.А., Юрченко О.И., Добрян М.А. Взаимосвязь скорости растворения латуни Л-62 и состава хлоридсодержащих комплексных частиц                              | 11, | 24  |
| Лебедева И.О., Повстаной М.В., Повстаной В.М., Рябицкий А.Б., Панасюк А.Г. Взаимодействие 4-замещенных 5-карбэтокси-6-хлорметилпиримидин-2-онов с производными гидразина и гидразидов: синтез и структура | 3,  | 46  |



|                                                                                                                                                                                                                    |     |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Лемеш Н.В., Лысенков Э.А., Гомза Ю.П., Кленко В.В., Хаврус В.А., Трипольский А.И., Стрижак П.Е. Структура многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим разложением этилена на наночастицах никеля | 5,  | 29  |
| Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Грицкив А.Я., Трофимчук А.К. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов при использовании трилона Б, фиксированного на силикагеле, модифицированном полиаминами             | 4,  | 122 |
| Литвин В.А., Галаган Р.Л., Минаев Б.П. Экспериментальное и теоретическое исследование механизма формирования серебряных нанокластеров в реакции восстановления $Ag^+$ -иона 1,2-дигидроксиантрахином               | 7,  | 24  |
| Ломов Д.А., Смоляр Н.Н., Дударенко Г.В. Синтез и межмолекулярная полициклизация $N^2$ -[4-(2-метил-3Н-имидазо[4,5- <i>b</i> ]пиридин-3-ил)фенил]пиридин-2,3-диамина                                                | 8,  | 111 |
| Лут Е.А., Минаев Б.Ф., Аксиментьева Е.И., Шевченко А.П. Квантово-химическое и электрохимическое исследование окисления метионина в различных средах                                                                | 2,  | 108 |
| Мага И.М. Использование реакции азосочетания для определения индола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии                                                                                             | 10, | 121 |
| Мага И.М. Химико-аналитические характеристики триазена 3,5-дихлоранилина                                                                                                                                           | 6,  | 115 |
| Макота О.И. Кинетика окисления циклооктена молекулярным кислородом в присутствии дисилицида молибдена на начальных стадиях процесса                                                                                | 3,  | 41  |
| Малеваный С.М., Панов Э.В., Генкина Е.А., Глуцук Т.С., Лапшин В.Ф. Поверхностная электропроводность допированных нанокристаллов диоксида олова                                                                     | 7,  | 18  |
| Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С. Равновесие жидкость—пар в системе диоксид углерода—триэтиленгликоль                                                                                                                 | 4,  | 88  |
| Моторина А.С., Колесник Д.Л., Тананайко О.Ю. Определение тетрациклина методами молекулярной спектроскопии с помощью пленочного покрытия на основе диоксида кремния                                                 | 12, | 113 |
| Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Шембель Е.М. Природа электрокристаллизации $V_2O_5$ из растворов метаванадата аммония                                                                               | 12, | 94  |
| Назаренко К.Г., Швиденко Т.И., Швиденко К.В. Свойства производных 4,5-дигидроимидазо[1,2- <i>a</i> ][1,10]фенантролина                                                                                             | 1,  | 48  |
| Олексенко Л.П., Ариархова А.А., Яцимирский В.К., Луценко Л.В. Каталитическая активность нанесенных цеолитных систем в реакции окисления СО                                                                         | 1,  | 29  |
| Памяти Виктора Васильевича Скопенко                                                                                                                                                                                | 8,  | 127 |
| Петрушина Г.А., Цыганок Л.П., Вишник А.Б. Спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью $P_2Mo_{18}O_{62}$                                                                                     | 4,  | 116 |
| Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. Протонодонорная способность и электрические свойства яблочной кислоты                                                                                               | 9,  | 62  |
| Пшеничный Р.Н., Близнюк А.В., Савчук Р.Н., Омельчук А.А. Поведение оксидов переходных и редкоземельных металлов в расплаве фторидов натрия и циркония                                                              | 6,  | 74  |
| Пшеничный Р.Н., Савчук Р.Н., Самчук А.И., Омельчук А.А. Взаимодействие оксидов РЗЭ и переходных металлов в эвтектическом расплаве LiF—NaF                                                                          | 9,  | 12  |
| Руденко А.С., Дзязько Ю.С., Пальчик А.В. Нанокмпозиционные неорганические сорбенты для извлечения из растворов ионов 3d-металлов                                                                                   | 9,  | 25  |
| Русакова Н.В., Коровин А.Ю., Смола С.С. Спектроскопические свойства новых гетероядерных Ln(III)—Al(III) комплексов с диэтилентриамин-N,N,N',N',N"-пентауксусной кислотой                                           | 11, | 19  |
| Савицкий П.В., Васильевич Р.И., Станинец В.И. Термические перегруппировки в ряду конденсированных производных [1,2,4]триазола                                                                                      | 5,  | 64  |
| Савчук А.В., Туманова Н.Х., Бурак Н.И. Электрохимическое поведение рутения в низкотемпературных расплавленных электролитах                                                                                         | 6,  | 105 |
| 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 | 10, | 115 |
| Сахненко Н.Д., Веде М.В., Зинь И.Н., Корний С.А. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности                                                                             | 9,  | 50  |



|                                                                                                                                                                                                                 |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| Скопенко В.В., Фрицкий И.О., Голеня И.А., Бойко О.Н. Гидроксамовые кислоты как мости-<br>ковые лиганды                                                                                                          | 3,  | 3   |
| Скринник М.М., Милокин М.В. Определение копланарных полихлорированных бифенилов<br>в биоте бассейна Днепра методом газовой хроматографии /масс-спектрометрии                                                    | 7,  | 65  |
| Скриптурн И.Н. Растворимость оксида меди (II) в гидроксидных и гидроксидно-хлоридных<br>расплавах щелочных металлов                                                                                             | 10, | 90  |
| Сливка Н.Ю., Геваза Ю.И., Станинец В.И., Корольчук С.И. Галогеноциклизация аллилтио-<br>мочевин, полученных на основе 2-метил-(2'-алкенилтио)-4,6-диаминопиримидинов                                            | 8,  | 102 |
| Слободянюк И.А., Щербакова Л.Г., Колбасов Г.Я., Русецкий И.А., Обловатная С.Я. Фото-<br>чувствительность анодов на основе поликристаллических пленок CdSe и $Cd_{0.65}Te_{0.35}$                                | 6,  | 98  |
| Смоляр Н.Н., Абрамянц М.Г., Олейник Н.М., Матвеева Д.И., Бородин Я.С. Дегидрирование<br>4-арил(гетарил)производных спинацеамина и спинацина в мягких условиях                                                   | 6,  | 121 |
| Сокольский Г.В., Демченко М.В., Иванов С.В., Меленевский Д.О., Держипольский А.Г.<br>Вольтамперометрия диоксидмарганцевого электрода в кислотном растворе этанола                                               | 11, | 51  |
| Соловьев С.А., Кириенко П.И., Швец А.В. Роль Pd и вторичного носителя ( $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ ) в<br>составе катализатора $Co_3O_4$ /кордиерит в конверсии CO, NO и углеводородов                                 | 12, | 86  |
| Соловьева Е.Д., Пащикова Е.В., Гомза Ю.П. Влияние условий синтеза на фрактальную<br>структуру и свойства нанодисперсного гексаферрита бария М-типа                                                              | 3,  | 30  |
| Соловьева Е.Д., Пащикова Е.В., Иваницкий В.П., Хоменко Б.С., Белоус А.Г. Влияние природы<br>железосодержащего компонента на фазовый состав, микроструктуру и свойства гекса-<br>феррита бария М-типа            | 7,  | 3   |
| Солопан С.А., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Золь-гель синтез пленок системы $La_{0.775}Sr_{0.225}MnO_3$<br>и их свойства                                                                                             | 5,  | 17  |
| Ставицкая С.С., Сыч Н.В., Петренко Т.П., Трофименко С.И. Структурные, сорбционные и<br>каталитические свойства активных углей различного происхождения, модифицирован-<br>ных добавками, содержащими N, O, S, P | 9,  | 17  |
| Старова В.С., Куличенко С.А. Коллоидно-химическое состояние белков в растворах доде-<br>цил- сульфата натрия в присутствии модификаторов                                                                        | 2,  | 118 |
| Старова В.С., Щербина М.Г., Базилук Я.В., Куличенко С.А. Мицеллярно-экстракционное<br>концентрирование катионных форм лекарственных веществ модифицированной фазой<br>додецилсульфата натрия                    | 12, | 106 |
| Старокадомский Д.Л. Влияние дисперсности и концентрации аэрозоля в составе полиэпок-<br>сидных композиций на их набухание в кислых средах                                                                       | 8,  | 89  |
| Старостенко Н.В., Марченко В.И., Гетьман Е.И., Лобода С.Н., Пасечник Л.В. Синтез<br>кремниевых апатитов, модифицированных редкоземельными элементами                                                            | 11, | 34  |
| Стезянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. Гомогенный катализ катионами<br>натрия реакции электрохимического восстановления тиосульфата серебра из бинарно-<br>го раствора вода—диметилформамид      | 1,  | 34  |
| Стецук В.В. Концентрации практически предельной степени электролитической диссоциа-<br>ции кислот и оснований в растворах с автопротолизом                                                                      | 6,  | 93  |
| Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В. Экстракционно-фотометрическое оп-<br>ределение галлия и индия                                                                                                 | 6,  | 110 |
| Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В. Энергетическая неоднородность поверх-<br>ности полусинтетического микропористого сорбента на основе монтмориллонита и ок-<br>сихлорида алюминия                 | 11, | 29  |
| Тарасенко А.И., Галстян А.Г., Чалыш И.А. Кинетика жидкофазного окисления гидроксито-<br>луолов озонородной смесью                                                                                               | 2,  | 92  |
| Тимошенко М.В., Белявина Н.Н., Титов Ю.А., Маркив В.Я., Слободянюк Н.С. Изотермичес-<br>кое окисление порошков твердого раствора $Cu_{1-x}Ga_x$                                                                 | 4,  | 75  |
| Тимошенко М.В., Белявина Н.Н., Титов Ю.А., Маркив В.Я., Слободянюк Н.С. Изотермичес-<br>кое окисление порошков твердого раствора $Cu_{1-x}Sn_x$                                                                 | 10, | 84  |
| Титов Ю.А., Слободянюк Н.С., Краевская Я.А., Чумак В.В. Особенности механизмов обра-<br>зования слоистых скандатов $SrLn_nSc_nO_{3n+1}$ из систем совместнокристаллизованных<br>нитратов                        | 5,  | 11  |
| Ткач В.В., Боштан О.А., Нечипорук В.В. Математическая модель осцилляций тока и по-<br>тенциала при электрополимеризации пятичленных гетероциклических соединений<br>с одним гетероатомом                        | 2,  | 101 |
| Тодосийчук Т.Т., Яценко Л.Н., Дударенко Г.В. Влияние кремнийорганического модифика-                                                                                                                             |     |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| тора на молекулярно-массовые характеристики эпоксиуретановых олигомеров . . . . .                                                                                                                                                                                                          | 9,  | 66  |
| Токменко И.И., Мирная Т.А., Яремчук Г.Г. Фазовая диаграмма и оптические свойства в системе $Zn, Co    C_7H_{15}COO$ . . . . .                                                                                                                                                              | 5,  | 20  |
| Тронь А.В., Шембель Е.М., Максюта И.М. Полуэлемент твердый электролит— $MnO_2$ для перезаряжаемых литиевых источников тока . . . . .                                                                                                                                                       | 11, | 43  |
| Трунова Е.К., Осадчая Е.В., Васиш А.В., Макотрик Т.А. Смешанолигандные комплексы кобальта (II) с этилендиаминдиантарной и янтарной кислотами . . . . .                                                                                                                                     | 9,  | 8   |
| Тытило И.В., Гладышевский Р.Е., Семенишин Д.И. Кристаллическая структура октациановольфрамата (IV) рубидия дигидрата . . . . .                                                                                                                                                             | 10, | 77  |
| Улуг Б., Тюркдемир Х.М., Улуг А., Бююкюнжюр О., Ючел М.Б., Смытына В.А., Гриневич В.С., Филевская Л.Н. Структурные, спектроскопические и термические исследования дихлордиацетилацетоната олова (IV), синтезированного в водном растворе . . . . .                                         | 7,  | 12  |
| Файдюк Н.В., Сокольский В.Э., Роик А.С., Близнюк А.В., Савчук Р.Н., Омельчук А.А. Диаграмма состояния системы $NaF—LiF—LaF_3$ . . . . .                                                                                                                                                    | 8,  | 85  |
| Фесенко А.В., Дацюк Ю.И., Прудкус С.В., Сайцев В.М., Брей В.В. Прямой синтез бутилбуритрата из <i>n</i> -бутанола на $Cu—Pd/ZnO—ZrO_2—Al_2O_3$ -катализаторе . . . . .                                                                                                                     | 7,  | 40  |
| Филатова А.А., Бойко В.Н., Ягупольский Ю.Л., Турра В. Синтез и свойства 1,3,5-трис-(полифторалкилоксисульфонильных) производных бензола . . . . .                                                                                                                                          | 9,  | 56  |
| Фоманюк С.С., Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я. Кинетика электрохромизма в катодно осажденных пленках гидроксида никеля и оксида ниобия . . . . .                                                                                                                                                | 5,  | 48  |
| Фрицкий И.О., Голень И.О., Бойко О.М., Хаукка М. Строение и магнитные свойства координационного полимера меди (II) с 2-пиколиновой кислотой — продуктом гидролитической деструкции 2-пиколингидроксамовой кислоты . . . . .                                                                | 8,  | 75  |
| Хмарская Л.А., Штеменко А.В. Взаимодействие карбоксилатных комплексов никеля (II), меди (II) и цинка (II) с модельными клеточными мембранами . . . . .                                                                                                                                     | 5,  | 6   |
| Хмарская Л.А., Штеменко А.В. Определение коэффициентов распределения вода— <i>n</i> -октанол для азотсодержащих и карбоксилатных комплексов никеля (II), меди (II) и цинка (II) . . . . .                                                                                                  | 4,  | 19  |
| Чеботарев А.Н., Рахлицкая Е.М. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем . . . . .                                                                                                                                                       | 9,  | 31  |
| Чергинев В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Беликов К.Н., Брылева Е.Ю. Определение растворимости оксидов никеля и цинка в расплаве $CsI$ при $700^\circ C$ . . . . .                                                                                                                         | 12, | 99  |
| Черных Валентин Петрович — к 70-летию со дня рождения . . . . .                                                                                                                                                                                                                            | 2,  | 126 |
| Чивирева Н.А., Сахарова О.А., Антонович В.П., Стоянова И.В., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Топоров С.В. Ионметрическое определение фтора в труднорастворимых функциональных материалах на основе фторидов редкоземельных элементов после вскрытия комплексообразующими реагентами . . . . . | 7,  | 59  |
| Чорная В.Н., Тодосийчук Т.Т., Менжерес Г.Я. Кинетика адсорбции и десорбции в бинарных и тройных растворах полимеров . . . . .                                                                                                                                                              | 3,  | 64  |
| Чоренька Н.В. Электровосстановление комплексов палладия (II) из кислого и нейтрального глицинатного электролита . . . . .                                                                                                                                                                  | 5,  | 51  |
| Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Лысенков Э.А., Золотарев А.Р., Клименко Н.С. Синтез безводных протонпроводящих полимерных электролитов золь-гель методом на основе олигоуретанмочевинных прекурсоров . . . . .                                                                               | 11, | 58  |
| Шовковая А.В., Трунова Е.К., Гудима А.О. Синтез и исследование комплексообразования нового фосфорсодержащего комплексона с <i>3d</i> -металлами . . . . .                                                                                                                                  | 8,  | 79  |