

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 10

Том 72
октябрь
2006

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ГЕРАСИМЧУК А.І., ЖЕЛІЗНОВА Л.І., МАЗУРЕНКО Є.А. Перспективи застосування координаційних сполук металів для зборки молекулярних агрегатів 67
- РУСАКОВА Н.В., ЖУРАВЛІОВ С.О., ЖИЛІНА З.І., ІШКОВ Ю.В., КУЗЬМІН В.Є., ЮДАНОВА І.В., ОГНІЧЕНКО Л.М., КОРОВІН Ю.В. Люмінесценція іттербію у комплексах з несиметричними порфіринами ОЛІЙНИК Л.П., ВРЕЦЕНА Н.Б. Синтез та фізико-хімічні властивості комплексів складу $[MThio_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$ 72
- БАРАБАШ Р.М., АЛЕКСЕЄВ С.О., ЗАЙЦЕВ В.М., БАРЕ'Є Д. Стійкість до окиснення та модифікування вінілсиланами поруватого кремнію 75
- ОЛЕКСЕНКО Л.П. Кінетика окиснення монооксиду вуглецю на мідьвмісному цеоліті Cu/ZSM-5 ЖИЗНЕВСЬКИЙ В.М., ГУМЕНЕЦЬКИЙ В.В., МАЦЬКІВ О.О., ІВАСЬКІВ І.Д. Вивчення механізму промотування лужними катіонами каталізатора окиснювального дегідрування бутену-1 . . . 78
- 84
- 89

Електрохімія

- ДЗЯЗЬКО Ю.С., ПАЛЬЧИК О.В., РОЖДЕСТВЕНСЬКА Л.М., ЛАПІК Ф., БІЛЯКОВ В.М. Кінетика обміну іонів Cu^{2+} та H^+ на гідрофосфаті цирконію 95
- СЛІПЕНЮК Т.С., НЕЧИПОРУК В.В. Дослідження міжчастинних взаємодій у суспензіях синтетичного алмазу 99
- ІВАНКО В.С., ВАРГАЛЮК В.Ф., ЄФИМЕНКО О.В. Кінетика і механізм електроосадження міді та цинку в присутності добавок поліфункціональних органічних кислот 103

Аналітична хімія

- ЗАЙЦЕВА Г.М., КОНОПЛІЦЬКА О.П., ХАЛАФ В.А., ЗАЙЦЕВ В.М. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu (II), Cd (II), Zn (II) та Pb (II) у питній воді за допомогою кремнезему, модифікованого пропілтіостиламіном 108
- СИМАНЕНКО Т.В., ВИШНІКІН А.Б., ЦИГАНОВ Л.П. Визначення арсену (V) у вигляді йонного асоціату 10-молібдо-2-вольфрамоарсенату з кристалічним фіолетовим у мицелярному середовищі 113
- ЗАГОРОДНІЙ В.В. Дослідження варіантів методу фундаментальних параметрів для рентгенофлуоресцентного аналізу рудомінералометалевих гетерогенних композицій 118

Інформація. Хроніка

- Альтернативна хімічна енергетика. Об'єднана сесія наукових рад з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія" НАН України 127

Содержание

Неорганическая и физическая химия

ГЕРАСИМЧУК А.И., ЖЕЛЕЗНОВА Л.И., МАЗУРЕНКО Е.А. Перспективы применения координационных соединений металлов для сборки молекулярных агрегатов	67
РУСАКОВА Н.В., ЖУРАВЛЕВ С.А., ЖИЛИНА З.И., ИШКОВ Ю.В., КУЗЬМИН В.Е., ЮДАНОВА И.В., ОГНИЧЕНКО Л.Н., КОРОВИН Ю.В. Люминесценция иттербия в комплексах с несимметричными порфиринами	72
ОЛИЙНЫК Л.П., ВРЕЦЕНА Н.Б. Синтез и физико-химические исследования биядерных соединений состава $[MThio_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$	75
БАРАБАШ Р.Н., АЛЕКСЕЕВ С.А., ЗАЙЦЕВ В.Н., БАРЬБЕ Д. Устойчивость к окислению и модифицирование винилсиланами пористого кремния	78
ОЛЕКСЕНКО Л.П. Кинетика окисления монооксида углерода на медьсодержащем цеолите Cu/ZSM-5	84
ЖИЗНЕВСКИЙ В.М., ГУМЕНЕЦКИЙ В.В., МАЦЬКИВ Е.А., ИВАСЬКИВ И.Д. Изучение механизма промотирования щелочными катионами катализатора окислительного дегидрирования бутена-1	89

Электрохимия

ДЗЯЗЬКО Ю.С., ПАЛЬЧИК А.В., РОЖДЕСТВЕНСКАЯ Л.М., ЛАПИК Ф., БЕЛЯКОВ В.Н. Кинетика обмена ионов Cu^{2+} и H^+ на гидрофосфате циркония	95
СЛИПЕНЮК Т.С., НЕЧИПОРУК В.В. Исследование межчастичных взаимодействий в суспензиях синтетического алмаза	99
ИВАНКО В.С., ВАРГАЛЮК В.Ф., ЕФИМЕНКО Е.В. Кинетика и механизм электроосаждения меди и цинка в присутствии добавок полифункциональных органических кислот	103

Аналитическая химия

ЗАЙЦЕВА Г.Н., КОНОПЛИЦКАЯ Е.П., ХАЛАФ В.А., ЗАЙЦЕВ В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение $Cu(II)$, $Cd(II)$, $Zn(II)$ и $Pb(II)$ в питьевой воде с помощью кремнезема, модифицированного пропилтиоэтиламинол	108
СИМАНЕНКО Т.В., ВИШНИКИН А.Б., ЦЫГАНОВ Л.П. Определение мышьяка (V) в виде ионного ассоциата 10-молибдо-2-вольфрамоарсената с кристаллическим фиолетовым в мицеллярной среде	113
ЗАГОРОДНИЙ В.В. Об оценке вариантов метода фундаментальных параметров для рентгенофлуоресцентного анализа рудоминералометаллических гетерогенных композиций	118

Информация.Хроника

Альтернативная химическая энергетика. Объединенная сессия научных советов по проблемам "Неорганическая химия" и "Электрохимия" НАН Украины	127
--	-----

Contents № 10

Inorganic and Physical Chemistry

GERASIMCHUK A.I., ZHELEZNOVA L.I., MAZURENKO Ye.A. Prospects of application of metal coordination compounds for assembly of molecular units	67
RUSAKOVA N.V., ZHURAVLYOV S.A., ZHILINA Z.I., ISHKOV Yu.V., KUZMIN V.Ye., YUDANOVA I.V., OGNICHENKO L.N., KOROVIN Yu.V. Luminescence of ytterbium in complexes with asymmetric porphyrins	72
OLIJNYK L.P., VRETSENA N.B. Synthesis and physical-chemical investigations of complexes of composition $[MThio_n][Fe(CN)_5NO] \cdot mH_2O$	75
BARABASH R.N., ALEKSEEV S.A., ZAITSEV V.N., BARBIER D. Porous silicon modified with vinylsilanes	78
OLEKSENKO L.P. Kinetics of CO oxidation at copper-containing zeolite Cu/ZSM-5	84
ZHIZNEVSKII V.M., GUMENETSKII V.V., MATSKIV O.O., IVAS'KIV I.D. Studying of the mechanism of promoting by alkaline cations of the catalyst for oxidative dehydration of butane	89

Electrochemistry

DZYAZKO Yu.S., PALCHIK A.V., ROZHDESTVENSKAYA L.M., LAPIK F., BELUAKOV V.N. Kinetics of the exchange of Cu^{2+} and H^+ ions on zirconium hydrophosphate	95
SLIPENYUK T.S., NECHYPORUK V.V. Investigation of interparticles interaction suspension synte- tic diamont	99
IVANKO V.S., VARGALUK V.F., YEFIMENKO H.V. Kinetic and mechanism of copper and zinc elec- trodeposition in the presence of additives of multifunctional organic acids	103

Analytical Chemistry

ZAITSEVA G.M., KONOPLITSKA O.P., KHALAF V.A., ZAITSEV V.N. Sorption-atomic-absorption de- termination of Cu (II), Cd (II), Zn (II) and Pb (II) from drink water using silica modified by propyl- thioethyleamine	108
SIMANENKO T.V., VISHNIKIN A.B., TSIGANOK L.P. Determination of arsenic (V) as ion associate of 10-molybdo-2-tungstenarsenate with crystal violet in micellar medium	113
ZAGORODNIY V.V. About estimate of variants fundamental parameters mehtod for XRF analysis of ore-mineral-metallic compositions	118

Information. News Items

Alternative chemical power engineering (field session of scientific councils on problems of "Inorganic chemistry" and "Electrochemistry" of the Ukrainian National Academy of Sciences)	127
--	-----

Позиция редакции может не совпадать с точкой зрения авторов.
Авторы ответственны за содержание статей и сообщений.

УДК 54-386+544.16

А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
ДЛЯ СБОРКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ**

Показано, что координационные соединения металлов обладают свойством внутримолекулярного переноса электронной плотности по цепям связей заместителей и скелета лиганда. Это свойство позволяет управлять состоянием и путями реакции молекул КС, используя особенности их потенциальных поверхностей. Приведены результаты, свидетельствующие о возможности контролируемого образования биядерных комплексов хелатных соединений за счет сшивания ненасыщенными заместителями, а также регулируемого изменения геометрии координационного узла и других внутримолекулярных превращений. Это позволяет применять хелатные координационные соединения металлов как элементную базу молекулярной электроники.

Современная тенденция создания устройств нано- и молекулярной электроники состоит в использовании отдельных молекул как стандартных наименьших блоков для строительства основных ее элементов (кубиты, молекулярные проводники и ассемблеры). В этой связи актуальной является задача установления корреляции между строением молекул и их способностью к контролируемому переносу электронов по атомным цепям и связям. Не менее важной задачей является разработка молекулярных строительных блоков, способных к самопроизвольному упорядочению в цепные структуры при соответствующих условиях.

Решить эти две задачи в комплексе можно, используя современные методы, одним из которых является химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition — CVD) координационных соединений металлов, в частности, органометаллических координационных соединений (ОМ CVD). Выбор этих прекурсоров обусловлен очевидной возможностью построения за счет многоатомных разветвленных лигандов сложных по геометрии и разнообразных по электронному строению молекулярных ансамблей при их агрегации в процессе CVD.

Наиболее распространенным классом таких прекурсоров являются хелаты металлов. Благодаря особенностям строения они способны образовывать гетероциклы, включающие атомы металла и лигандов. Теоретическими предпосылками для использования хелатов металлов в качестве молекулярных строительных блоков могут быть исследования координационных соединений металлов как прекурсоров CVD [1], выявление основных

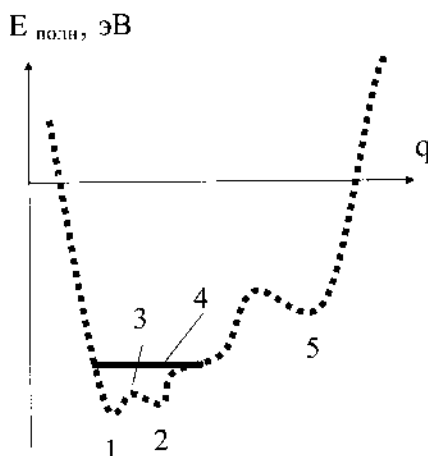
закономерностей взаимного влияния природы центрального атома металла и лигандов на образование термически стабильных легколетучих соединений, рассмотрение химизма реакций осаждения в процессах CVD.

Квантово-химические исследования координационных соединений металлов базировались преимущественно на расчетах молекул эффективными методами квантовой химии, такими как РМХ (ЕНТ), ППДП (CNDO), ЧПДП и его варианты (INDO, PM3, ZINDO). Эффективность выбранного приближения определялась его наибольшей пригодностью для осуществления стратегических задач на данном этапе исследований.

Цель квантово-химических исследований изолированных молекул КС металлов состояла в установлении особенностей изменения электронного распределения в координационном узле, шестичленном цикле для хелатов металлов, на заместителях, выявлении зависимости этого распределения при изменении центрального атома и заместителей, описании закономерностей этого изменения [2, 3]. Кроме того, необходимо детальное изучение изменения полной энергии молекул при варьировании какой-либо ее внутренней координаты. Построение таких кривых требует масштабных и длительных квантово-химических расчетов. Их общий вид показан на рисунке.

Минимумы потенциальных кривых, получаемых из квантово-химических расчетов, можно разделить на глобальный и локальный (см. рисунок). В зависимости от положения этих минимумов относительно первого колебательного уровня переходы между ними обуславливают различ-

© А.И. Герасимчук, Л.И. Железнова, Е.А. Мазуренко, 2006



Особенности потенциальных кривых в молекулах летучих КС: 1 — основное состояние; 2 — мета-состояние; 3 — барьер между локальными минимумами; 4 — 1-й колебательный уровень; 5 — локальный минимум.

ные эффекты. Расположение глобальных или/и локальных минимумов ниже первого колебательного уровня (мета-состояние) свидетельствует об ангармонизме. Достаточно высокий (выше 1-го колебательного уровня) барьер указывает на возможность внутримолекулярного туннелирования [4]. Если локальные минимумы разделены одним или несколькими колебательными уровнями, переход между основным и локальным уровнями соответствует внутримолекулярным превращениям. Таким превращением, в частности, является выявленная нами возможность раскрытия хелатного цикла β -дикетонатов металлов [5].

Теоретические предпосылки использования хелатов металлов в качестве молекулярных строительных блоков основаны на выявленной квантово-химическим расчетом, термическими и масс-спектрометрическими данными зависимости их летучести от координационной насыщенности комплексов, строения лигандов, природы металла, а также газофазной термостабильности и структурных изменений в молекулах прекурсоров, происходящих при переходе их в газовую фазу.

Обобщение инструментальных и расчетных (атом-атомных) результатов по летучести КС металлов, систематизированных с помощью формализованного представления в виде потенциала Кригера:

$$u(R) = 4 \cdot \epsilon \cdot \left[\left(\frac{r_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right] - 2 \cdot \frac{\mu^2}{R^3}, \quad (1)$$

показало, что наиболее существенный вклад в минимизацию межмолекулярного взаимодей-

ствия вносят в параметры ϵ и R_0 невалентные взаимодействия, а также зарядовое распределение и электростатические поляризационные взаимодействия в молекулах КС, ответственные за величину дипольного момента μ . Очевидно, что в первом случае главную роль играют атомы молекулярной периферии, их природа. Невалентные взаимодействия остальных атомных групп практически полностью экранированы вследствие быстрого уменьшения их с расстоянием. Это объясняет давно установленный факт, что наибольшую летучесть координационно-насыщенных хелатных соединений обеспечивают фторированные заместители (при прочих равных условиях). Становится очевидным, что эмпирическая оценка с помощью правил Трутона не может быть пригодной даже для качественного прогноза.

Для второй составляющей в уравнении (1) определяющими являются величины стерического угла доступности координационного узла. Летучесть комплексных соединений обеспечивается как можно более полным экранированием координационного узла периферийными группами атомов.

Стерическая доступность координационного узла определяет и реакционную способность внутримолекулярного соединения, в частности, присоединять дополнительные лиганды, взаимодействовать при гетерогенных реакциях и др. Для осуществления направленного синтеза координационных соединений необходимо знать эту характеристику для каждого из лигандов. Оценка экранирующих свойств лигандов по данным оптимизации геометрии затруднена. Нами разработана программа модельных расчетов, позволяющая на основе сканирования пространства координационной сферы вычислять углы экранирования с точностью до сотой доли стерадиан. Расчеты комплексов с β -дикетонатными и иминокетонатными лигандами [6] показали, что сама по себе величина телесного угла открытой неэкранированной области координационного узла комплекса недостаточна для того, чтобы быть характеристикой строения, определяющего летучесть. Таковой оказалась подвижность электронной плотности по цепям связей в молекуле. Она обеспечивает перетекание заряда на атомы периферии, смещая заряд на центральном атоме в сторону увеличения взаимодействия (отталкивания), поскольку радиус электростатической составляющей межмолекулярного потенциала значительно больше радиуса невалентной. Таким образом, летучесть координационных соединений металлов определяется совместным действием трех факторов —

невалентным межатомным сродством атомов периферии, величиной угла стерического экранирования координационного узла и подвижностью электронной плотности в координационном соединении.

Величины электронных заселенностей связей в координационном соединении, в частности, между атомом металла и донорными атомами, между атомами лигандного скелета и заместителей в хелатных комплексах, изменяются в соответствии с электронно-донорной или акцепторной активностью заместителей или атомов металла, степенью делокализации электронного распределения. Расчеты показали [7], что σ - и π -составляющие делокализованных систем распределения электронной плотности практически независимы и механизм передачи по этим цепям можно характеризовать как индуктивный и мезомерный соответственно. Для симметричных β -дикетонатов и их аналогов характерен индуктивный эффект [8], для несимметричных лигандов — мезомерный [9]. Для разнолигандных комплексов расчет показывает также эффект транслигандного переноса. Описание изменения электронной плотности, а также физических характеристик, связанных с ней (потенциалы ионизации, энергии разрыва связей и пр.), для случаев индуктивного и мезомерного влияния хорошо описываются с помощью эмпирических констант Гаммета–Таффта. Для разнолигандных комплексов корреляционные константы, описывающие кооперативный эффект, берутся из серии квантово-химических расчетов соответствующих комплексов.

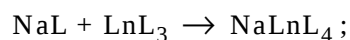
Пути фрагментации координационных систем могут быть предсказаны согласно динамической теории на основании величин двухцентровых компонент энергии связи, полученных из квантово-химических расчетов. Однако не все комплексы могут быть рассчитаны, поэтому для создания прогностической модели необходимо исходить из модели изменения величин энергии связи при воздействии на нее внешнего возбуждения, выработанной на основе квантово-химических расчетов и масс-спектрометрических исследований. При разработке этой модели необходимо учитывать свойства координационной связи, изменения заселенности связи, определяющие пути элиминации фрагментов при термической фрагментации в реакциях гетерогенного развала комплексов. Согласно путям такой элиминации (лигандному, кислородному, углекислому и др.) образуются соответствующие фрагменты при осаждении из газовой фазы.

Все эти результаты и модели составляют основу для целенаправленного синтеза летучих координационных соединений с заданными свойствами. Возможность "конструирования" молекул путем сборки скелетной группы атомов лиганда, "подстановки" заместителей и "вставки" центрального атома предполагает гибкое использование различных методов синтеза, по существу, разработку новых методов.

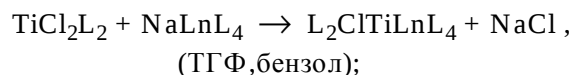
По современным требованиям необходимо изучение возможности не только распада, но и гетерогенного бимолекулярного взаимодействия адсорбированных координационных соединений с последующим образованием димерных, олигомерных и полимерных комплексных соединений. В этом аспекте актуальным является синтез моно- и биметалльных летучих координационных соединений металлов, исследование их свойств и направлений деструкции в газовой фазе, установление закономерностей влияния их строения на летучесть и стабильность в газовой фазе. В качестве объектов исследования выбирались *s*-, *p*-, *d*- и *f*-металлы (Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Zn, Ti, Zr, Hf, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, La, Ce, Eu, Er), а лиганды — β -дикетоны (их фторированные производные и N-аналоги), амиды (гексаметилдисилозан), карбоновые кислоты. Основные методы исследования — ЭСП, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, масс-спектрометрия, химический элементный анализ.

В каждом конкретном случае предложены оптимальные методики синтеза координационного соединения. Пользуясь разработанными подходами и методами, мы провели следующие работы по синтезу летучих моно- и биядерных β -дикетонатов и амидов металлов:

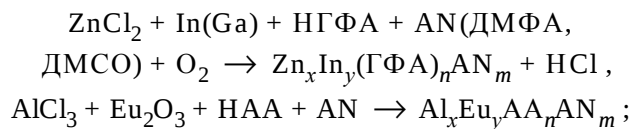
– синтез анионных комплексов типа NaLnL_4 , где Ln — Ce, Nd, Eu, Er; L — АА, ТФА, ГФА:



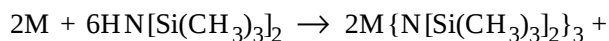
– синтез через ионный обмен в неполярных апротонных растворителях:

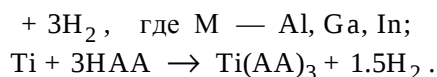


– растворение в неводных растворах:



– механохимический синтез:





Термические характеристики, полученные для этих комплексов, свидетельствуют, что они имеют широкий интервал стабильности в газовой фазе и низкие температуры сублимации, то есть удовлетворяют требованиям, предъявляемым к прекурсорам.

Были также синтезированы смешанолигандные комплексы редкоземельных элементов. Известно, что РЗЭ образуют с ацетилацетоном малолетучие комплексы. Летучими являются такие комплексы, в которых в качестве β -дикетонатов использованы, как правило, лиганды: бензоилацетилацетон, дибензоилметан, тиноилтрифторацетон, бензоилтрифторацетон, гексафторацетилацетон. Большая летучесть в данном случае объясняется лучшей экранировкой центрального иона более объемными лигандами (объемные R_1 и R_2 заместители в ацетилацетоне), создающими островную структуру комплекса. Поиск летучих соединений РЗЭ с ацетилацетоном привел нас к синтезу смешанолигандных комплексов [10]. Так, проведен синтез иттрия с ацетилацетоном, уксусной (пропионовой кислотой) и донорным лигандом (пиридин, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, ортофенантролин, α, α' -дипиридил). Синтезированные комплексы были использованы в химическом осаждении из газовой фазы.

Важным для молекулярной агрегации свойством органометаллических прекурсоров является раскрытие хелатного цикла, например в β -дикетонатах металлов, как путь образования полиядерных комплексов β -дикетонатов металлов. Методом молекулярной механики MM+ и квантово-химическим методом ZINDO/1 проводились систематические расчеты оптимальной структуры и особенностей электронного строения олигомеров различных металлов. Изучение энергетической, стерической и орбитальной картины этого процесса позволило создать модель для мостикового координирования раскрытого лиганда и образования одно- и разнометальных полиядерных комплексов, способных образовывать цепочки различной длины (в зависимости от количества атомов металла), замкнутые (без терминальных, немостиковых лигандов) и пространственные конструкции. Показана термодинамическая допустимость образования таких комплексов [11].

Полиядерные комплексы с различными атомами металлов могут быть конструктивными элементами для наномасштабного осаждения или им-

плементации при построении объектов молекулярной электроники и т. п.. Линейные и пространственные конструкции из элементов с мостиковыми связями раскрытых хелатных циклов могут быть рассчитаны, спроектированы и реализованы в будущем в нанотехнологиях. Это позволяет решать новые задачи, одной из которых является синтез, исследование атомной и электронной структуры, физико-химических свойств и превращений координационных и элементоорганических соединений — молекулярных прекурсоров процессов получения неорганических материалов. Таковыми могут быть, например, летучие разнолигандные координационные соединения на основе диизобутилдитиофосфинатов, диметилдитиокарбаминатов, гексаметилдисилазанатов азотистых гетероциклов, пиразолилборатов металлов — потенциальных прекурсоров для получения пленок состава $A^{(III)}B^{(VI)}$.

До сих пор внимание исследователей акцентировалось на факторе летучести и путях термического разложения летучих координационных соединений металлов. Вопросы формирования структуры осадков оставались второстепенными. Химия координационных соединений металлов ограничивалась получением продуктов термического разложения. Между тем все больше исследовались процессы осаждения продуктов неполного разложения, лигандного отщепления (когда на поверхности адсорбируется комплекс, у которого отщеплен только один лиганд). Агрегация фрагментов комплекса с отщепленным лигандом позволит получать в будущем материалы с новыми свойствами, проектировать их морфологию и структуру. В частности, из таких молекулярных строительных блоков можно построить олигомерные наноагрегаты комплексов металлов или композиты, состоящие из органической полимерной матрицы с размещенными в ней округлыми конгломератами нанометрического размера. Конгломераты содержат органический полимер и частицы металла Cu, Ni, Co размером приблизительно 5 нм, которые могут образовываться в результате термолиза полимерных матриц. Сама комбинация процессов получения таких материалов может рассматриваться как чередование химического осаждения из газовой фазы и золь-гель процесса. Это может быть основой для получения композитных материалов с разнообразными электрическими, магнитными, поверхностными и другими свойствами, а также синтеза органических соединений и полимеров, которые нельзя получить другими методами.

Становится очевидным, что на первый план выдвигаются проблемы физико-химического изуче-

ния процессов синтеза бинарных и многоэлементных неорганических соединений, роста их кристаллов, факторов кристаллоструктурной стабильности и стехиометрии, без решения которых невозможен синтез новых функциональных материалов, исследование электронных, фононных и магнитных подсистем высокотемпературных сверхпроводников.

Работы по созданию методов получения и систематическому изучению супрамолекулярных органическо-неорганических гибридных структур, построенных из полиядерных гомо- и гетерометаллических координационных соединений только начинаются. Исследуется [11] склонность к образованию квазиодномерных структур, наличие в некоторых структурах больших полостей между цепями, построение пространственно упорядоченных супрамолекул с магнитно упорядоченными антиферромагнитными, метамагнитными и слабоферромагнитными свойствами в зависимости от ориентации в магнитном поле.

Выявленные особенности строения молекул координационных соединений металлов показали, что они обладают свойствами внутримолекулярного переноса электронной плотности по цепям связей в заместителях и скелете лиганда. Потенциальная поверхность этих молекул, обладая несколькими минимумами, позволяет в принципе регулировать переход между этими минимумами, используя упомянутое выше свойство электронного распределения. Поэтому координационные соединения металлов могут рассматриваться как объекты для создания кубитов. Кроме того, подвижность функциональных групп, возможность раскрытия хелатного цикла, связывания молекул с помощью ненасыщенных заместителей у внутрикомплексных соединений металлов может быть использована при молекулярном проектировании и создании олигомерных и дендромерных структур в качестве базы молекулярной электроники.

РЕЗЮМЕ. Показано, що молекули координаційних сполук металів мають властивості внутрішньо-молекулярного переносу електронної густини по ланцюгах зв'язків у замісниках і кістяку ліганду. Потенційна поверхня цих молекул має декілька мінімумів і дозволяє в принципі регулювати перехід між цими мінімумами,

використовуючи вищезгадану властивість електронного розподілу. Приведено результати, що свідчать про можливість контрольованого утворення біядерних комплексів хелатних комплексів за рахунок зшивання ненасиченими заступниками, можливість регульованої зміни геометрії координаційного вузла й інших внутрішньо-молекулярних перетворень. Це дозволяє потенційно розглядати хелатні координаційні сполуки металів як елементну базу молекулярної електроніки.

SUMMARY. It's shown, that the molecules of coordination compounds of metals have properties of intramolecular electron density transition on circuits of bonds in the assistants and the ligands skeleton. The potential surface of these molecules has several minima allows basically to adjust transition between these minima using the above mentioned property of electronic distribution. The results showing of an opportunity of the controlled formation binuclear chelate complexes of complexes by linking of the not sated assistants, opportunity of the regulated change of geometry of coordination unit and others intramolecular transformations are given. It allows potentially to consider coordination chelate compounds of metals as element base of molecular electronics.

1. Мазуренко Е.А., Герасимчук А.И. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 5. -С. 526—536.
2. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Журн. структурн. химии. -1980. -**21**, № 2. -С. 168—171.
3. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -**15**, № 2. -С. 220—226.
4. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В. // Там же. -1980. -**17**, № 2. -С. 249—253.
5. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Железнова Л.И. // Координац. химия. -1980. -**17**, № 2. -С. 249—253.
6. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Панашенко В.М. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9—10. -С. 7—10.
7. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Волков С.В., Маслов В.Г. // Координац. химия. -1979. -**5**, № 3. -С. 360—366.
8. Волков С.В., Герасимчук А.И., Воробьев С.В. и др. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 9. -С. 899—901.
9. Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А., Посильский О.А. // Там же. -1992. -**58**, № 2. -С. 122—128.
10. Железнова Л.И., Мазуренко Е.А., Слюсарчук Л.И. // Там же. -2003. -**69**, № 11. -С. 8—12.
11. Мазуренко Е.А., Цымбал Л.И., Железнова Л.И. // Там же. -2000. -**66**, № 10. -С. 3—5.
12. Бережницька О.С., Герасимчук А.И., Мазуренко Е.А. та ін. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 10. -С. 69—73.

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

Поступила 28.07.2005

Н.В. Русакова, С.А. Журавлев, З.И. Жилина, Ю.В. Ишков, В.Е. Кузьмин,
И.В. Юданова, Л.Н. Огниченко, Ю.В. Коровин

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИТТЕРБИЯ

В КОМПЛЕКСАХ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ПОРФИРИНАМИ *

Получены новые комплексы иттербия с несимметричными β -замещенными тетрафенилпорфиринами — порфирин-халконами и порфирин-пиразолами. Обсуждено влияние ряда факторов, в частности, пространственного расположения соответствующих β -заместителей, величин зарядов на ионе Yb^{3+} , донорных атомах порфиринового макрокольца и экстра-лиганда, природы растворителя на величину 4f-люминесценции.

Увеличивающееся в последнее время количество исследований, посвященных порфириновым комплексам лантанидов, обусловлено, в значительной мере, перспективами использования их в качестве маркеров ИК-диапазона [1, 2]. При этом расширение типов порфириновых молекул позволяет более корректно прогнозировать направленное получение соединений с заданными свойствами.

Нами впервые синтезированы комплексы иттербия с несимметричными порфиринами — порфирин-халконами (P_1 , P_2) и порфирин-пиразолами (P_3 , P_4):

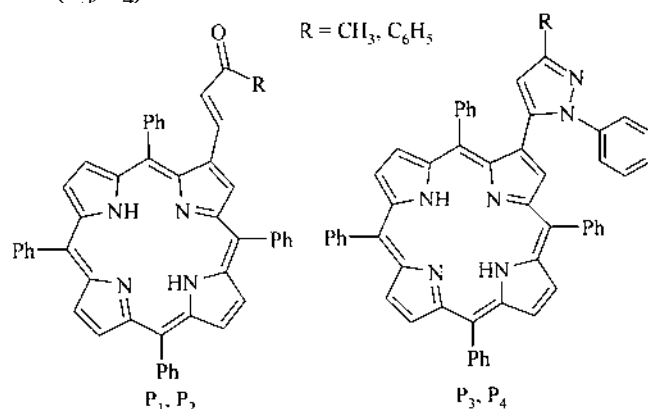


Схема 1.

Несимметричные порфирины представляют значительный интерес как с теоретической (например, выяснение влияния типа симметрии молекулы на ее спектроскопические характеристики), так и практической (возможность направленной функционализации при получении конъюгатов с биологически активными молекулами) точек зрения. Кроме того, поскольку некоторые халконы известны как антитуберкулезные агенты [3], проблема поиска новых эффективных и малотоксичных аген-

тов с антимикробактериальной активностью является актуальной.

Порфирины получены по методикам, приведенным в работах [4, 5], и охарактеризованы с помощью элементного анализа, методами масс- и ЯМР ^1H -спектроскопии. Синтез комплексов (порфиринов иттербия) осуществлен по модифицированной методике [6]: 10-кратный избыток $\text{Yb}(\text{acac})_3$ (acac — ацетилацетон в качестве экстра-лиганда) и свободного основания порфирина в 1,2,4-трихлорбензоле кипятили в течение 5—6 ч (в случае комплекса с P_4 избыток ацетилацетоната иттербия равен 30). Протекание реакции контролировали по характерным изменениям в спектрах поглощения. После окончания реакции растворитель отгоняли под вакуумом, полученные комплексы очищали хроматографически (колонка с Al_2O_3) и перекристаллизовывали из смеси хлороформ—метанол (5:1). Для последующих измерений готовили растворы комплексов в ДМФА ($1 \cdot 10^{-4}$ моль).

Спектры поглощения свободных оснований порфиринов (лигандов) и комплексов записывали на спектрофотометре Specord M40 UV-VIS. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции записывали на спектрометре СДЛ-1. В качестве источников возбуждения использовались ксеноновая лампа Хе-150. Спектрально-люминесцентные эксперименты проводились при 298 ± 2 К. Значения относительного квантового выхода 4f-люминесценции (Φ) в комплексах рассчитывали, используя в качестве стандарта Zn-тетрафенилпорфирин, квантовый выход которого равен 0.0315 [7].

Изученные порфирины образуют с иттербием комплексы, что проявляется в характерных изменениях в спектрах поглощения (табл. 1). Спектры лигандов характеризуются наличием полосы Со-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований (проект № 10.03/009).

Т а б л и ц а 1

Спектрально-люминесцентные характеристики иттербий-порфиринов (ДМФА, 298 К)

Лиганд/ комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (lgε)					$\phi \cdot 10^3$
	Полоса Соре	Q-полосы				
		VI	III	II	I	
P ₁	429.4 (5.35)	522.4 (4.28)	561.1 (3.94)	600.2 (3.80)	658.7 (3.62)	1.3
Yb-P ₁	427.8 (4.61)	плечо	554.2 (3.80)	592.6 (3.19)		
P ₂	432.3 (5.42)	524.6 (4.44)	566.2 (4.13)	603.1 (3.98)	660.4 (3.76)	4.7
Yb-P ₂	428.9 (3.61)	плечо	561.2 (3.09)	602.9 (2.83)		
P ₃	421.4 (5.26)	517.8 (4.00)	553.3 (3.58)	595.5 (3.45)	651.3 (3.38)	0.9
Yb-P ₃	429.4 (4.24)		561.8 (3.29)	599.4 (3.00)		
P ₄	420.7 (5.46)	519.2 (4.33)	553.6 (3.92)	595.9 (3.80)	651.8 (3.75)	0.6
Yb-P ₄	430.2 (3.62)		559.0 (2.79)	599.5 (2.59)		

ре с максимумом при 420—430 нм и четырех Q-полос (I—IV) в области 515—600 нм (полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов). Соотношение интенсивностей Q-полос указывает на их этио-тип — IV>III>II>I [8] (рис. 1). Обращает внимание на себя то обстоятельство, что в комплексах с порфири-халконами (P₁, P₂) как полоса Соре, так и две Q-полосы претерпевают гипсохромный сдвиг, уменьшаясь при этом по интенсивности. Такой не часто встречающийся эффект в порфиринах лантанидов, вероятно, связан со значительным нарушением пла-

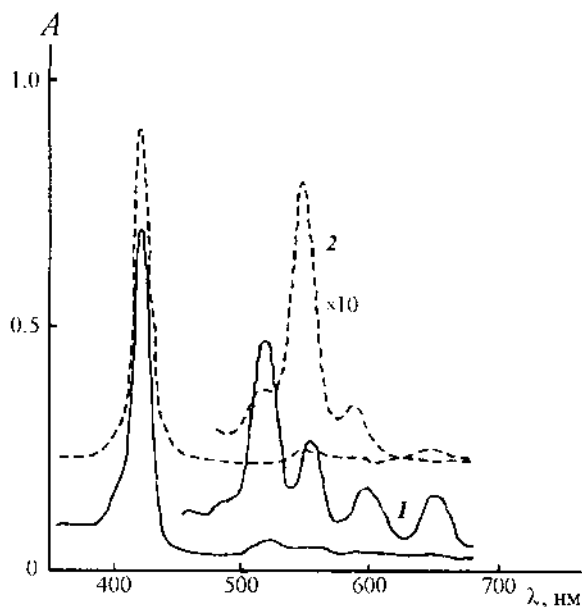


Рис. 1. Спектры поглощения порфирина P₁ (1) и комплекса Yb-P₁ (2) в ДМФА (1·10⁻⁴ моль).

нажности молекул комплексов [9], геометрию которых оптимизировали с привлечением ММ⁺-метода (программа Hyper Chem 5.1). Молекулярная структура комплекса Yb-P₂ и схематическое его изображение приведены на схеме 2.

4f-Люминесценция иттербия реализуется во всех изученных комплексах в ближней ИК-области спектра с максимумом при 980 нм (рис. 2). При том, что наиболее эффективно возбуждение люминесценции в максимуме полосы Соре, ее также можно наблюдать при возбуждении в широком спектральном диапазоне от 250 до 600

нм. Два фактора — совпадение спектров поглощения комплексов со спектрами возбуждения 4f-лю-

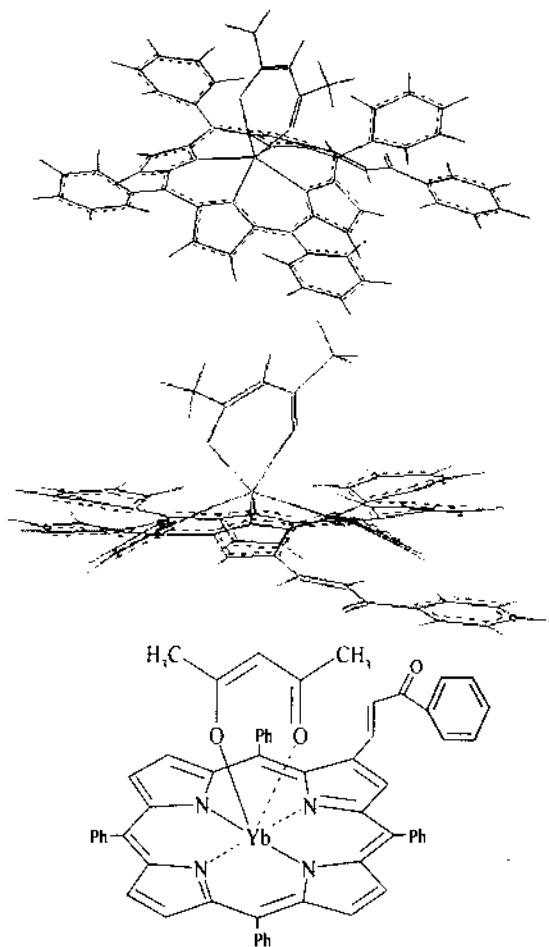


Схема 2.

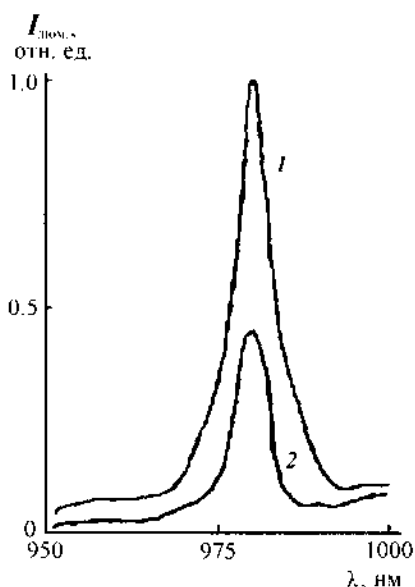


Рис. 2. Спектры 4f-люминесценции Yb^{3+} в комплексах с порфирином P_2 (1) и P_1 (2) ($\lambda_{\text{возб}} = 428 \text{ нм}$; $1 \cdot 10^{-4}$ моль; 298 К).

минесценции и существенно погашенная в комплексах молекулярная люминесценция порфиринов — свидетельствуют о достаточно эффективном внутримолекулярном переносе энергии возбуждения с нижнего T_1 -уровня лигандов ($12900\text{—}13100 \text{ см}^{-1}$) на резонансный $2F_{5/2}$ -уровень иона Yb^{3+} (10200 см^{-1}) [10]. Наиболее высокий квантовый выход 4f-люминесценции наблюдается для комплекса с порфирин-халконом P_2 (табл. 1), что вполне согласуется с представлениями о действии ароматических хромофоров как "фотоантеннах", то есть аккумуляторах энергии возбуждения [11, 12]. Отсутствие же подобного эффекта в паре комплексов с порфирин-пиразолами P_3 и P_4 связано, очевидно, со стерическими препятствиями, которые создает объемный бифенил-содержащий β -заместитель лиганда P_4 при координации иона лантанида с четырьмя донорными атомами тетрапиррольного макроцикла. О корректности данного предположения свидетельствует существенно больший избыток соли иттербия, используемый при синтезе именно комплекса Yb-P_4 .

Было установлено, что наличие β -заместителя в тетрапиррольном макроцикле приводит к тому, что заряды на всех четырех донорных атомах азота цикла и двух атомах кислорода экстралиганда изменяются (по сравнению с симметричным мезо-тетрафенилпорфиринатом иттербия Yb-TФП). Вполне естественно, что наибольшие изменения наблюдаются на атоме азота того пир-

рольного фрагмента порфирина, который непосредственно связан с β -заместителем. При этом заряд увеличивается в большей степени для пиразольных заместителей (комплексы с P_3 и P_4), чем для халконовых. При переходе от метильных заместителей (P_1 и P_3) к фенильным (P_2 и P_4) заряды на донорных атомах координационного центра практически не изменяются. Что касается заряда на центральном ионе иттербия, то он незначительно уменьшается (по сравнению с Yb-TФП) при введении халконовых и пиразольных заместителей. Также уменьшаются заряды на атомах кислорода экстра-лиганда. Это свидетельствует об усилении ковалентности связи иттербия с экстралигандом, что, как известно [8], способствует "вытягиванию" металла из плоскости порфиринового кольца и, следовательно, уменьшению люминесценции иона лантанида [13].

Наибольшая интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) в изученных порфиринатах иттербия наблюдается в среде таких растворителей, как ДМСО и ДМФА (табл. 2), увеличиваясь, как правило, с возрастанием диэлектрической проницаемости растворителей. Кроме того, представляет интерес зависимость, позволяющая учитывать не только донорные, но и акцепторные свойства растворителей, и весьма убедительно свидетельствующая о наибольшем вкладе О–Н-колебаний в тушение 4f-люминесценции (рис. 3).

Таким образом, основываясь на полученных результатах, можно попытаться осуществить предварительный скрининг различных типов несим-

Т а б л и ц а 2

Влияние растворителей на интенсивность люминесценции порфиринатов иттербия

№ п/п	Растворитель	$I_{\text{люм}}, \%$			
		Yb-P_1	Yb-P_2	Yb-P_3	Yb-P_4
1	ДМСО	100	100	100	100
2	ДМФА	55	59	51	52
3	Ацетон	53	54	44	47
4	Вода	13	10	6	3
5	Метанол	15	18	12	8
6	Этанол	23	30	26	11
7	Ацетонитрил	44	25	33	20
8	Диоксан	4	5	4	3

П р и м е ч а н и е. Интенсивность люминесценции в ДМСО принята за 100 %

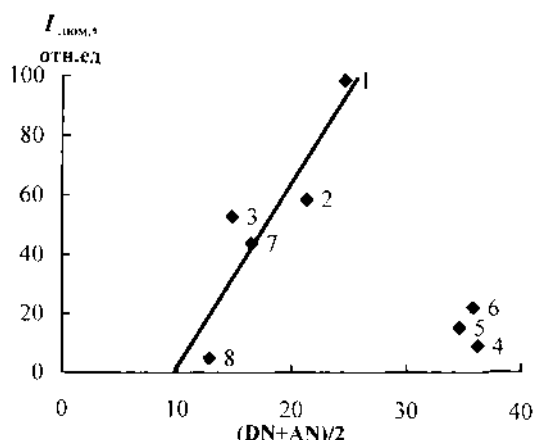


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции изученных порфиринов от донорно-акцепторных свойств растворителей (номера у точек соответствуют таковым в табл. 2).

метричного β -замещения в производных тетрафенилпорфирина для выбора из их числа соединений, в иттербиевых комплексах с которыми следует ожидать проявления высоких люминесцентных характеристик.

РЕЗЮМЕ. Отримано нові комплекси ітербію з несиметричними β -заміщеними тетрафенілпорфіринами — порфірин-халконами та порфірин-піразолами. Обговорено вплив ряду факторів, зокрема, просторового розташування відповідних β -замісників, величин зарядів на йоні Yb^{3+} , донорних атомах порфіринового макрокілля та екстра-ліганда, природи розчинника на величину 4f-люмінесценції.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

SUMMARY. New ytterbium complexes with asymmetric β -substituted tetraphenylporphyrins — porphyrin-chalcones and porphyrin-pyrazoles were obtained. Influence of numerous factors (in particular, spatial location of corresponding β -substituents, value of charges on the Yb^{3+} ion, donor atoms of porphyrin macro-ring and extraligand, nature of solvent) on the value of 4f-luminescence has been discussed.

1. Гайдук М.И., Григорьянц В.В., Миронов А.Ф. и др. // Докл. АН СССР. -1989. -**309**, № 4. -С. 980—983.
2. Asano-Someda M., Kaizu Y. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. -2001. -**139**. -Р. 161—165.
3. Влад Л., Погребной С, Гудима А., Макаев Ф. // Изв. НАН Беларуси. -2004. -№ 2. -С. 121.
4. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Бардай Л.П., Водзинский С.В. // Журн. орган. химии. -2004. -**40**, № 3. -С. 461—464.
5. Ишков Ю.В., Жилина З.И., Водзинский С.В. и др. // Тези доп. XX Укр. конф. з орган. хімії. Ч. I. -Одеса, 2004. -С. 51.
6. Wong C.P., Venteicher R.F., Horrocks, W.De W. Jr. // J. Amer. Chem. Soc. -1974. -**96**, № 21. -Р. 7149, 7150.
7. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. Lett. -1980. -**73**, № 1. -Р. 80—83.
8. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. -М.: Наука, 1988.
9. Березин М.Б., Чернова О.М., Сырбу С.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2003. -**46**, № 8. -С. 30—34.
10. Tsvirko M.P., Stelmakh G.F., Pyatosin V.E. et al. // Chem. Phys. -1986. -**106**. -Р. 467—476.
11. Sabbatini N., Guardigli M., Lehn J.-M. // Coord. Chem. Rev. -1993. -**123**. -Р. 201—228.
12. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 7—8. -С. 75—78.
13. Коровин Ю.В., Русакова Н.В., Жилина З.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -2004. -**71**, № 4. -С. 467—471.

Поступила 20.05.2005

УДК 541.4 + 546.7:543.42

Л.П. Олійник, Н.Б. Врещена

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $[\text{MThio}_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$

Впервые синтезированы и изучены комплексы нитрозопентацианида железа (II) со сложными катионами d -металлов состава $[\text{MThio}_n][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , $n=4$, $m=6$; $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , $n=4$, $m=2—4$. Проведено их исследование химическим, рентгенографическим, ИК-спектральным, магнетохимическим, а также электронно-парамагнитным методами. Установлен способ координации тиомочевинны с соответствующими d -металлами, взаимное влияние на ИК-спектральную характеристику природы сложного катиона и аниона комплексов. Изучена термическая устойчивость и механизм их термического разложения.

© Л.П. Олійник, Н.Б. Врещена, 2006

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа синтезированных комплексов

Соединение	Найдено / вычислено, %				
	Fe	M	N	C	H ₂ O
[NiThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	7.68 / 8.15	7.96 / 8.44	26.88 / 28.52	14.81 / 15.72	14.81 / 15.72
[CoThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	7.68 / 8.15	12.16 / 12.47	34.64 / 35.52	27.22 / 27.91	3.71 / 3.81
[CuThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·4H ₂ O	10.83 / 11.11	14.35 / 14.13	31.39 / 30.91	24.22 / 23.84	12.11 / 11.92
[MnThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·2H ₂ O	11.72 / 12.20	12.30 / 12.36	31.32 / 31.32	24.16 / 24.27	12.08 / 12.13
[ZnThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·3H ₂ O	11.81 / 12.81	14.91 / 14.87	32.11 / 32.04	24.77 / 24.71	8.26 / 8.24

Ранее [1, 2] были получены комплексы состава [MA_n][Fe(CN)₅NO]·mH₂O, где A = NH₃, M = Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, n=2—6, m=1—6, описаны синтез и некоторые их физико-химические свойства. В продолжение подобных исследований были синтезированы соединения [MThio_n][Fe(CN)₅NO]·mH₂O, где M = Co²⁺, Ni²⁺, n=4, m=6; M = Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, n=4; m=2—4.

Полученные комплексы охарактеризованы результатами химического и магнетохимического анализов, рентгенографического, ИК- и электронно-парамагнитного исследований.

Синтез [MThio_n][Fe(CN)₅NO]·mH₂O проводили следующим образом. К свежеприготовленному (0.3 M) раствору [MThio_n]²⁺ [3] приливали нитропруссид натрия (0.1 M) марки ч.д.а. Образовавшийся раствор нагревали на водяной бане в течение 2 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом, эфиром и высушивали в вакууме. Выход продукта 85 %. Проведенный элементный анализ (табл. 1) позволил установить состав соединений.

Все полученные комплексы — мелко-кристаллические вещества, устойчивые на воздухе, нерастворимые в воде, эфире, метаноле, ацетоне.

Для идентификации синтезированных соединений снимали их рентгенограммы (метод порошка, CrK-излучение, камера РКД диаметром 57.3 мм). Полученные рентгенограммы не идентичны (табл. 2), что подтверждает индивидуальность комплексов.

ИК-спектры соединений снимали в области 400—4000 см⁻¹ на спектрофотометрах UR-10 и UR-20, образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле, поглощение которого по возможности компенсировали. Волновые числа максимумов полос поглощения в спектрах комплексов и их отнесения приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Рентгенографические данные для комплексов [MThio_n][Fe(CN)₅NO]·mH₂O

I	d, нм	I	d, нм
[ZnThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·3H ₂ O		[CoThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	
10	0.775	10	0.509
4	0.257	7	0.361
5	0.278	6	0.256
2	0.363	2	0.240
1	0.405	1	0.208
6	0.453	1	0.386
4	0.487	1	0.302
5	0.503	1	0.187
4	0.521	1	0.194
1	0.421		
[NiThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O		[MnThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·2H ₂ O	
10	0.925	10	0.509
5	0.762	4	0.361
7	0.610	6	0.256
9	0.680	2	0.240
9	0.543	4	0.208
5	0.501	3	0.386
4	0.509	2	0.302
3	0.493	1	0.187
8	0.381	7	0.194
5	0.391	2	0.257
3	0.299	8	0.248
3	0.257	1	0.231
4	0.236	1	0.223
[CuThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·4H ₂ O		[CuThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·4H ₂ O	
10	0.318	5	0.509
8	0.384	3	0.361
5	0.360	1	0.256
4	0.282	1	0.240
3	0.262		

Т а б л и ц а 3

Отнесение частот колебаний ν (см⁻¹) нитрозопентацианидных комплексов железа (II) со сложными тиомочевинными катионами *d*-металлов

Соединение	ν (NH)	δ (NH)	ν (CN)	ν (N—C—N)	ν (C—S)	ν (C≡N)	ν (NO)	ν (OH)	Другие частоты
[MnThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·2H ₂ O	3220	1630 1680	1125 1295	1480	627 672 660	2110 2190	1960	3630 3660 3690	450, 520
[CoThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	3300	1640	1128 1295	1490	655 673	2115 2170 2205	1970	3675	440, 455, 580
[NiThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	3280	1610	1290	1450	620 665	2090 2150 2190	1950	3370 3390	450, 490
[CuThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·4H ₂ O	3200	1620	1115 1250 1285	1468	658 638 620	2085 2150 2180	1950	3380 3500	420, 453
[ZnThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·3H ₂ O	3220	1680 1630	1125 1295	1480	672 660 627	2110 2170	1960	3630 3660 3690	450, 520

Сопоставляя ИК-спектры синтезированных соединений с частотами валентных колебаний соединений, содержащих аналогичный сложный катион [CuThio₂]Cl, [ZnThio₂]Cl₂, [MnThio₄]Cl₂, [NiThio₄]Cl₂ [4—7], а также анион нитропрусида натрия [8—10], можно сделать вывод о взаимном влиянии комплексных катиона и аниона на прочность связи Fe (II) с лигандами CN⁻ и NO⁺, а также Me-Thio. Так, замена аниона Cl⁻ в [MeThio_n]²⁺ на [Fe(CN)₅NO]²⁻ приводит к смещению частоты валентных колебаний связи CS в область низших частот (например, для [Ni-Thio₄]Cl₂ ν (C—S) — 714–722 см⁻¹) что объясняется понижением порядка двойной связи при координации тиомочевинны с *d*-металлами катиона через атом серы. Исключением является комплекс [ZnThio₂][Fe(CN)₅NO]·3H₂O, для которого в низкочастотной области смещение полос ν (CS) не наблюдается, но вероятность снижения ν (C—S) компенсируется возрастанием ν (C—N).

В свою очередь замена катиона Na⁺ в Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O на сложный комплексный ион [MeThio_n]²⁺ сказывается на частотах колебаний нитропентацианоферрат (II) иона. Известно [5—7], что возрастание ионного радиуса катиона *d*-металла входящего в состав комплексного катиона [MThio_n]²⁺ (табл. 3), и, соответственно, уменьшение его потенциала ионизации приводит к смещению ν (CN) в низкочастотную область, что

объясняется уменьшением силовой константы (K_{CN}) связи C≡N. Одновременно наблюдается возрастание ν (Fe—C), что указывает на упрочнение связи CN-груп с ионом комплексообразователя за счет *n*-дативного взаимодействия (Fe—CN⁻).

В ИК-спектрах синтезированных комплексов частоты некоторых ν (C≡N) лежат в области ~2200 см⁻¹, что не исключает возможность отнесения некоторых из них к мостиковым [11].

Для всех синтезированных комплексов отмечена полоса поглощения ν (NO) = 1950—1960 см⁻¹, такое значение частот валентных колебаний NO-группы свидетельствует о координации этой группы в виде NO⁺ [12].

Изучение магнитных свойств синтезированных комплексов проводили относительным методом Фарадея в области температур 77—290 К [12]. Полученные результаты представлены в табл. 4. Известно [13], что пентацианоферраты (II) диамагнитны ([Fe(CN)₅NO]²⁻ · 10⁶ = -10.348). Магнитные измерения синтезированных комплексных соединений показывают, что они парамагнитны и их магнитные моменты близки к спиновым значениям *d*-металла катиона, поскольку анион диамагнитен. Соединение [ZnThio₂][Fe(CN)₅NO]·3H₂O — диамагнитно.

Для синтезированных комплексов [CuThio₂][Fe(CN)₅NO]·3H₂O и [MnThio₂][Fe(CN)₅NO]·2H₂O получен сигнал ЭПР со значениями *g*-фактора

Т а б л и ц а 4

Магнитные свойства и значения *g*-фактора синтезированных соединений

Соединение	Степень окисления	Электронная конфигурация	$\chi \cdot 10^6$, см ³ /г	$M_{\text{эф}}/M_{\text{В}}$
[CuThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·4H ₂ O	Cu ²⁺	3d ⁹	3.45	1.25
[NiThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	Ni ²⁺	3d ⁸	15.0	3.02
[CoThio ₄][Fe(CN) ₅ NO]·6H ₂ O	Co ²⁺	3d ⁷	71.5	4.68
[MnThio ₂][Fe(CN) ₅ NO]·2H ₂ O	Mn ²⁺	3d ⁵	135.3	5.34

(2.15±0.05, 2.01±0.5) при комнатной температуре, которые хорошо согласуются с данными для соединений, в состав которых входят катионы тех же металлов.

РЕЗЮМЕ. Вперше синтезовано та вивчено комплекси нітрозопентаціаніду заліза (II) зі складними катіонами *d*-металів складу [MThio_{*n*}][Fe(CN)₅NO]·*m*H₂O, де M = Co²⁺, Ni²⁺ *n*=4; *m*=6; M = Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ *n*=4; *m*=2–4. Хімічним, рентгенографічним, ІЧ-спектральним, магнетохімічним, а також електронно-парамагнітним методами проведено дослідження цих сполук. Встановлено спосіб координації тіосечовини з відповідними *d*-металами, взаємний вплив на ІЧ-спектральну характеристику природи складного катіону та аніону комплексів. Вивчено термічну стійкість і механізм термічного розкладу.

SUMMARY. The complexes of nitrozopentacianide of iron (II) ion with complicated cations of *d*-metals by the type of [MThio_{*n*}][Fe(CN)₅NO]·*m*H₂O, M = Co²⁺, Ni²⁺ *n*=4; *m*=6; M = Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ *n*=4; *m*=2–4 were synthe-

sed. The influence of nature of the cations and anions of the complexes and the type of coordination of thiourine with corresponding *d*-metals on the IR-spectral characteristics was astimation. The thermal stability and mechanism thermal degradation were studied.

1. Олійник Л.П., Врецена Н.Б., Гориленко Ю.К., Черняк Б.И. // Координац. химия. -1997. -23, № 4. -С. 269.

2. Олійник Л.П., Врецена Н.Б., Черняк Б.И. // Там же. -1999. -25, № 7. -С. 513–515.

3. Новаковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. -Харьков, 1972.

4. Yamaguchi J. // J. Amer. Chem. Soc. -1958. -80, № 2. -P. 527.

5. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. -М: Химия, 1987.

6. Swaminathan K., Irving M.N. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1964. -26, № 12. -P. 1291.

7. Никольский А.Б., Попов А.М., Баталова Н.Б. // Координац. химия. -1976. -2, вып. 10. -С. 155–157.

8. Сергеева А.Н. Координационные цианиды переходных металлов с однородными и смешанными лигандами. -Л.: Виц. шк., 1983.

9. Toma H. // J. Inorg. and Nucl. Chem. -1976. -38, № 3. -P. 431–434.

10. Аддисон Ч., Льюис Дж. // Успехи химии. -1956. -25, вып. 9. -С. 205–210.

11. Dows D.A., Haim A., Wilmarth W.K. // J. Inorg. Nucl. Chem. -1961. -21.

12. Братушко Ю.К., Яцимирский К.Б. Успехи химии координационных соединений. -М.: Мир, 1974.

13. Вульфсон С.Г. Молекулярная магнетохимия. -М.: Наука, 1991.

14. Карлин Р. Магнетохимия. -М.: Наука, 1989.

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 21.03.2005

УДК 546.28–121+541.183

Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье

УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ

И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВИНИСИЛАНАМИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

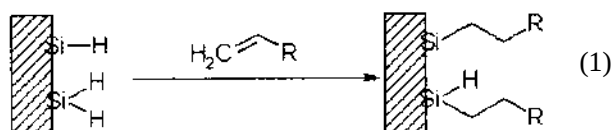
Исследована устойчивость пористого кремния к термическому и гидролитическому окислению. Показано, что одним из важнейших факторов, лимитирующих этот процесс, являются гидрофобно-гидрофильные свойства материала. Проведено закрепление трихлор- и триметокси-винилсиланов на поверхности пористого кремния по реакциям гидросилилирования и силанизирования. Показано, что закрепление на поверхности

© Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье, 2006

кремния этилен-2-трихлорсилильных групп приводит к значительному повышению гидрофильности материала, что в свою очередь вызывает его быструю коррозию за счет взаимодействия с находящимися в воздухе водными парами.

Анодное окисление кремния в растворах, содержащих HF, приводит к образованию на его поверхности слоя так называемого пористого кремния (ПК) [1]. Физико-химические свойства этого материала значительно отличаются от свойств монокристаллического кремния. Наиболее известным из таких отличий является фотолюминесценция ПК, открытие которой в 1990 году [2] вызвало лавинообразное увеличение числа публикаций, посвященных ПК. Характерная для ПК упорядоченная пористая структура (поры представляют собой каналы, направленные вдоль кристаллографического направления "100"), а также возможность варьирования его текстурных характеристик в широких пределах (площадь поверхности 100—1000 м²/г, размер пор 1—50 нм, пористость 20—90 %) в зависимости от степени легирования исходного кремния и условий получения ПК делает этот материал технологически привлекательным. В частности, ПК может быть использован для изготовления чувствительных элементов сенсоров. Возможны различные методы детектирования молекул, адсорбированных на таком сенсоре: фотолюминесцентный [3], масс-спектрометрический [4], электрохимический [5], а также интерферометрический (по изменению показателя преломления слоя ПК) [6].

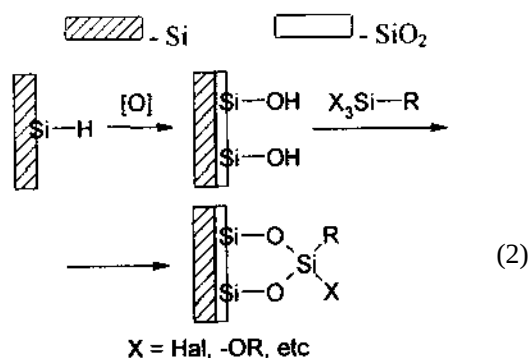
Поверхность свежеполученного ПК покрыта силановыми группами SiH. Эти группы химически весьма активны; например, реакция гидросилилирования (схема (1)), требующая для своего прохождения для кремний-органических соединений наличия металлокомплексного катализатора (обычно H₂PtCl₆), на поверхности ПК легко проходит при нагревании или освещении [7].



При окислении ПК, например, нагреванием на воздухе, на его поверхности достаточно легко можно получить слой гидратированного диоксида кремния. Другими факторами, способствующими окислению ПК, являются освещение и наличие в воздухе водных паров. В темноте и в сухом воздухе образец ПК может годами храниться без изменений. Особо следует отметить, что даже незначительное окисление поверхности ПК приво-

дит к гашению фотолюминесценции. Для защиты ПК от такого окисления его силановые группы замещают на алкильные (см. схему (1)) [8].

Важной задачей химии ПК является модифицирование его поверхности органическими группами, например, с целью создания селективных рецепторов при конструировании сенсоров. Есть два основных пути для такого модифицирования: реакция гидросилилирования (схема (1)) для свежеполученного ПК и реакция силанизирования (схема (2)) для окисленного ПК.



Химические свойства окисленной поверхности ПК аналогичны таковым для поверхности силикагеля. Поэтому к преимуществам силанизирования следует отнести возможность применения всего арсенала методов, которые были досконально изучены для модифицирования поверхности кремнезема [9]. Недостатком силанизирования (и других методов модифицирования, основанных на использовании окисленного ПК) является отсутствие фотолюминесценции таких образцов.

В данной работе нами проведен анализ влияния состояния поверхности ПК на его устойчивость к окислению. Предпринята также попытка создать материал на основе ПК, приспособленный для модифицирования по реакции силанизирования и при этом сохраняющий фотолюминесцентные свойства, то есть не содержащий на поверхности оксидного слоя. Для этого ПК был модифицирован группами -SiCl₃ и -Si(OMe)₃, отделенными от поверхности алкильной цепочкой. Гидролиз этих групп должен привести к их превращению во фрагменты, активные при взаимодействии с силанами R-SiX₃, например группы -Si(OH)₃.

Образцы пористого кремния были получены согласно описанной в литературе методике [1]. Пластинки монокристаллического, ориентированно-

го (100) кремния, легированного бором, с удельной электропроводностью 12 мОм·см подвергались анодированию в смеси 48 %-й водной HF с этанолом (1:1). Плотность тока 150 мА/см², ток подавался в виде прямоугольных импульсов продолжительностью 2 с с промежутками 2 с, в течение 15 мин. Для получения свободного слоя ПК после окончания анодирования подавался импульс тока 1.25 А/см² продолжительностью 5 с. Полученные образцы представляли собой пластинки ПК толщиной 55 мкм и диаметром 10 мм.

Трихлор- и триметокси-винилсиланы переносили в атмосфере аргона непосредственно перед использованием, этанол, гексан, толуол и пиридин очищали и абсолютировали согласно методикам, описанным в работе [10].

Свежеполученный, неокисленный ПК (образец Si-H) обрабатывали трихлор- и триметоксивинилсиланами кипячением ПК с соответствующим силаном в течение 24 ч (образцы Si-SiCl₃ и Si-Si(OMe)₃ соответственно). ПК окисляли нагреванием на воздухе при 250 °С в течение 30 мин (образец Si/SiO₂-250). Окисленный ПК модифицировали триметоксивинилсиланом кипячением образца ПК в толуольном растворе, содержащем 10 % силана и 1 % пиридина, в течение 7 ч (образец Si/SiO₂-C₂H₅). Все реакции модифицирования проводили в атмосфере аргона. После завершения нагрева образец промывали толуолом, затем гексаном и высушивали на воздухе при 20 °С.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием записывали в режиме пропускания непосредственно с пластинок ПК на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet. Запись ИК-спектров при повышенной температуре осуществляли нагреванием образца в ячейке Variable Temperature Cell P/N 21525 фирмы Specac непосредственно в спектрометре. Краевые углы смачивания определяли методом "сидячей капли" с помощью установки, состоящей из оптического микроскопа МБИ-3 и цифрового фотоаппарата Olympus C-160, полученное изображение обрабатывали в программе Adobe Photoshop 5.0.

Анодирование в указанных в экспериментальной части условиях пластин монокристаллического кремния с ориентацией "100" и высоким содержанием бора (кремний p^+), согласно литературным данным [1], позволяет получить ПК со средним диаметром пор (D_{por}), близким к 20 нм. Пористость полученных нами образцов, определенная весовым методом, составляла $p = 66 \pm 2 \%$ по объему. Таким образом, значение площади поверхности образцов ПК, вычисленное из предположения модели цилиндрической поры, составляет: $S_{surf} = 4V_s/D_{por} = 167 \text{ м}^2/\text{г}$ ($V_s = p/(1-p)\rho_{Si}$ — удельный объем пор, $\rho_{Si} = 2.33 \text{ г/см}^3$ — плотность кремния). Такие значения S_{surf} и D_{por} обеспечивают высокую сорбционную емкость и хорошие кинетические характеристики материала при адсорбции органических соединений и небольших

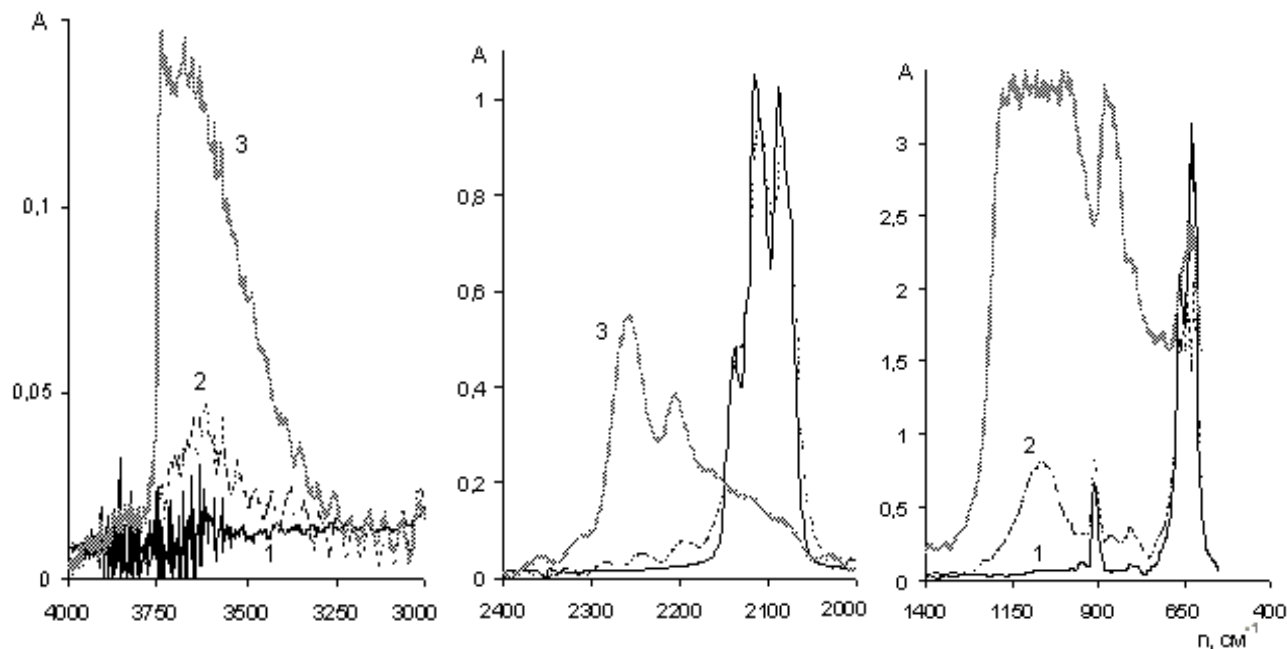


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов ПК, термически окисленного на воздухе: исходный ПК (образец Si-H) (1); окисление при 200 °С, 30 мин (2); окисление при 250 °С, 30 мин (образец Si/SiO₂-250) (3).

биомолекул, поэтому ПК с такими параметрами может применяться для изготовления сенсоров этих молекул.

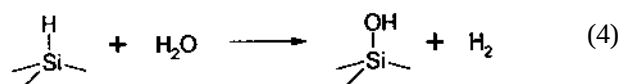
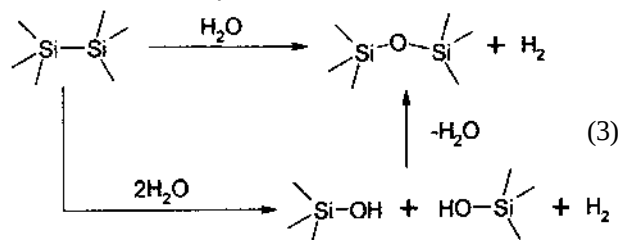
Высоколегированный кремний непрозрачен в ИК-области, а запись ИК-спектров отражения с ПК, не отделенного от подложки, приводит к большим интерференционным искажениям. Поэтому с целью получения качественных ИК-спектров все эксперименты проводились со свободными слоями ПК. В спектре свежеполученного ПК (рис. 1) наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям групп SiH; валентным: 2137 см^{-1} , $\nu_s(\text{SiH}_2)$, 2114 см^{-1} , $\nu(\text{SiH})$, 2088 см^{-1} , $\nu_{as}(\text{SiH}_2)$; ножничным: 906 см^{-1} , $\delta(\text{SiH}_2)$ и маятниковым: 660 см^{-1} , $\gamma(\text{SiH}_2)$, 625 см^{-1} , $\gamma(\text{SiH})$, эти колебания типичны для образцов пористого кремния [11]. Нагревание такого образца на воздухе до температур, меньших 200°C , не приводит к каким-либо изменениям в спектре. Нагревание до 200°C в течение 30 мин приводит к незначительному окислению образца, в спектре появляется полоса при 1100 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям связей Si–O. При нагревании ПК до 250°C он окисляется достаточно быстро, при этом на поверхности ПК образуется слой диоксида кремния, присутствие которого легко видеть по появлению в спектре характерных полос оксидной решетки: $1100\text{--}1070\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{SiO}_2) + \delta_{as}(\text{SiO}_2)$; 870 см^{-1} , $\nu_s(\text{SiO}_2)$ и 470 см^{-1} , $\delta_s(\text{SiO}_2)$ [12]. Следует отметить, что положение полосы $\nu_s(\text{SiO}_2)$ в спектре оксида на поверхности ПК сильно отличается от таковой для аморфного SiO_2 (например, силикагеля или аэросила), в спектрах которого данная полоса наблюдается при 815 см^{-1} . Такой сдвиг полосы указывает на то, что слой оксида на поверхности ПК достаточно тонкий (один или несколько молекулярных слоев), его структура деформирована за счет взаимодействия с подложкой. Интенсивность полос групп SiH в ходе окисления значительно уменьшается, в спектре появляются полосы при 2209 и 2260 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям SiH в поверхностных группировках O_2SiSiH и O_3SiH соответственно. Наличие в спектре окисленного ПК острого пика при 3745 см^{-1} и широкой полосы с центром около 3400 см^{-1} указывает на наличие силанольных групп (соответственно, изолированных и водородно-связанных) на его поверхности. Весовым методом нами было определено, что при нагревании до 250°C на воздухе в течение 30 мин в оксид превращается около 6 % содержащегося в образце кремния. Дальнейшее увеличение времени нагревания не

приводит ни к значительному возрастанию массы образца, ни к каким-либо изменениям в ИК-спектре. Вероятно, поверхностный оксидный слой защищает кремний от дальнейшего окисления. Предполагая плотность образовавшегося оксида равной 2.2 г/см^3 (значение для плавленого кварца) и используя полученную нами из модели цилиндрических пор оценку площади поверхности образца, можно оценить толщину образовавшегося слоя — она составляет 0.16 нм , что соответствует мономолекулярному слою оксида.

Образование на поверхности ПК при его нагревании на воздухе групп O_3SiH , не окисляющихся при данной температуре (250°C), указывает на то, что химическая связь Si–H более устойчива к окислению, чем связь Si–Si. Косвенно тот же вывод можно сделать и из значений энергий связей: $E_{\text{Si-Si}} = 210$, $E_{\text{Si-H}} = 320$, $E_{\text{Si-O}} = 540$, $E_{\text{O-H}} = 499\text{ кДж/моль}$ [7, 13]; то есть образование фрагмента Si–O–Si из связи Si–Si энергетически более выгодно, чем Si–OH из Si–H. Прочность связи Si–H возрастает при переходе от групп Si_3SiH к группам O_3SiH . Индикатором служит возрастание частоты валентных колебаний Si–H (с 2088 в Si_3SiH до 2260 см^{-1} в группах O_3SiH), а также превращение фрагментов Si_3SiH в силанольные группы в ходе окисления при 250°C .

Окисление ПК оказывает значительное влияние на его гидрофобно-гидрофильные свойства. Если свежеполученный ПК (Si–H) гидрофобен, краевой угол смачивания для воды составил 123° , то окисленный ПК (Si/SiO₂) — гидрофил: при нанесении на поверхность этого образца капли воды наблюдалось ее впитывание и растекание по поверхности, значение угла смачивания измерить не удалось. Гидрофильность образца Si/SiO₂ связана с наличием на его поверхности силанольных групп, которое было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Гидрофобно-гидрофильные свойства оказывают значительное влияние на химическое поведение ПК. Так, свежеполученный ПК устойчив к кратковременной (1–2 ч) обработке водой: большое значение угла смачивания не позволяет воде проникать в поры и реагировать с поверхностными группами ПК. Смесь воды с этанолом (3:2), в отличие от чистой воды, хорошо смачивает поверхность ПК: при попытке измерения краевого угла смачивания для образца Si–H наблюдалось впитывание и растекание капли. То есть содержащаяся в смеси вода может легко проникать внутрь пор и взаимодействовать с поверхностными группами, например, согласно ре-

акциям, представленным на схемах ниже:



ИК-спектры обработанных водноэтанольной смесью образцов приведены на рис. 2, отношение полос аналогично тому, что сделано для термического окисления, в реакции с водой связи Si-Si более активны, чем Si-H. Уже 30 мин обработки ПК водно-этанольной смесью приводит к появлению на его поверхности групп O_2SiSiH и O_3SiH , продуктов взаимодействия фрагментов Si-Si с водой по схеме (3). Сигналы, соответствующие появлению силанольных групп и SiO_2 , регистрируются в спектре только при увеличении времени обработки.

Молекулы трихлор- и триметоксивинилсиланов содержат одновременно двойную связь и "якорную" группу $-\text{SiX}_3$. Поэтому на поверхности

неокисленного ПК их закрепление может проходить по реакции гидросилилирования (схема (1)), а на окисленном ПК — по реакции силанизирования (схема (2)). Действительно, в ИК-спектрах образцов Si-Si(OMe)_3 (рис. 3) и Si-SiCl_3 (рис. 4) наблюдаются полосы валентных колебаний СН в интервале $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, показывающие наличие на поверхности алифатических углеводородных фрагментов. В спектре образца $\text{Si/SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_3$ (рис. 3) присутствуют сигналы как винильных ($3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, (CH); 1600 см^{-1} , (C=C); 1412 см^{-1} , (=CH₂) и 1280 см^{-1}), так и алифатических ($2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, (CH); 1465 см^{-1} , (CH)) групп, соответствующих остаточным метоксилам (группы X на схеме (2)).

В спектре Si-Si(OMe)_3 при 1100 см^{-1} наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний Si-O в группах $-\text{Si(OMe)}_3$. В то же время полосы силанольных групп и групп O_3SiH имеют весьма низкую интенсивность, что указывает на незначительность гидролиза $-\text{Si(OMe)}_3$ и окисления ПК. Вид ИК-спектра образца Si-Si(OMe)_3 практически не изменяется при хранении его на воздухе в течение 2 недель. Оба образца, полученные на основе триметоксивинилсилана, достаточно гидрофобны — угол смачивания воды составляет 115° для Si-Si(OMe)_3 и 106° для $\text{Si/SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_3$. Таким образом, закрепленные на поверхности метоксисилильные группы весьма гидролитически

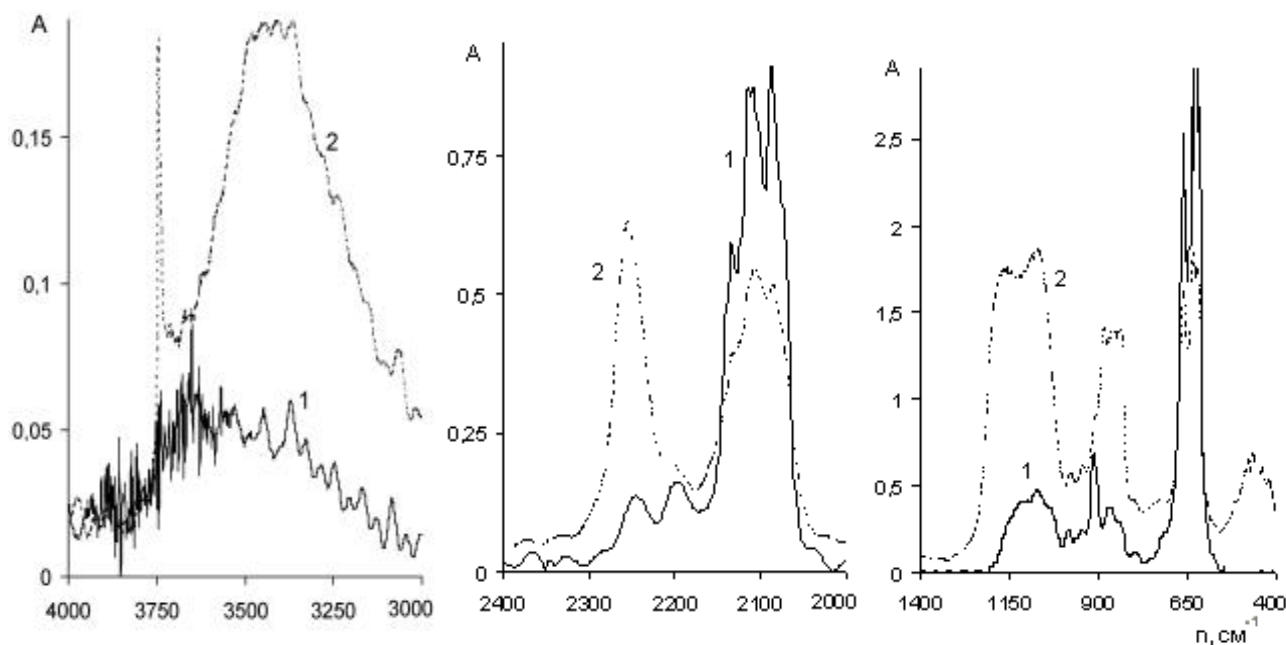


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов ПК, обработанного водно-этанольной смесью: обработка 40 мин (1); обработка 1 сут (2).

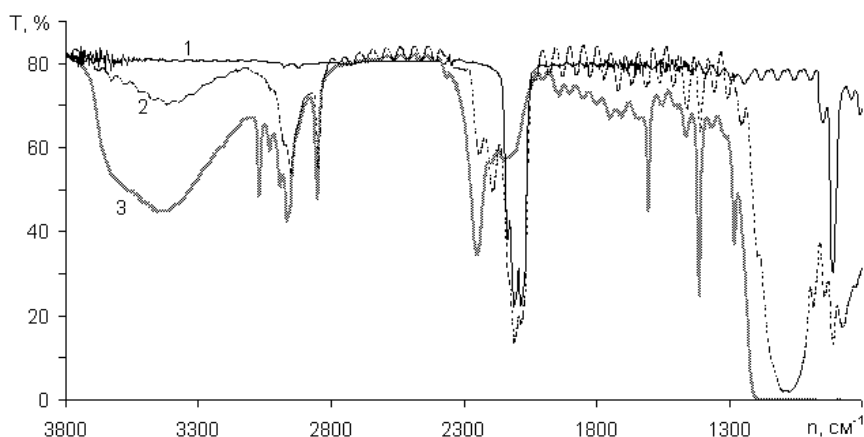


Рис. 3. ИК-спектры пропускания образцов ПК, модифицированных триметоксивинилсиланом: исходный ПК (образец Si-H) (1); Si-Si(OMe)₃ (2); Si/SiO₂-C₂H₃ (3).

устойчивы и не взаимодействуют с водой, например, по адсорбционному механизму. Таким образом, их наличие на поверхности не приводит к повышению гидрофильности материала. Модифицирование окисленного ПК триметоксивинилсиланом приводит, вероятно, к блокированию силанолов как за счет их замещения, так и за счет стерических факторов, что и приводит к гидрофобности поверхности.

Свойства Si-SiCl₃ значительно отличаются от таковых для Si-Si(OMe)₃. За счет взаимодействия с находящимися в воздухе водными парами группы -SiCl₃ мгновенно гидролизуют, получившиеся в ходе гидролиза группы -Si(OH)₃ являются хорошими адсорбционными центрами для воды. Поэтому в ИК-спектре свежеполученного Si-SiCl₃

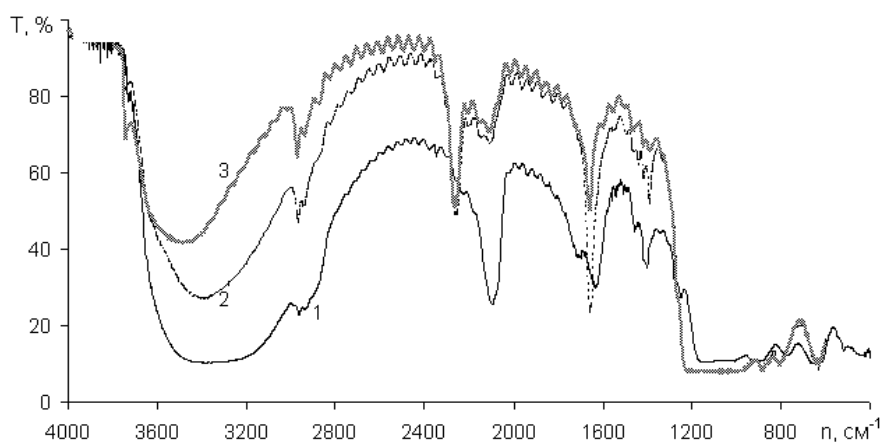


Рис. 4. ИК-спектры пропускания образцов ПК, модифицированных трихлорвинилсиланом: Si-SiCl₃ непосредственно после получения (1); Si-SiCl₃ через сутки хранения на воздухе (2); Si-SiCl₃ через сутки хранения на воздухе (3), нагрет до 110 °С для десорбции воды.

(рис. 4) наблюдаются интенсивные полосы от силанольных групп и воды. При этом окисление поверхности ПК незначительное: сигналы групп O₃SiH в спектре свежеполученного Si-SiCl₃ наблюдаются в виде малоинтенсивного плеча полосы групп Si₃SiH. Хранение Si-SiCl₃ в течение суток приводит к значительным изменениям в его спектре: интенсивность полос O₃SiH возрастает, а Si₃SiH — уменьшается. Это происходит за счет взаимодействия поверхности ПК с адсорбированной в его порах водой. Гидрофильность

Si-SiCl₃ подтверждается и экспериментом по смачиванию — наблюдается растекание и впитывание капли, что не позволяет получить значение краевого угла.

Таким образом, полученные нами данные указывают на то, что устойчивость ПК к окислению в первую очередь связана с его гидрофобно-гидрофильными свойствами. Гидрофильность образца приводит к попаданию в его поры воды и, как следствие, к окислению. Природа концевых групп на поверхности ПК (Si-H или Si-CH₂) на возможность окисления практически не влияет, поскольку наиболее подверженными окислению фрагментами поверхности являются связи Si-Si. Поэтому в основе неоднократно упоминавшегося в литературе метода повышения стабильности ПК его алки-

лированием (например [7, 8]) лежит именно увеличение его гидрофобных свойств.

Модифицирование по реакции силанизирования неокисленного, а значит и с большой вероятностью фотолюминесцентного, ПК возможно при условии предварительного закрепления на его поверхности групп -SiCl₃, которые легко превращаются в активные -Si(OH)₃ фрагменты. Ограничением такого подхода является нестабильность полученного материала по отношению к воде. Поэтому гидролиз групп -SiCl₃ должен проводиться контролируемым ко-

личеством воды, а силанизирование — без доступа водных паров из воздуха. Применение для силанизирования $\text{Si-Si}(\text{OMe})_3$ представляется сомнительным, поскольку гидролитическая устойчивость триметоксисилильных групп выше, чем фрагментов Si-Si и Si-H , образующих поверхность ПК.

Показанная нами гидролитическая неустойчивость ПК является одним из тех факторов, которые необходимо принимать во внимание при конструировании сенсоров и других устройств на основе этого материала. Поэтому, с нашей точки зрения, более перспективным для аналитического применения является ПК, поверхность которого покрыта плотным и гидролитически устойчивым слоем оксида. Применение такого материала для изготовления сенсоров описано, например, в работе [5].

Авторы благодарят И.В. Затовского и И.И. Томащук за предоставленные на время измерений микроскоп и цифровой фотоаппарат.

РЕЗЮМЕ. Досліджено стійкість поруватого кремнію до термічного та гідролітичного окиснення. Показано, що одним з найважливіших чинників, що лімітують цей процес, є гідрофобно-гідрофільні властивості матеріалу. Проведено закріплення трихлор- і триметокси-вінілсиланів на поверхні поруватого кремнію за реакціями гідросилілювання та силанізування. Знайдено, що закріплення на поверхні кремнію етилен-2-трихлорсилільних груп призводить до значного збільшення гідрофільності матеріалу, що у свою чергу викликає його швидку корозію за рахунок взаємодії з водяною парою, що міститься в оточуючому повітрі.

SUMMARY. Stability of porous silicon in thermal and hydrolytic oxidation was studied. It was shown that hydrophobic-hydrophilic properties of the material are one of the limiting factors in this process. Trichloro- and trimethoxy vinylsilanes were grafted on the surface of porous silicon via hydrosilylation and silanisation reactions. Grafting of ethylen-2-thichlorosilyl groups on the surface of porous silicon leads to significant increase of its hydrophilicity, which results in rapid corrosion of the material through the interaction with H_2O vapors from ambient air.

1. *Canham L.T.* Properties of porous silicon. -London: INSPEC, the IEE, 1997.
2. *Canham L.T.* // Appl. Phys. Lett. -1990. -57. -P. 1946.
3. *Letant S.E., Content S., Tan T.T. et al.* // Sens. Act. B. Chem. -2000. -69, № 1-2. -P. 193—198.
4. *Shen Z.X., Thomas J.J., Averbuj C. et al.* // Analyt. Chem. -2001. -73, № 3. -P. 612—619.
5. *Simonis A., Ruge C., Muller-Veggian M. et al.* // Sens. Act. B. Chem. -2003. -91, № 1-3. -P. 21—25.
6. *Lin V.S.Y., Motesharei K., Dancil K.P.S. et al.* // Science. -1997. -278. -P. 840—843.
7. *Stewart M.P., Buriak J.M.* // Comments on inorg. chem. -2002. -23, № 3. -P. 179—203.
8. *Gelloz B., Sano H., Boukherroub R. et al.* // Appl. Phys. Lett. -2003. -83, № 12. -P. 2342—2344.
9. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
10. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
11. *Theis W.* // Surface Science Reports. -1997. -29. -P. 91—192.
12. *Sheka E.F., Markichev I.V., Khavryuchenko V.D., Natkants I.* // J. Struct. Chem. -1993. -34, № 4. -P. 523—527.
13. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий хим. справочник. Изд. 2. -Л.: Химия, 1978.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
Лаборатория физики материалов,
Национальный институт прикладных наук, Лион, Франция

Поступила 19.05.2005

УДК 541.128.13

Л.П. Олексенко

КИНЕТИКА ОКИСНЕНИЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ НА МІДЬВМІСНОМУ ЦЕОЛІТІ Cu/ZSM-5

Досліджено кінетичні закономірності окиснення монооксиду вуглецю на цеоліті Cu/ZSM-5. Проаналізовані кінетичні схеми, що враховують взаємодію CO з активними центрами на поверхні Cu-вмісних каталізаторів і утворення проміжних сполук при адсорбції на частково відновлених активних центрах кисню (або CO)

© Л.П. Олексенко, 2006

та подальшу взаємодію їх з CO (або O₂) з газової фази. Показано, що одержані кінетичні залежності швидкості реакції від концентрації реагентів можна описати механізмом Ілі-Ріділа, у відповідності з яким взаємодія CO з адсорбованим киснем відбувається з газової фази або із слабо адсорбованого стану.

Металвмісні цеоліти, зокрема системи на основі ZSM-5, останнім часом інтенсивно вивчаються як каталізatori багатьох каталітичних процесів та окисно-відновних реакцій [1, 2], зокрема окиснення метану [2, 3], відновлення NO_x вуглеводнями [4, 5] тощо. Дещо в меншій мірі вивчено каталітичну активність та кінетичні закономірності окиснення CO на металвмісних ZSM-5 цеолітичних системах [6]. Дослідження активності Cu-цеолітів на основі ZSM-5 в окисненні CO [7] показало, що найбільшу активність серед вивчених мідьвмісних цеолітів має каталізатор 1.8 % Cu/ZSM-5 після попередньої обробки його у струмені водню при 350 °C. У даній роботі в безградієнтному реакторі проточного типу досліджена кінетика окиснення CO на цеоліті 1.8 % Cu/ZSM-5.

Мідьвмісний каталізатор 1.8 % Cu/ZSM-5 одержували на основі цеоліту ZSM-5 методом йонного обміну з розчину тетраамінокуприхлориду [Cu(NH₃)₄]Cl₂ при кімнатній температурі протягом 25 год. Цеоліт ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 42) попередньо таблетували (*p* = 15 МПа), подрібнювали і використовували у досліді фракцію з розміром 0.5–1 мм. Модифікований катіонами міді цеоліт, промитий дистильованою водою до відсутності позитивної реакції на хлорид-йони, сушили на повітрі при 20 °C впродовж 8 год, потім при 130 °C — 2 год. Каталізатор відновлювали в струмені водню при 350 °C протягом 3 год.

Вміст металу в отриманому цеоліті 1.8 % мас. Cu/ZSM-5 визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3. Атомізацію металу проводили у полум'ї пропан—бутан—повітря. Для пригнічення депресуючого впливу макрооснови у досліджувані розчини вводилися солі лантану (La(NO₃)₃) з концентрацією 1 мг/мл.

Для дослідження кінетики гетерогенних каталітичних процесів використовували безградієнтний реактор конструкції Корнічука [8]. Перемішування суміші здійснювалося за рахунок зворотньо-поступального руху поршневого турбулізатора. Рух поршню надавав механічний вібропристрій з використанням електродвигуна.

Аналіз компонентів газової суміші (CO, O₂, CO₂) проводили на хроматографі ЛХМ-8МД з детектором за теплопровідністю. Розділення суміші газів здійснювали при температурі 30 °C в колонці, що наповнена активованим вугіллям СКТ з нанесеним на нього сульфатом нікелю (довжи-

на колонки *l* = 3 м, струм детектора *I* = 100 мА). Наважка каталізатора складала 0.25 г.

Швидкість реакції (*W*, моль/с·г) розраховували за формулою:

$$W = (C \cdot U) / g,$$

де *C* — концентрація CO₂ на виході з реактора (моль/л); *U* — об'ємна швидкість потоку газової суміші (1.667·10⁻³ л/с); *g* — наважка каталізатора, г.

Для встановлення стабільного складу поверхні зразки прогрівали при 200 °C протягом 1 год у газовій суміші (1 % CO + 10 % O₂ + 89 % He). При сталій концентрації кисню (*C*_O = 8.93·10⁻³ моль/л) концентрацію CO змінювали від 0.89·10⁻⁴ до 8.93·10⁻⁴ моль/л; концентрацію O₂ змінювали в межах 2.23·10⁻³—1.116·10⁻³ моль/л при сталій концентрації монооксиду вуглецю (*C*_{CO} = 4.46·10⁻⁴ моль/л).

На рис. 1 наведено залежності швидкості реакції від концентрації CO при постійній концентрації кисню при температурах 125, 150, 175 і 200 °C на 1.8 % Cu/ZSM-5. Залежності швидкості реакції від концентрації монооксиду вуглецю є лінійними і співпадають в обох напрямках зміни концентрації CO при сталій температурі. Порядок реакції за CO дорівнює одиниці (*n*_{CO} = 1) при всіх температурах і зберігається у всьому дослідженому діапазоні концентрацій CO.

Залежності швидкості реакції від концент-

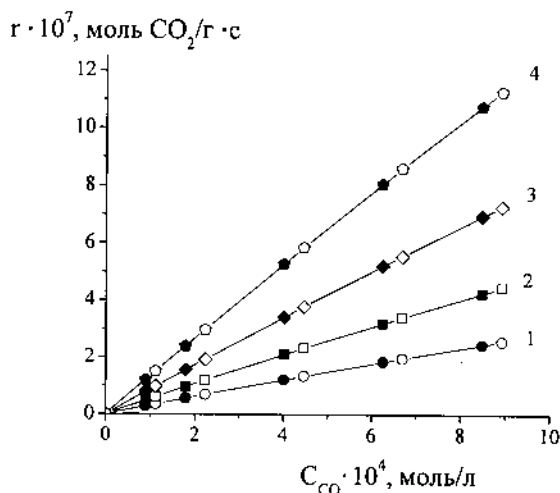


Рис. 1. Залежність швидкості реакції на 1.8 % Cu/ZSM-5 від концентрації CO (*C*_{O₂} = 8.93·10⁻³ моль/л): 1 — 125; 2 — 150; 3 — 175; 4 — 200 °C (світлі точки — підвищення концентрації CO, затемнені точки — зниження концентрації CO).

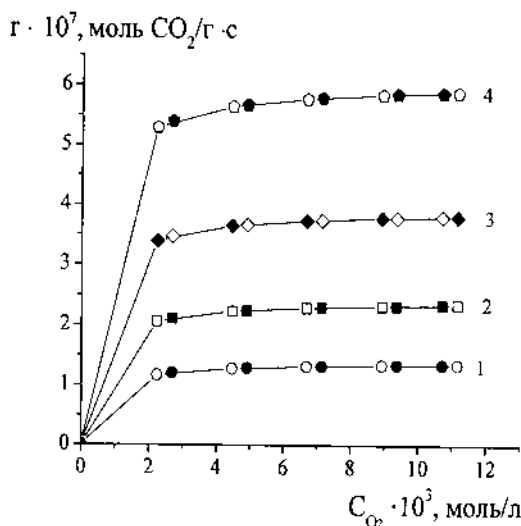
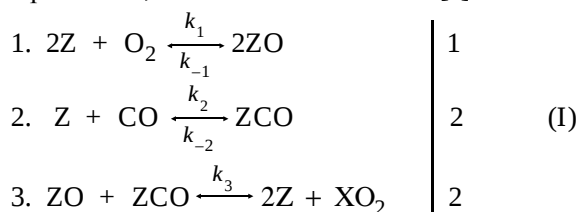


Рис. 2. Залежність швидкості реакції на 1.8 % Cu/ZSM-5 від концентрації O_2 ($C_{CO}=4.46 \cdot 10^{-4}$ моль/л): 1 — 125; 2 — 150; 3 — 175; 4 — 200 °C (світлі точки — підвищення концентрації O_2 , затемнені точки — зниження концентрації O_2).

рації O_2 на 1.8 % Cu/ZSM-5 при постійній концентрації CO мають вигляд кривих з насиченням (рис. 2). При збільшенні температури від 125 до 200 °C рівень насичення на залежностях зростає. Згідно з залежностями швидкості реакції окиснення CO від концентрації O_2 при всіх температурах порядок реакції за O_2 близький до одиниці в інтервалі концентрацій кисню від 0 до $2.23 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При вищих концентраціях кисню ($C_{O_2}/C_{CO} > 5$) порядок за киснем при всіх досліджених температурах дорівнює нулю і зберігається у всьому дослідженому діапазоні концентрацій CO.

Аналіз одержаних кінетичних даних для каталітичного окиснення CO на цеоліті 1.8 % Cu/ZSM-5 було проведено за адсорбційним механізмом Ленгмюра–Хіншельвуда та ударним механізмом Ілі–Ріділа.

Кінетичну схему реакції окиснення CO за механізмом, що враховує рівноважну адсорбцію обох реагентів, можна записати так [9]:



де Z — активна ділянка поверхні каталізатора. За умови, що стадія 3 кінетичної схеми є лі-

мітуючою, для швидкості реакції можна записати:

$$r = k_3 \theta_{ZCO} \theta_{ZO},$$

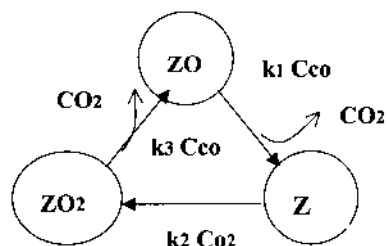
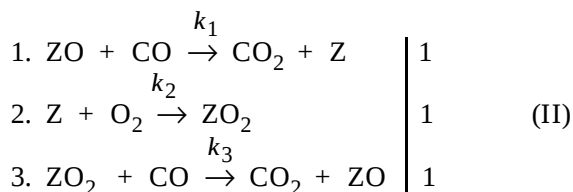
що дає:

$$r = \frac{k_3 K_2 C_{CO} \sqrt{K_1 C_{O_2}}}{(1 + \sqrt{K_1 C_{O_2}} + K_2 C_{CO})^2}. \quad (1)$$

Згідно з рівнянням (1) порядок за CO повинен змінюватися від (+1) до (–1) при збільшенні концентрації CO, а за киснем — від (+0.5) до (–0.5) при збільшенні концентрації кисню, що не відповідає одержаним експериментальним кінетичним залежностям.

Для деталізації механізму реакції окиснення монооксиду вуглецю на цеоліті 1.8 % Cu/ZSM-5 були розглянуті кінетичні схеми, що враховують взаємодію CO з активними центрами на поверхні каталізатора, яка приводить до часткового їх відновлення, утворення проміжних сполук при адсорбції на них кисню (або CO) та подальшу взаємодію їх з CO (або O_2) з газової фази.

За механізмом Ілі–Ріділа можна врахувати взаємодію CO з газової фази з молекулярною (ZO_2) формою хемосорбованого кисню на відновлених активних центрах каталізатора в кінетичній схемі (II), яку наведено також у вигляді графа:



Рівняння для швидкості реакції за даною кінетичною схемою можна записати за рівнянням Мезона [10]:

$$r = \frac{\sum k_i D_i}{\sum D_i},$$

де D_i — базові детермінанти; k_i — константи швидкості утворення продуктів.

Для графа, що відповідає кінетичній схемі (II), маємо:

$$r = \frac{k_1 C_{CO} D_1 + k_3 C_{CO} D_3}{D_1 + D_2 + D_3},$$

де $D_1=k_2C_{O_2} \cdot k_3C_{CO}$, $D_2=k_3C_{CO} \cdot k_1C_{O_2}$, $D_3=k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2}$.

З урахуванням детермінантів рівняння для швидкості реакції окиснення СО згідно з кінетичною схемою (II) можна записати так:

$$r = \frac{k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2} \cdot k_3C_{CO} + k_3C_{CO} \cdot k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2}}{k_2C_{CO_2} \cdot k_3C_{CO} + k_3C_{CO} \cdot k_1C_{CO} + k_1C_{CO} \cdot k_2C_{O_2}},$$

звідки

$$r = \frac{2k_2 \left[\frac{k_1k_3}{k_1+k_3} \right] \cdot C_{CO}C_{O_2}}{k_2C_{O_2} + \frac{k_1k_3}{k_1+k_3} \cdot C_{CO}}$$

або

$$r = \frac{2k_2k_{ef}C_{O_2} \cdot C_{CO}}{k_2C_{O_2} + k_{ef}C_{CO}}, \quad (2)$$

$$\text{де } k_{ef} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_1 + k_3}.$$

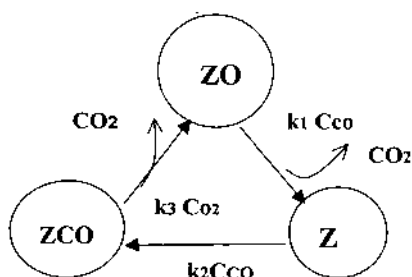
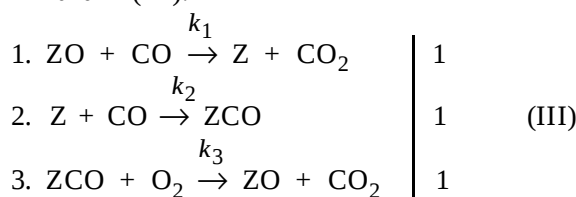
У лінеаризованій формі рівняння швидкості реакції (2) можна записати:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2k_2} + \frac{1}{2k_{ef}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{CO}} \quad (3)$$

або

$$\frac{C_{CO}}{r} = \frac{1}{2k_{ef}} + \frac{1}{2k_2} \cdot \frac{C_{CO}}{C_{O_2}}. \quad (4)$$

Утворення проміжних сполук у вигляді хемосорбованого монооксиду вуглецю на відновлених центрах каталізатора (ZCO) та подальшу взаємодію його з O_2 з газової фази можна врахувати в схемі (III):



Для графа, що відповідає кінетичній схемі (III), для швидкості маємо:

$$r = \frac{k_1C_{CO}D_1 + k_3C_{O_2}D_3}{D_1 + D_2 + D_3},$$

де $D_1=k_2C_{CO}k_3C_{O_2}$, $D_2=k_3C_{O_2} \cdot k_1C_{CO}$, $D_3=k_1C_{CO} \cdot k_2C_{CO}$.

Згідно з кінетичною схемою (III) рівняння для швидкості реакції запишеться так:

$$r = \frac{2k_3k_{ef}C_{O_2}C_{CO}}{k_{ef}C_{CO} + k_3C_{O_2}}, \quad (5)$$

$$\text{де } k_{ef} = \frac{k_1k_2}{k_1+k_2}.$$

У лінеаризованій формі рівняння для швидкості реакції можна записати:

$$\frac{C_{O_2}}{r} = \frac{1}{2k_3} + \frac{1}{2k_{ef}} \cdot \frac{C_{O_2}}{C_{CO}} \quad (6)$$

або

$$\frac{C_{CO}}{r} = \frac{1}{2k_{ef}} + \frac{1}{2k_3} \cdot \frac{C_{CO}}{C_{O_2}}. \quad (7)$$

Як видно з наведених кінетичних схем (II) і (III), координати лінеаризованих форм рівнянь для швидкості реакції окиснення СО практично співпадають. Різниця між рівняннями (3), (6) (та, відповідно, (4), (7)) полягає у різних за фізичним змістом константах швидкості окремих стадій реакції окиснення СО згідно з кінетичними схемами (II) і (III).

Критерієм адекватності певного кінетичного рівняння експериментальним даним при аналізі кінетичних схем можуть бути коефіцієнти кореляції (R_{xy}) лінеаризованих форм кінетичних рівнянь. Експериментальні кінетичні криві для 1.8 % Cu/ZSM-5 лінеаризуються в координатах $C_{O_2}/r = f(C_{O_2}/C_{CO})$ із значеннями коефіцієнтів лінійної кореляції ($R_{xy}=0.993-0.999$). Високі значення коефіцієнтів кореляції лінеаризованих форм рівнянь (3) і (6) кінетичних схем (II) і (III) можуть свідчити про адекватність рівнянь запропонованих схем експериментальним даним.

Виходячи з лінійних залежностей $C_{O_2}/r = f(C_{O_2}/C_{CO})$ та $C_{CO}/r = f(C_{CO}/C_{O_2})$ для 1.8 % Cu/ZSM-5 були розраховані константи швидкості k_{ef} та константи швидкості взаємодії кисню з каталізатором (k_2 або k_3 , відповідно для схем II і III) при різних температурах. Як видно з даних, наведених у таблиці, для каталізатора 1.8 % Cu/ZSM-5 значення констант k_2 (або k_3), що відповідають стадії взаємодії O_2 з каталізаторами, значно вищі порівняно з k_{ef} . При цьому із під-

Кінетичні параметри стадій кінетичних схем (II, III) реакції окиснення CO на 1.8 % Cu/ZSM-5

$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$k_{2,3} \cdot 10^4, \text{ л/г} \cdot \text{с}$	$E_{2,3}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{O}_2}^*$	$S_{\text{O}_2}^0$	$S_{\text{O}_2}^*$	$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{ef}} \cdot 10^4, \text{ л/г} \cdot \text{с}$	$E_{\text{ef}}, \text{ кДж/моль}$	ΔS_{CO}^*	S_{CO}^0	S_{CO}^*
			Дж/моль·К						Дж/моль·К		
125	1.57 ± 0.16	37 ± 3	-174	214	40	125	1.58 ± 0.15	30 ± 2	-191	206	15
150	3.06 ± 0.17		-174	215	41	150	2.71 ± 0.18		-191	208	17
175	5.54 ± 0.40		-174	217	43	175	4.40 ± 0.25		-191	210	19
200	9.42 ± 0.84		-174	219	45	200	6.77 ± 0.27		-191	211	20

вищенням температури значення констант k_2 (k_3) збільшуються швидше за k_{ef} . Це приводить до вищого значення енергії активації для взаємодії кисню з каталізаторами ($E_{2,3}$) порівняно з E_{ef} (таблиця).

Вивчення кінетичних залежностей для 1.8 % Cu/ZSM-5 проводилося в реакційних газових сумішах з надлишком кисню ($C_{\text{O}_2} \gg C_{\text{CO}}$). Враховуючи, що константи швидкості взаємодії кисню з каталізатором (k_2 або k_3) більші за значення констант k_{ef} в дослідженому інтервалі температур виконується умова $k_{2,3} \cdot C_{\text{O}_2} \gg k_{\text{ef}} C_{\text{CO}}$. При такій умові згідно з рівняннями (2) та (5) повинен спостерігатися нульовий порядок реакції за O_2 та перший порядок за CO . Саме такі порядки реакції за реагентами реалізуються при перебіганні реакції окиснення CO на системі 1.8 % Cu/ZSM-5 при $C_{\text{O}_2}/C_{\text{CO}} > 5$.

За константами швидкості $k_{2,3}$ і k_{ef} при різних температурах розраховані ентропії активації стадій взаємодії кисню і CO з каталізатором (таблиця). Абсолютні ентропії (S^*) активних комплексів з киснем і монооксидом вуглецю розраховували за формулою: $S^* = \Delta S^* + S^0$. Аналіз значень ΔS_{CO}^* для взаємодії CO з каталізатором показує, що зміна ентропії дещо менша за абсолютною величиною від величини ентропії газоподібного CO (таблиця). Як видно з даних, наведених в таблиці, ентропії активації $\Delta S_{\text{O}_2}^*$ стадії взаємодії кисню з каталізатором відповідають повній втраті всіх поступальних ступенів вільності газоподібного кисню.

Виходячи з наведених даних, можна зробити висновок, що реакція окиснення CO на каталізаторі 1.8 % Cu/ZSM-5 у вивчених умовах може перебігати за механізмом поперемінного відновлення-окиснення поверхні. При цьому на вільних активних центрах поверхні ZO, які можна ототожнити з координаційно-ненасиченими катіо-

нами Cu^{2+} в складі асоціатів з слабкою обмінною взаємодією [8], спочатку відбувається взаємодія з CO, що приводить до відновлення катіонів Cu^{2+} до Cu^+ . Подальша взаємодія активних центрів у відновленій формі (Z) з CO може приводити до утворення поверхневих сполук ZCO згідно із схемою (III). Подальша взаємодія адсорбованого монооксиду вуглецю на частково відновлених катіонах металів (ZCO) з киснем з газової фази приводить до окиснення катіонів Cu^+ та утворення CO_2 (за схемою (III)). Не виключена можливість взаємодії активних центрів у відновленій формі (Z) з молекулярним киснем, що може приводити до утворення проміжних хемосорбованих частинок ZO_2 згідно із схемою (II). Взаємодія ZO_2 з CO з газової фази приводить до утворення продукту реакції та регенерації активних центрів ZO.

Активация монооксиду вуглецю в схемах (II) і (III) може відбуватися шляхом утворення проміжних карбоксилатного $[\text{ZOCO}^*]$ та (або) карбонатного $[\text{ZO}_2\text{CO}^*]$ комплексів, локалізованих на поверхні каталізатора. Оскільки в ІЧ-спектрах адсорбованого CO на Cu/ZSM-5 не зафіксовані смуги поглинання карбонат-іонів, можна вважати, що активация CO відбувається через утворення переважно карбоксилатних комплексів.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що одержані кінетичні залежності швидкості реакції від концентрації реагентів на каталізаторі 1.8Е% Cu/ZSM-5 можна описати за допомогою механізму Ілі-Ріділа (кінетичні схеми (II), (III)), у відповідності з яким монооксид вуглецю реагує безпосередньо з газової фази або із слабо адсорбованого стану.

РЕЗЮМЕ. Проведен кинетический анализ механизмов реакции окисления CO на Cu/ZSM-5, которые учитывают образование промежуточных соединений на поверхности за счет адсорбции на частично восстанов-

ленних активних центрах кислорода (или CO) и дальнейшее взаимодействие их с CO (или O₂) из газовой фазы. Показано, что кинетические зависимости скорости реакции окисления CO от концентрации реагентов на цеолитном Cu/ZSM-5 катализаторе можно описать механизмом типа Или-Ридила, в соответствии с которым взаимодействие CO с адсорбированным кислородом осуществляется из газовой фазы или из слабо адсорбированного состояния.

SUMMARY. The catalytic analysis of CO oxidation mechanisms at Cu/ZSM-5 which account the formation of intermediate substances at the surface due to adsorption oxygen (or CO) at partially reduced active centers and their next interaction with CO (or O₂) was carried out. It was shown that kinetic dependences of reaction rate of CO oxidation from reagent concentration at Cu/ZSM-5 zeolite catalyst can be described by Ili-Ridil's type mechanism; according to this mechanism the CO interaction with adsorbed oxygen is carry out from gaseous phase or weak-adsorbed state.

1. *Tung C.-H., Wang H, Jing Y.-M.* // J. Amer. Chem. Soc. -1998. -**120**, № 21. -Р. 5179—5186.
2. *Некрасов Н.В., Слинкин А.А., Кучеров А.В. и др.* // Кинетика и катализ. -1997. -**38**, № 1. -С. 90—93.
3. *Горяченко С.С., Алимов М. А., Федоровская Э.А. и др.* // Там же. -1994. -**35**, № 4. -С. 588—590.
4. *Mosqueda-Jimenez B.I., Jentys A., Seshan K. et al.* // J. Catal. -2003. -**218**, № 2. -Р. 348—353.
5. *Cruz R.S., Mascarenhas A.J.S., Andrade H.M.C.* // Appl. Catal. B: Environmental. -1998. -**18**, № 3—4. -Р. 223—231.
6. *Bi Y., Lu G.* // Ibid. -2003. -**41**, № 3. -Р. 279—286.
7. *Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Яцимирский В.К., Зуб В.Я.* // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 5. -С. 301—306.
8. *Корнейчук Г.П., Остапюк В.А., Болдырева Н.А.* // Катализ и катализаторы. -Киев: Наук. думка, 1984. -Вып. 22. -С. 77—79.
9. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. -Новосибирск: Наука, 1983.
10. *Яцимирский К.Б.* Применение метода графов в химии. -Киев: Наук. думка, 1971.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 28.05.2005

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів

ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОМОТУВАННЯ ЛУЖНИМИ КАТІОНАМИ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ДЕГІДРУВАННЯ БУТЕНУ-1

Досліджено вплив лужних промоторів на каталітичні властивості каталізатора Fe–Te–Mo–O_x в реакції окиснювального дегідрування бутену-1 в бутадієн-1,3. Встановлено механізм промотуючої дії лужних металів на каталітичні властивості каталізатора. Показано, що на поверхні свіжоприготованого каталізатора багато слабозв'язаного кисню, який приймає участь в реакціях глибокого окиснення; у міру вилучення цього кисню з поверхні реакційною сумішшю селективність парціального окиснення значно підвищується.

У нашій попередній роботі [1] показано, що невеликі домішки лужних металів до Fe–Te–Mo–O каталізатора підвищують його вибірковість у реакції парціального окиснення. При цьому домішки літію підвищують не тільки вибірковість каталізатора, але і його активність.

Відомо, що реакція окиснювального дегідрування бутену-1, також, як і інші реакції парціального окиснення олефінів, відбувається за стадійним окиснювально-відновним механізмом [2]. Передбачається, що при цьому хемосорбція олефіну йде на багатовалентному катіоні (наприклад, Mo⁶⁺) з наступним його відновленням (до Mo⁵⁺), а хемосорбція кисню на основному каті-

оні, наприклад, у нашому випадку на відновленому катіоні заліза Fe²⁺, що реокиснюється до Fe³⁺ й далі бере участь у стадії реокиснення відновлених катіонів Mo⁵⁺ у Mo⁶⁺. Отже, хемосорбція олефіну відбувається на кислотному, а кисню — на основному центрі каталізатора. Відомо, що на поверхні каталізаторів окиснення є кислотні центри різної природи (бренстедівські, л'юїсівські) та різної сили. Показано [3], що на сильних кислотних центрах олефін може міцно (незворотно) хемосорбуватися з розривом хімічних зв'язків у молекулі й утворенням продуктів глибокого окиснення. У такий спосіб промотор, що вводиться (лужний метал), повинен у першу чер-

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецький, О.О. Мацьків, І.Д. Іваськів, 2006

гу блокувати сильні кислотні центри поверхні та може утворювати на ній основні центри. У першому випадку повинна підвищуватися селективність, а в другому — активність каталізатора, якщо процес лімітує стадія взаємодії кисню з активним центром.

Для встановлення механізму промотуючої дії лужних катіонів, що вводять у каталізатор, вивчено окремо їхнє відновлення бутеном і реокиснення киснем в імпульсній установці. Механізм промотуючої дії лужних катіонів до $\text{FeTe}_{0.55}\text{MoO}_x$ -каталізатора окиснювального дегідрування бутену-1 досліджували в проточній установці з імпульсною подачею відновлюючого (ВІ) або окиснюючого (ОІ) імпульсів об'ємом 0.71 см^3 . Імпульсний реактор був включений в газову схему хроматографа з повним хроматографічним аналізом продуктів на виході з реактора двома датчиками — катарометром (аналіз газів) та ПІД (аналіз інших продуктів).

В реактор завантажували 0.3 г каталізатора, нагрівали до 723 К з продуванням газом-носієм (He) на протязі 2 год. Потім охолоджували до 653 К і подавали імпульси (20 імпульсів) чистого бутену-1 (ВІ), а згодом, в цих же умовах — кисню (ОІ).

В кожному імпульсі розраховували об'єм та швидкість утворення продуктів реакції; об'єм та швидкість вилучення O_2 з поверхневого шару каталізатора (за продуктами окиснення); швидкість реокиснення поверхневого шару каталіза-

тора при подачі ОІ (за різницею поміж поданим O_2 , витраченим на продукти окиснення необоротно хемосорбованого бутену-1, та того, що вийшов із реактора).

Для досліджень брали оптимальні за виходом бутадієну-1,3 каталізатори, які були визначені при вивченні впливу концентрації промотора на каталітичні властивості отриманого каталізатора.

Динаміка відновлення і реокиснення вихідного каталізатора та найбільш ефективного за швидкістю утворення бутадієну-1,3 (промотованого Na) та найменш ефективного (промотованого Rb) наведені на рисунку, а результати, отримані в 1-му і в 20-му імпульсах відновлення та реокиснення всіх каталізаторів, — в табл. 1 і 2.

Бачимо (рисунок), що на всіх каталізаторах селективність за бутадієном-1,3 підвищується в міру відновлення контакту, однак на вихідному каталізаторі це підвищення незначне й починаючи з 6-го імпульсу селективність дещо знижується. Швидкість перетворення бутену-1 на вихідному каталізаторі спочатку росте до 4–5-го імпульсів, а далі помітно знижується. На промотованих каталізаторах підвищення швидкості немає — вона весь час від імпульсу до імпульсу знижується.

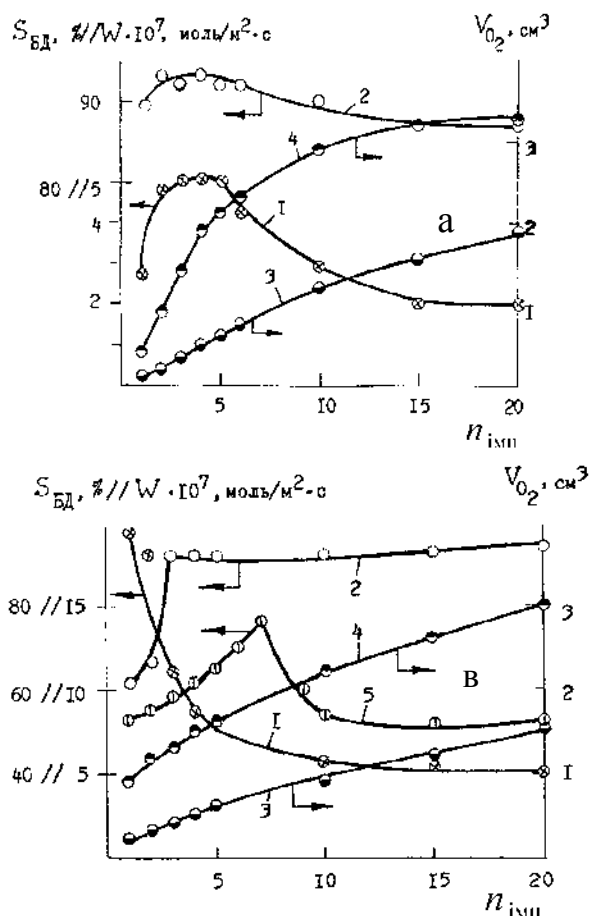
По кількості бутену-1 (V_{C_4}), що прореагував у 1-му імпульсі відновлення (ВІ), каталізатори розташовуються в ряд (табл. 1): $\text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{K}_0$, де K_0 — вихідний каталізатор; по кількості бутадієну-1,3 ($V_{\text{БД}}$), що утворився у цьому ж імпульсі (табл. 1): $\text{Rb} > \text{Na} > \text{K} \approx \text{Li} > \text{Cs} > \text{K}_0$; по

Т а б л и ц я 1

Результати імпульсного відновлення та реокиснення каталізатора Fe-Te-Mo-O , промотованого катіонами лужних металів (імпульсна установка, $g_{\text{кат}} = 0.3 \text{ г}$, $V_{\text{імп}} = 0.71 \text{ см}^3$, $V_{\text{п}} = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$, $T = 653 \text{ К}$)

Каталізатор	1-й імпульс					20-й імпульс				Разом за 20 імпульсів		
	ВІ				ОІ	ВІ		ОІ		ВІ		ОІ
	V_{C_4}	$V_{\text{БД}}$	V_{O_2}	V'_{O_2}	V'_{O_2}	V_{C_4}	$V_{\text{БД}}$	V_{O_2}	V_{O_2}	V_{C_4}	V_{O_2}	V_{O_2}
$\text{Fe-Te-Mo}, \text{K}_0$	5.7	5.1	6.2	3.6	40	4.5	4	5	0	136	190	327
0.1 Li	38.7	19.0	118	108	63	15.8	8.4	27	0	425	743	578
0.1 Na	44.2	22.6	134	122	57	22.3	20.3	25	5	518	627	397
0.05 K	59.0	19.8	226	216	46	18.6	17.8	16	2	423	546	223
0.05 Rb	37.0	22.9	88.0	76	19	9.8	9.7	8	5	291	303	146
0.1 Cs	54.0	14.2	220	213	10	4.8	4.5	4	0	206	368	84

П р и м і т к а. V_{C_4} , $V_{\text{БД}}$, V_{O_2} , V'_{O_2} , V_{O_2} — відповідно об'єм ($V_i \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3$) бутену-1, що прореагував, бутадієну-1,3, що утворився, загальний об'єм вилученого з каталізатора кисню, об'єму слабозв'язаного кисню (утворення $\text{CO} + \text{CO}_2$) і кисню, що витратився на реокиснення каталізатора; ВІ — імпульс відновлення, ОІ — імпульс реокиснення, $V_{\text{імп}}$ — об'єм імпульсу, $V_{\text{п}}$ — швидкість потоку.



Відновлення бутеном-1 і реокиснення киснем вихідного каталізатора Fe-Te-Mo-O в імпульсній установці (а); каталізатора Fe-Te-Mo-O, промотованого натрієм ($\text{Na/Mo}=0.1$) (б) та рубідієм ($\text{Rb/Mo}=0.05$) (в). 1 — швидкість перетворення бутену-1; 2 — селективність за бутадієном-1,3; 3, 4 — відповідно об'єм вилученого (відновлення) і поглиненого (реокиснення) кисню; 5 — швидкість перетворення бутену-1 при повторному (після реокиснення) відновленні. $V_{imp} = 0.71 \text{ см}^3$; $V_p = 0.56 \text{ см}^3/\text{с}$; 673 K; 0.3 г каталізатора; n_{imp} — номер імпульса.

кількості вилученого кисню в цьому імпульсі: $\text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Rb} > \text{K}_0$.

Отже, найбільша кількість рухливого кисню на поверхні повністю окисненого каталізатора є в контакті, промотованого калієм. Цей же каталізатор має й найбільшу кількість слабозв'язаного кисню (на окисненій поверхні), тобто такого, з якого утворюються продукти глибокого окиснення (CO , CO_2). По вмісту такого кисню каталізатори розташовуються в ряд (табл. 1), аналогічний до попереднього. По кількості кисню решітки, вилученого з каталізатора в 1-му імпульсі (кисень, що пішов на утворення бутадієну-1,3), видно, що найбільше він рухливий у Rb- і Na-вмісних каталізаторів. Крім того, у всіх промотованих контактів він більш рухливий, ніж у вихідному контакті, наприклад, на каталізаторі, промотованому рубідієм, бутадієну-1,3 утворилося в 1-му імпульсі в 4 рази більше, ніж на вихідному. По кількості поглинутого кисню в 1-му імпульсі реокиснення каталізатора отриманий ряд (табл. 1): $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{K}_0 > \text{Rb} > \text{Cs}$.

Отже, стадію реокиснення, що видно і по

швидкості реокиснення (табл. 2, $W_{O_2}^{oc}$), прискорюють тільки катіони Li, Na, K. Об'єм поглиненого кисню (табл. 1) і швидкість реокиснення знижуються від Li до Cs, тобто зі зменшенням електронегативності катіона промотора. Строгої кореляції між активністю промотованих каталізаторів і фізико-хімічними властивостями катіона промотора не спостерігається. Якщо вважати, що каталізатор, промотований рубідієм, випадає із закономірності, то можна передбачити, що активність (кількість бутену, що прореагував або ж швидкість його перетворення) знижується від Cs до Li, тобто зі зменшенням основності або ж радіуса катіона промотора. При цьому активність промотованих каталізаторів за швидкістю перетворення бутену-1 (табл. 2) приблизно на порядок вища, ніж вихідного. По швидкості утворення бутадієну-1,3 промотовані контакти теж в 3—6 разів активніші від вихідного.

Однією із характерних відмінностей промотованих каталізаторів є те, що на поверхні свіжо-приготованих і не оброблених реакційною сумішшю контактів утримується велика кількість слабо-

Т а б л и ц я 2

Швидкість деяких процесів при імпульсному відновленні та реокисненні каталізаторів Fe–Te–Mo–O, промотованих лужними металами (імпульсна установка, $g_{\text{кат}} = 0.3$ г, $V_{\text{імп}} = 0.71$ см³, $V_{\text{п}} = 0.56$ см³/с, $T = 653$ К)

Промотор і його вміст у каталізаторі, М/Мо	1-й імпульс				20-й імпульс			$V_{\text{O}_2} \cdot 10^2, \text{ см}^3$
	$\text{BI} \cdot 10^7$			$\text{OI} \cdot 10^7$	$\text{BI} \cdot 10^7$			
	$W_{\text{C}_4}^{\text{BC}}$	$W_{\text{БД}}$	$W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$	$W_{\text{O}_2}^{\text{OC}}$	$W_{\text{C}_4}^{\text{BC}}$	$W_{\text{БД}}$	$W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$	
Fe–Te–Mo, K_0	2.66	2.37	3.8	18.6	2.1	1.86	2.3	22.8
0.1 Li	26.9	13.3	86.0	46.0	11.0	8.4	19.6	186
0.1 Na	30.9	15.4	93.6	39.5	15.6	13.8	17.1	112
0.05 K	41.7	13.6	154	31	13.0	12.2	10.9	261
0.05 Rb	19.6	12.1	46.6	10	5.2	4.9	4.2	107
0.1 Cs	31.4	8.2	128	5.8	2.8	2.6	2.3	246

П р и м і т к а. $W_{\text{C}_4}^{\text{BC}}$, $W_{\text{БД}}$, $W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$, $W_{\text{C}_4}^{\text{OC}}$, V_{O_2} — відповідно швидкості (моль/м²·с) перетворення бутену у відновному імпульсі, утворення бутадієну-1,3, видалення кисню каталізатора відновленою сумішшю, поглинання кисню каталізатором при його реокисненні та об'єм кисню (слабозв'язаного), що витратився на утворення СО та СО₂ у перших 3-х імпульсах відновлюваної суміші.

зв'язаного кисню. Так, на вихідному каталізаторі об'єм кисню решітки, що вступив у реакцію (йде на утворення бутадієну-1,3) відноситься до об'єму слабозв'язаного кисню (утворення СО, СО₂) як 1/1, а на промотованих, відповідно, як 7/10. Тому вихідний каталізатор й у першому імпульсі відновлення має порівняно високу селективність за бутадієном-1,3, що не властиво промотованим контактам, на яких більше половини бутену-1 в першому імпульсі перетворюється в продукти глибокого окиснення. Однак цей слабозв'язаний кисень майже повністю поглинається першим імпульсом відновлення. У наступних імпульсах селективність за бутадієном-1,3 на промотованих каталізаторах швидко росте і досягає величини, що переважає селективність вихідного контакту. Отже, можна припустити, що введені промотори створюють центри додаткової адсорбції кисню на поверхні каталізатора, що бере участь у реокисненні відновлених активних центрів і утворенні продуктів глибокого окиснення, але, очевидно, перша із цих реакцій має привілею над другою, тому що селективність активованого каталізатора в стаціонарних умовах є вищою, ніж вихідного. Можливо, що після обробки каталізатора реакційною сумішшю центри хемосорбції кисню здобувають іншу природу, на якій кисень хемосорбується у більш міцній формі. Розглянемо результати 20-го імпульсу.

За кількістю бутену-1, що прореагував у цьому імпульсі відновлення, каталізатори розташо-

вуються в ряд: Na>K>Li>Rb>Cs>K₀, який відрізняється від отриманого в першому імпульсі. Після відновлення каталізаторів двадцятьма імпульсами значно знизилася активність цезійвмісного контакту — приблизно на порядок. Для інших каталізаторів це зниження не настільки високе, але все-таки активність їх в 2–3 рази нижча від первісної. Найменше зниження спостерігається на непромотованому контакті (в 1.3 рази). Знизилася при цьому також і швидкість утворення бутадієну-1,3 (табл. 2), правда в меншій мірі, ніж загальна швидкість перетворення бутену. За швидкістю утворення бутадієну-1,3 отриманий ряд, аналогічний до попереднього, котрий не співпадає з рядом за швидкістю витрати кисню каталізатора: Li>Na>K>Rb>Cs>K₀. У цьому ряді знижується електронегативність і зростає основність та розмір катіона.

По загальній кількості перетвореного бутену-1 за 20 імпульсів відновлення вивчені каталізатори розташовуються в ряд: Na>Li>K>Rb>Cs>K₀, а за кількістю вилученого кисню за ці імпульси — в ряд Li>Na>K>Cs>Rb>K₀.

Отже, найбільша кількість кисню видаляється з каталізаторів, промотованих катіонами, що мають високу електронегативність, і вона знижується з ростом основності промотора, тобто від Li до Cs. Причому між цими крайніми каталізаторами спостерігається різниця в два рази. Бачимо (табл. 1), що промотовані контакти в плинні поданих 20 імпульсів кисню повністю не реокисню-

ються, причому найбільш активні контакти (Li, Na) реокиснюються швидше, ніж менш активні (Cs). Останній каталізатор за 20 імпульсів реокиснення поглинув менше третини вилученого кисню.

Каталізатори, промотовані натрієм і рубідієм, піддавалися повторному відновленню бутеном-1 після їх реокиснення киснем. Встановлено, що на каталізаторі, промотованому натрієм в першому імпульсі повторного відновлення, загальна швидкість перетворення бутену-1 (рисунк, б) була значно нижчою, ніж в першому імпульсі першої серії. У такий спосіб, незважаючи на те, що поверхню контакту поглинено 3.94 см^3 кисню, він не відновив своєї первісної активності. Вона була у другій серії дослідів у 1.96 (30.9/15.8) рази нижчою, ніж у першій. У міру подачі імпульсів бутену активність знижувалася і після 20 імпульсів зменшилася у два рази, а в порівнянні з первісною (свіжий каталізатор) в 4.48 (30.9/6.9) разів. По бутадієну-1,3 різниця у швидкостях перших імпульсів була незначною.

У перших двох імпульсах першої серії дослідів утворювалося багато продуктів глибокого окиснення за рахунок слабозв'язаного на поверхні кисню, а в другій серії такого кисню було дуже мало. Отже, після обробки каталізатора реакційною сумішшю центри слабкої адсорбції кисню, що були, змінюють свою природу. У всякому разі після подачі 20 імпульсів кисню на відновлену поверхню кількість CO і CO_2 , що утворилися, була такою ж, як і на поверхні відновленої двадцятьма імпульсами бутену-1. Можливо, що поданий кисень у першу чергу заповнює ті, що є, кисневі вакансії у решітці каталізатора. Отже, основна відмінність першої серії дослідів по відновленню каталізатора від другої є такою, що в першому випадку на поверхні контакту є багато слабозв'язаного кисню, що перетворює бутен у продукти глибокого окиснення.

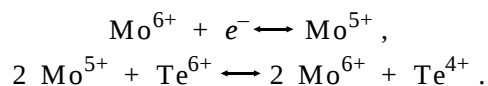
На каталізаторі, промотованому рубідієм (рисунк, в), швидкість витрати бутену-1 в першому імпульсі повторного відновлення була вищою, ніж в 20-му першої серії, але нижчою, ніж в першому імпульсі першої серії. У другій серії дослідів загальна швидкість перетворення бутену-1 (рисунк, в) спочатку зростала до 7-го імпульсу (максимум $13.9 \cdot 10^{-7}$ моль/м²·с), а потім зменшувалася до 10-го імпульсу (до $8 \cdot 10^{-7}$ моль/м²·с) і далі залишалася практично сталою. Імовірно підвищення швидкості можна пояснити утворенням на поверхні продуктів ущільнення, які можуть утворювати активні центри дегідрування [4].

Бачимо (табл. 2), що на вихідному каталіза-

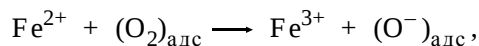
торі швидкість реакції реокиснення поверхні каталізатора, відновленого 20-ма імпульсами бутену-1, в першому імпульсі реокиснення є вищою від швидкості стадії видалення кисню в першому імпульсі відновлення, а на промотованих контактах, навпаки, швидкість стадії видалення кисню є вищою від швидкості його поглинання ($W_{\text{O}_2}^{\text{OC}} < W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$). Отже, промотори підвищують рухливість решіткового кисню, що також видно і з порівняння швидкостей видалення кисню з решітки контакту ($W_{\text{O}_2}^{\text{BC}}$) на вихідному і промотованому каталізаторах. Так, наприклад, на каталізаторі, промотованому калієм, ця швидкість (табл. 2) в першому імпульсі в 40 (154/3.8) разів вища, ніж на вихідному, щоправда, у 20-му імпульсі різниця не є такою значною (~ в 5 разів).

Швидкість стадії реокиснення в першому імпульсі підвищують тільки Li, Na і K, а Rb і Cs, навпаки, трохи знижують швидкість цієї стадії у порівнянні з непромотованим каталізатором.

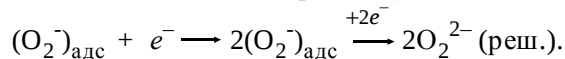
Механізм окиснювального дегідрування та окиснення олефінів розглядався в багатьох роботах. В роботі [5] передбачається, що основну роль в хемосорбції олефіну на Bi-Mo-O_x-каталізаторах виконує йон вісмута, а автори [2, 6] вважають, що він хемосорбується на катіонах вищої валентності, наприклад, на Mo^{6+} . У роботі одного з авторів статті [3] при вивченні ролі окремих компонентів каталізатора Fe-Te-Mo-O_x встановлено, що найлегше відновлюється оксид телуру (Te^{6+}), а найшвидше реокислюється Fe^{3+} . Передбачається, що олефін хемосорбується на катіоні Mo^{6+} , Te^{6+} сприяє стадії реокиснення відновленого олефіном Mo^{6+} до Mo^{5+} :



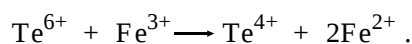
Оксид заліза Fe^{2+} приймає участь у реакції активації кисню:



активація кисню може продовжуватися і далі:



Відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} може відбуватися з участю олефіна або Te^{6+} :



Введений у каталізатор лужно-земельний промотор Ba^{2+} має більшу, у порівнянні з Fe^{3+} , основність, і тому буде легше віддавати електрони O_2 , адсорбованому на основному активному

центрі каталізатора, і, таким чином, буде прискорювати стадію реокиснення відновленого активного центру. Відомо [3], що лімітуючою стадією процесу окиснення ізобутилену на каталізаторі Fe-Te-Mo-O_x є стадія реокиснення активних центрів — швидкість реакції не залежить від концентрації кисню при $P_{\text{O}_2} > P_{\text{min}}$, тому створення додаткових умов активації кисню пришвидшує реакцію окиснення.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние щелочных промоторов на каталитические свойства катализатора Fe-Te-Mo-O_x в реакции окислительного дегидрирования бутена-1 в бутадиен-1,3. Установлен механизм промотирующего действия щелочных металлов на каталитические свойства катализатора. Показано, что на поверхности свежеприготовленного катализатора много слабосвязанного кислорода, принимающего участие в реакциях глубокого окисления; по мере извлечения кислорода с поверхности реакционной смесью селективность парциального окисления значительно повышается.

SUMMARY. Effect of alkaline promoters on catalytic properties of Fe-Te-Mo-O_x catalyst in the reaction of

oxidative dehydration of butane-1 to butadiene-1,3 has been investigated. Mechanism of promoting effect of alkaline metals on catalytic properties of the catalyst has been determined. It has been shown that on the surface of the newly prepared catalyst exists a large amount of weakly bound oxygen, which takes part in the deep oxidation reactions; along with extraction of that oxygen from the surface by reaction mixture selectivity of partial oxidation significantly increases.

1. Двонцова Е., Жизневский В.М. // Тез. докл. 1-й Междунар. науч. конф. чехословацких аспирантов и студентов в СССР с участием молодых ученых соц. стран. -М.: Изд-во МГУ, 1988. -С. 116, 117.
2. Batist P., Kapteijns C., Lippens B., Schuit G. // J. Catal. -1967. -7, № 1. -Р. 33—49.
3. Жизневский В.М. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1982.
4. Гасанова Н.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Баку: АЗИНЕФТЕХИМ, 1980.
5. Berington I.D., Grasselli R.K. // J. Catal. -1979. -59, № 1. -Р. 79—99.
6. Марголис Л.Я., Фирсова А.А. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 16. -М.: Наука, 1975. -С. 98—129.

Національний університет "Львівська політехніка"

Надійшла 26.07.2005

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, А.В. Пальчик, Л.М. Рождественская, Ф. Лапик, В.Н. Беляков

КИНЕТИКА ОБМЕНА ИОНОВ Cu^{2+} И H^+ НА ГИДРОФОСФАТЕ ЦИРКОНИЯ

Кинетическим и электромиграционным методами исследована подвижность ионов Cu^{2+} и H^+ в фазе неорганического ионита на основе гидрофосфата циркония. Установлено, что подвижность ионов Cu^{2+} в гидрофосфате циркония возрастает по мере увеличения степени диссоциации функциональных групп ионита. Рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии, которые составляют для Cu^{2+} $4.77 \cdot 10^{-13}$ — $8.13 \cdot 10^{-13}$ м²/с, а для H^+ — $6.60 \cdot 10^{-12}$ — $1.65 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Неорганические иониты на основе гидроксофосфата циркония (ГФЦ), а также его производных характеризуются высокой обменной емкостью и значительной селективностью по отношению к катионам двухвалентной меди, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для электродеионизационного извлечения этого металла [1, 2]. Одним из важнейших параметров, определяющих эффективность процесса электродеионизации, является подвижность поглощенных ионов в фазе ионита [3]. Кроме того, в случае гидролизующих ионов определяющую роль играет также и подвижность ионов H^+ . Протоны, мигрирующие в слое ионита под действием электрического поля, нейтрализуют ионы OH^- , генерирующиеся на поверхности катионообменной мембраны, предотвращая образование нерастворимых гидроксосоединений. Таким образом, целью данной работы является оценка подвижности ионов Cu^{2+} и H^+ в ГФЦ.

Изучен ионит, полученный фосфатированием гидратированного диоксида циркония аналогично [4]. Образец ГФЦ характеризовался следующими параметрами: насыпная плотность — 1162 кг/м³, мольное соотношение $\text{Zr}:\text{P} = 0.92:1$, полная обменная емкость 4200 моль/м³, удельная поверхность — 10^5 м²/кг.

Кинетику обмена $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ исследовали методом "тонкого слоя" [5]. Через слой ионита в циклическом режиме пропускали 0.1 М раствор CuSO_4 , предварительно подкисленный H_2SO_4 до pH 2.5 (для обеспечения диссоциации функциональных групп $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ только по механизму $-\text{OPO}_3\text{H}_2 \leftrightarrow -\text{OPO}_3\text{H}^- + \text{H}^+$). Масса ионита составляла 0.1 г, а объем раствора — 1 дм³. Через определенные промежутки времени контакт ионита

с раствором прерывали, ионит обрабатывали 2 М H_2SO_4 и анализировали элюат атомно-абсорбционным методом при помощи спектрофотометра Pye Unicam SP 9.

Электромиграцию изучали при помощи установки, описание которой приведено в работе [6]. Электродиализная ячейка соответствовала схеме: катодное отделение — анионообменная мембрана (АМІ-7001) — концентрационное отделение — катионообменная мембрана (СМІ-7000) — отделение, заполненное ионитом — анионообменная мембрана — анодное отделение. Эффективная площадь мембран и электродов (платинированный титан) составляла 10 см² (1 см×10 см), толщина слоя ионита — 1.5 см. Дистиллированную воду из резервуара на входе в проточном режиме пропускали через слой ионита со скоростью $1.67 \cdot 10^{-4}$ м/с. В анодной камере циркулировал 1 М Na_2SO_4 , а в катодной и концентрационной — 1 М H_2SO_4 . Объем каждого из циркулирующих растворов составлял 0.4 дм³.

Ионит предварительно переводили в частично замещенную форму, обрабатывая 0.01 М раствором CuSO_4 в течение 24 ч. Объемное соотношение ионит : раствор составляло 1:15. Как было установлено, обменная емкость ионита, насыщенного таким образом, достигала 0.117 моль/кг.

Эксперимент проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 250 А/м². Через фиксированные промежутки времени отбирали пробы из концентрационного и анодного отделений, а также на выходе из ячейки и определяли концентрацию Cu^{2+} атомно-абсорбционным методом.

На рис. 1, а приведена зависимость емкости ГФЦ по ионам Cu^{2+} ($\bar{A}_{\text{Cu}}$) от времени обмена (τ). Величина $\bar{A}_{\text{Cu}}$ закономерно увеличивалась во

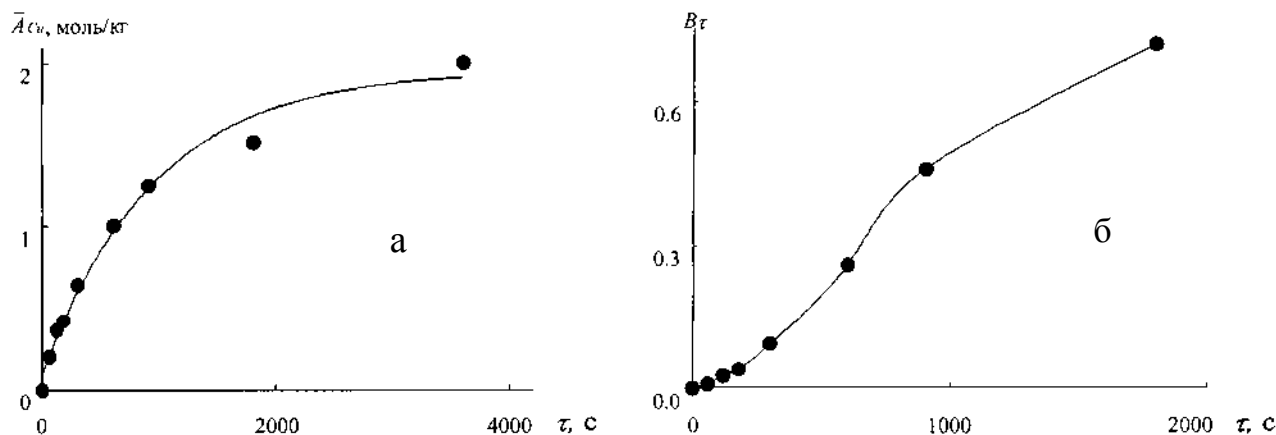


Рис. 1. Зависимость обменной емкости ГФЦ по катионам Cu^{2+} (а) и $B\tau$ (б) от времени обмена.

времени, асимптотически приближаясь к некоторому постоянному значению ($\bar{A}_{\text{Cu}}$), составляющему 2.11 моль/кг (экспериментально было найдено, что данная емкость достигается в течение 48 ч и впоследствии не изменяется). Как было предварительно установлено, при концентрации CuSO_4 0.1 М скорость обмена не зависит от скорости потока раствора, что свидетельствует о внутридиффузионном характере обмена [5]. В этом случае, при условии $\bar{A}_{\text{Cu}} / \bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty} < 0.9$, скорость ионного обмена может быть описана уравнениями [8]:

$$B\tau = 2\pi - \frac{1}{3} \frac{\pi^2 \bar{A}_{\text{Cu}}}{\bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty}} - 2\pi \left(1 - \frac{\pi \bar{A}_{\text{Cu}}}{\bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty}} \right)^{0.5}; \quad (1)$$

$$B = \frac{4\pi^2 D_{\text{Cu}}}{\bar{d}^2}, \quad (2)$$

где B — кинетический параметр; D_{Cu} — коэффициент диффузии Cu^{2+} в фазе ионита; $\bar{d}$ — диаметр гранул.

Для изотопного обмена зависимость $B\tau$ — τ представляет собой прямую, если лимитирующей стадией является внутридиффузионная кинетика [8]. При обмене $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ линейность зависимости $B\tau$ — τ не соблюдается (рис. 1, б) — данная зависимость может быть аппроксимирована функцией:

$$B\tau = \frac{a_1}{1 + \exp\left(-\frac{\tau - a_2}{a_3}\right)}, \quad (3)$$

где a_1 — a_3 — эмпирические параметры ($a_1=0.57$, $a_2=606$, $a_3=169$ с). Величина B была найдена дифференцированием функции (3), а $\bar{D}_{\text{Cu}}$ — из уравнения (2).

Нелинейность функции $B\tau$ — τ обусловлена

дополнительным влиянием градиента электрического потенциала, возникающем в гранулах ионита при обмене разнозарядных ионов [5]. При этом величина $\bar{D}_{\text{Cu}}$ связана с коэффициентами самодиффузии Cu^{2+} ($\bar{D}'_{\text{Cu}}$) и H^+ ($\bar{D}'_{\text{H}}$) соотношением:

$$\bar{D}_{\text{Cu}} = \frac{\bar{D}'_{\text{Cu}} \bar{D}'_{\text{H}} (z_{\text{Cu}}^2 \bar{A}_{\text{Cu}} + z_{\text{H}}^2 \bar{A}_{\text{H}})}{\bar{D}'_{\text{Cu}} z_{\text{Cu}}^2 \bar{A}_{\text{Cu}} + \bar{D}'_{\text{H}} z_{\text{H}}^2 \bar{A}_{\text{H}}}, \quad (4)$$

где z — заряд ионов.

Поскольку в нашем случае величина pH раствора не изменялась (вследствие большого соотношения масс раствора и ионита), можно полагать, что при достижении $\bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty}$ все ионы H^+ функциональных групп, диссоциированных при pH 2.5, замещены на Cu^{2+} ($\bar{A}_{\text{H}} \rightarrow 0$, $\bar{A}_{\text{Cu}} / \bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty} \rightarrow 1$). При этом, как следует из уравнения (3), $\bar{D}_{\text{Cu}}$ соответствует $\bar{D}'_{\text{H}}$. Аналогично, $\bar{D}_{\text{Cu}} = \bar{D}'_{\text{Cu}}$ при $\bar{A}_{\text{Cu}} \rightarrow 0$ ($\bar{A}_{\text{Cu}} / \bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty} \rightarrow 0$). Таким образом, коэффициенты самодиффузии Cu^{2+} и H^+ были найдены экстраполяцией зависимости $\bar{D}_{\text{Cu}}$ — $\bar{A}_{\text{Cu}} / \bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty}$ на 0 и 1 соответственно (рис. 2). Экстраполирован отрезок кривой, соответствующий возрастанию $\bar{D}_{\text{Cu}}$. При этом $\bar{D}'_{\text{Cu}} = 9.08 \cdot 10^{-14}$ и $\bar{D}'_{\text{H}} = 2.4 \cdot 10^{-12}$ м²/с.

Уменьшение $\bar{D}_{\text{Cu}}$ при $\bar{A}_{\text{Cu}} / \bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty} > 0.48$ обусловлено, очевидно, дополнительным взаимодействием Cu^{2+} с функциональными группами ионита. Подтверждением этому служит сверхэквивалентное поглощение Cu^{2+} : полная эквивалентная обменная емкость по этим катионам при pH 2.5 составляет 4.22 г-экв/кг, а по Na^+ — 1.33 г-экв/кг при этом же pH (по данным потенциометрического титрования).

Эффективный коэффициент диффузии, соответствующий обмену $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ ($\bar{D}_{\text{Cu}}^{\circ}$), найден из уравнения:

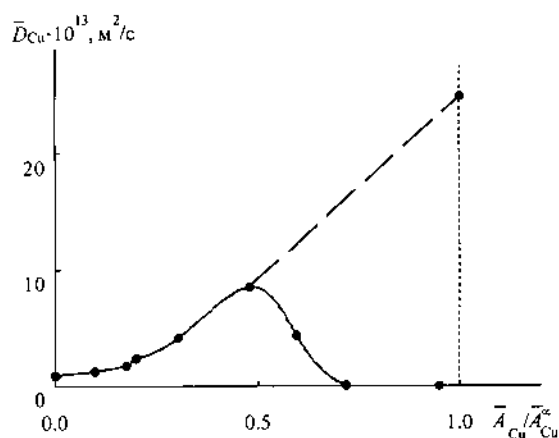


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии, соответствующего обмену $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$, от $\bar{A}_{\text{Cu}}/\bar{A}_{\text{Cu}}^{\infty}$.

$$D_{\text{Cu}}^3 = 0.03 \frac{\bar{d}}{4\tau_{0.5}}, \quad (5)$$

где $\tau_{0.5}$ — время полуобмена. Учитывая, что $t_{0.5} = 660$ с, величина D_{Cu}^3 составляет $4.77 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Подвижности Cu^{2+} и H^+ в ГФЦ при pH 4 были найдены электромиграционным методом. Определение $\bar{D}_{\text{Cu}}$ при данном значении pH кинетическим методом не представлялось возможным, поскольку pH 0.1 М CuSO_4 составляет приблизительно 3.3 вследствие гидролиза Cu^{2+} .

В ходе эксперимента ионы Cu^{2+} мигрировали в концентрационное отделение. Зависимость количества Cu^{2+} в католите ($n_{\text{Cu},k}$) от τ приведена на рис. 3 (кривая 1). В анолите, катодном отделении и диализате ионы меди не были обнаружены. Переход ГФЦ из Cu^{2+} в H^+ -форму сопровождался некоторым увеличением напряжения (рис.

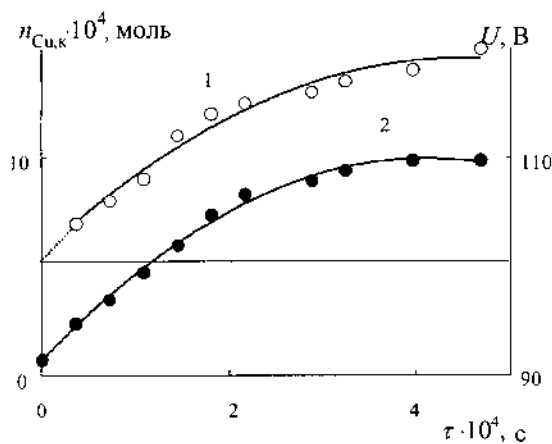


Рис. 3. Зависимость количества Cu^+ в отделении концентрирования (1) и напряжения (2) от времени.

3, кривая 2). Это, вероятно, было обусловлено частичным осаждением нерастворимых гидроксо-соединений Cu^{2+} на поверхности мембраны. Подтверждением этому предположению служит анализ материального баланса, проведенный сопоставлением количества Cu^{2+} в ионите до и после окончания эксперимента с величиной $n_{\text{Cu},k}$. Установлено, что примерно 15 % от общего количества десорбированной меди осаждалось на катионообменной мембране.

Величина pH раствора, образующегося в отделении, заполненном ионитом, на протяжении 13 ч эксперимента оставалась без изменения и составляла 4.

Полученные данные позволяют сделать некоторые количественные оценки переноса ионов Cu^{2+} в слое ионита аналогично [7]. Поток ионов Cu^{2+} через мембрану был определен как $\tilde{N}_{\text{Cu}}$:

$$\tilde{N}_{\text{Cu}} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_{\text{Cu},k}}{d\tau}. \quad (6)$$

В случае, если перенос ионов осуществляется только через ионит, поток катионов через мембрану соответствует потоку через ионит ($\bar{N}_{\text{Cu}}$), включающему миграционную, диффузионную и конвекционную составляющие. Иными словами, $\tilde{N}_{\text{Cu}} = \bar{N}_{\text{Cu}}$. В начальный момент времени ($\tau=0$) градиентом концентрации, возникающем в слое ионита под действием внешнего электрического поля, можно пренебречь [7]. Поскольку исследуемый образец ГФЦ характеризуется мезопористой структурой [4], конвекционную составляющую также можно не принимать во внимание. Таким образом, поток через ионит обусловлен только миграцией и связан с коэффициентом диффузии в ионите выражением, аналогичным приведенному в работе [5]:

$$\bar{N} = -\frac{z_{\text{Cu}}F}{RT} \cdot \bar{D}_{\text{Cu}}^3 \bar{\rho} \bar{A}_{\text{Cu}} \text{grad}\bar{\Phi}, \quad (7)$$

здесь F — константа Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $\bar{\rho}$ — насыпная плотность ионита; $\text{grad}\bar{\Phi}$ — градиент потенциала в слое ионита.

Зависимость $n_{\text{Cu},k}$ от времени выражается уравнением:

$$n_{\text{Cu},k} = b_1 + b_2(1 - \exp(-b_3)), \quad (8)$$

где эмпирические коэффициенты $b_1=0.07$ моль, $b_2=1.09$ моль, $b_3=5.34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и, соответственно, $\bar{N}_{\text{Cu}}=b_2b_3=5.82 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при $\tau_0=0$.

Учитывая, что напряжение на ячейке достигает высоких значений, при оценке градиента по-

тенциала через слой ионита потенциалами электродов и падением напряжения в мембранах и 1 М растворах электролитов можно пренебречь. Начальная напряженность электрического поля в ионите была рассчитана на основании напряжения на ячейке U :

$$|\text{grad } \Phi| = U_0/l_b, \quad (9)$$

где U_0 — напряжение на ячейке, l_b — толщина слоя ионита.

Кажущаяся плотность используемой фракции ГФЦ составляла 1162 кг/м³, а содержание меди на единицу массы — 0.12 моль/кг. Напряжение на ячейке при $\tau=0$ составляло 100.4 В ($\text{grad } \Phi = -6693$ В/м) и, в соответствии с этим, значение коэффициента диффузии $\bar{D}_{\text{Cu}}$ — $8.13 \cdot 10^{-13}$ м²/с.

Полученные результаты позволяют также оценить подвижность ионов H^+ в фазе ионита. Электропроводность системы ионит—раствор (κ) соответствует:

$$\kappa = \frac{I}{U_0} \frac{S}{l_b} \quad (10)$$

и составляет $3.7 \cdot 10^{-2}$ См/м при напряжении на ячейке в 100.4 В. На основании кондуктометрических измерений было найдено, что электропроводность раствора в отделении, заполненном ионитом, составляла $1 \cdot 10^{-2}$ См/м.

Величину κ можно представить как функцию электропроводности двух фаз — раствора (κ_s) и ионита ($\bar{\kappa}$) [5]:

$$\kappa = \frac{c_1 \kappa_s \bar{\kappa}}{c_2 \bar{\kappa} + (1 - c_2) \kappa_s} + c_3 \kappa_s + c_4 \bar{\kappa}, \quad (11)$$

где эмпирические коэффициенты c_1 , c_3 и c_4 связаны уравнением:

$$c_1 + c_3 + c_4 = 1. \quad (12)$$

Учитывая, что обычно $c_4=0.28$ и $c_3 < 1$, величина c_1 составляет 0.72 [5]. Моделирование уравнения (11) по двум независимым параметрам $\bar{\kappa}$ и c_2 позволяет заключить, что электропроводность ионита находится в пределах 0.06—0.15 См/м. Предполагая отсутствие необменно сорбированного электролита в фазе ГФЦ и пренебрегая вкладом Cu^{2+} в общую электропроводность, коэффициент диффузии ионов H^+ , $\bar{D}_{\text{H}}$ можно определить из уравнения:

$$\bar{D}_{\text{H}} = \frac{RT \bar{\kappa}}{z_{\text{H}}^2 F^2 \bar{\rho} \bar{A}_{\text{H}}}. \quad (13)$$

Содержание диссоциированных групп в ГФЦ при рН 4, по данным потенциометрического тит-

рования, составляет 2.28 моль/кг, а $\bar{A}_{\text{Cu}}=0.12$ моль/кг. В соответствии с этим $\bar{D}_{\text{H}}=6.60 \cdot 10^{-12}$ — $1.65 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Следует отметить, что эффективные коэффициенты диффузии, соответствующие обмену $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$, а также коэффициенты самодиффузии катионов меди и водорода, полученные кинетическим методом при рН 2.5, значительно меньше коэффициентов диффузии Cu^{2+} и H^+ , полученных электромиграционным методом при рН 4. Это может быть обусловлено специфическим взаимодействием катионов металла с функциональными группами ионита, что приводит к искажению зависимости $\bar{D}_{\text{Cu}} - \bar{A}_{\text{Cu}}/\bar{A}_{\text{Cu}}^\infty$. С другой стороны, ГФЦ является слабокислотным ионитом — при повышении рН увеличивается степень диссоциации функциональных групп и, таким образом, сокращается расстояние от одной диссоциированной группы до другой. Это облегчает перенос ионов в фазе ионита.

Эффективные коэффициенты диффузии Cu^{2+} , полученные кинетическим и электромиграционным методами для ГФЦ, являются величинами того же порядка, что и коэффициент диффузии Ni^{2+} для сильноосшитой макропористой катионообменной смолы [7]. Перспективное улучшение ионопроводящих характеристик ГФЦ связано, очевидно, с увеличением количества фосфорнокислых групп.

РЕЗЮМЕ. Кінетичним і електроміграційним методами досліджено рухливості йонів Cu^{2+} та H^+ у фазі неорганічного йоніту на основі гідрофосфату цирконію. Встановлено, що рухливості йонів Cu^{2+} у гідрофосфаті цирконію зростає із збільшенням ступеня дисоціації функціональних груп йоніту. Розраховані ефективні коефіцієнти дифузії, які складають для Cu^{2+} $4.77 \cdot 10^{-13}$ — $8.13 \cdot 10^{-13}$, а для H^+ — $6.60 \cdot 10^{-12}$ — $1.65 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

SUMMARY. The mobility of Cu^{2+} and H^+ ions in inorganic ion-exchanger based on zirconium hydrophosphate was investigated using both kinetic and electromigration method. It was found, that the Cu^{2+} ion mobility in zirconium hydrophosphate arises with increase of split degree of functional group. The effective diffusion coefficients were calculated, the are $4.77 \cdot 10^{-13}$ — $8.13 \cdot 10^{-13}$ м²/с for Cu^{2+} and $6.60 \cdot 10^{-12}$ — $1.65 \cdot 10^{-11}$ м²/с for H^+ .

1. Іліч Р.В. // Collect. Czech. Chem. Comm. -1984. -49, № 8. -Р. 1749—1755.
2. Романова И.В., Фарбун И.А., Александрова В.С., Хайнаков С.А. // Журн. прикл. химии. -2003. -76, № 5. -С. 759—763.
3. Дзязько Ю.С., Атаманюк В.Ю. Наук. записки

- НАУКМА. Хімічні науки. -2004. -28. -С. 50—62.
 4. Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В., Беляков В.Н. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -39, № 6. -С. 380—384.
 5. Helfferich F. Ion Exchange. -New York.: Dover, 1995.
 6. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. Desalination. -2004.

- 162. -P. 179—189.
 7. Spoor P.B., ter Ween W.R., Janssen L.J.J. // J. Appl. Electrochem. -2001. -31, № 5. -P. 523—530.
 8. Reichenberg D. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 3. -P. 589—597.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
 НАН Украины, Киев
 Лаборатория химических наук CNRS-ENSIC, Нанси, Франция

Поступила 27.05.2005

УДК 541.18.043:541.18.048

Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖЧАСТИННИХ ВЗАЄМОДІЙ У СУСПЕНЗІЯХ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ

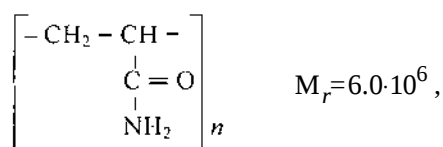
Дана кількісна оцінка основних силових складових розклинюючого тиску парної міжчастинної взаємодії. Досліджені флокуляційні процеси у водних суспензіях синтетичного алмазу в присутності поліакриламід-у та поліетиленоксиду.

На сьогодні актуальним є питання регулювання флокуляційними процесами у водних суспензіях на основі порошків синтетичного алмазу [1]. Саме для таких суспензій, дисперсна фаза яких є седиментаційно-нестійкою, актуальним є вивчення специфіки дії таких стабілізаторів дисперсних систем, як водорозчинні полімери [2, 3].

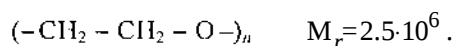
Об'єктами дослідження були:

- а) синтетичні алмазні порошки з середніми розмірами частинок 10 та 1 мкм {СА(10) та СА(1)};
 б) водорозчинні полімери:

поліакриламід (ПАА)



поліетиленоксид (ПЕО)



Дисперсійне середовище — дистильована вода.

Стійкість суспензії алмазного порошку оцінювали методом оптичної турбідиметрії, вимірюючи оптичну густину суспензії. Для цього використовувався концентраційний фотоелектроколометр КФК-2МП з мікропроцесорною установкою, яка дозволяла налагодити прилад на опти-

мальний режим роботи. Використовувались кварцеві кювети товщиною 1.0 см. Робоча довжина хвилі випромінювання λ дорівнювала 540 нм.

Для роботи вибирались концентрації твердої фази, при яких оптична густина не перевищувала значення 2.0—2.5. Це пов'язано з тим, що при більших значеннях D різко зростає похибка у визначенні оптичних параметрів, завдяки тому, що величина коефіцієнту екстинкції є стає функцією концентрації як твердої фази (c), так і добавки, розмірів кювети l і спостерігається відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера для мутних середовищ: $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$. Таким умовам відповідали значення концентрацій СА(1) порошку, які лежали в діапазоні, що не перевищував 1.0 кг/м^3 . Для порошку СА(10) концентрації не перевищували 5.0 кг/м^3 . Для характеристик впливу хімічних добавок на агрегативну та седиментаційну стійкість СА-порошків ми брали зміну оптичної густини $\Delta D = D - D_0$, де D_0 — оптична густина суспензії при відсутності добавки. Добавки вносились у процесі перемішування суспензії, яке здійснювалося з допомогою магнітної мішалки.

Сили парної взаємодії частинок розраховували згідно з сучасною модифікованою теорією ДЛФО із включенням структурних та гідродинамічних сил [4, 5]. Розрахунок силових параметрів у даних системах необхідний для виявлення ролі

різних фізико-хімічних факторів на міжчастинні взаємодії, а, отже, і структурування дисперсної фази.

У загальному випадку на частинки, які взаємодіють у дисперсійному середовищі, діють наступні сили: сили молекулярного притягання F_m ; сили електростатичного відштовхування F_e ; сили структурного відштовхування при перекриванні приповерхневих шарів F_s ; фрикційні сили відштовхування F_f^* , які виникають у седиментаційно-несійких системах і спрямовані на розрив асоціативно зв'язаних частинок за рахунок різної швидкості осідання та коефіцієнтів тертя малої та великої за розмірами частинок. Отже,

$$\sum_i F_i = -F_m + F_e + F_s + F_f^* . \quad (1)$$

Знаки сил, які проявляються при контактних взаємодіях частинок, визначаються специфікою розклинюючого тиску: "+" у випадку відштовхування і "-" — у випадку притягання частинок.

Методика розрахунку силових характеристик міжчастинних взаємодій в седиментаційно-несійких дисперсних системах наведена в роботі [5].

Силу молекулярно-дисперсійного притягання частинок дисперсної фази радіусу R та r з урахуванням ефекту електромагнітного запізнення розраховували наступним чином:

$$F_m = -\frac{ARr}{6h^2(R+r)} \left[\frac{1}{1+1.77p_0} \right] = \frac{A\Pi r}{6(\Pi+1)h^2} \left(\frac{1}{1+1.77p_0} \right), \quad (2)$$

де $\Pi = R/r$, $p_0 = \frac{2\pi h}{\lambda} = 0.0628h$ (нм), $\lambda = 100$ нм, h — найкоротша відстань між поверхнями частинок.

Силу електростатичного відштовхування між частинками розраховували за формулою:

$$F_e = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\Pi}{(\Pi+1)} r \Psi_s^2 \chi \frac{\exp(-\chi h)}{1 + \exp(-\chi h)}, \quad (3)$$

де Ψ_s — адсорбційний поверхневий потенціал, χ — параметр Дебая подвійного електричного шару (ПЕШ).

Структурну складову сили відштовхування між частинками, виходячи із величин констант K та першого адсорбційно-зв'язаного приповерхневого шару води знаходили за формулою:

$$F_s = \frac{2\pi\Pi r}{(\Pi+1)} K \cdot l \exp\left(-\frac{h}{l}\right). \quad (4)$$

Фрикційну силу розраховували, виходячи з різниці густин дисперсної фази та дисперсійного середовища:

$$F_{f_1}^* = \frac{4}{3}\pi\Delta\rho g R r (R-r). \quad (5)$$

Розраховані на основі формул (1)–(5) сумарні криві $F-h$ показують (рис. 1), що в даних системах, в основному, відіграють роль сили молекулярного притягання та стеричного відштовхування, які перевищують сили електростатичного відштовхування при невисоких потенціалах по-

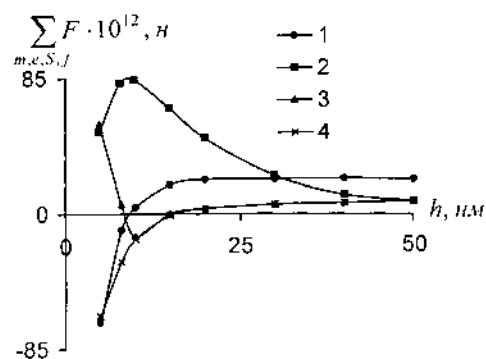


Рис. 1. Залежність $\sum F$ від відстані h для парної міжчастинної взаємодії при наступних параметрах:

$A = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж, $\Pi = 10$, $r = 0.5$ мкм, $\Psi_s = 30$ мВ, $K = 10^6$ н/м², $l = 1$ нм, $\Delta\rho = 2.5$ кг/м³. 1 — $\chi = 10^7$ м⁻¹; 2 — $\chi = 10^8$; 3 — $\chi = 5 \cdot 10^8$; 4 — $\chi = 10^9$ м⁻¹.

верхні. Гідродинамічні (фрикційні) сили на близьких відстанях між поверхнями частинок, при яких утворюються асоціати, за умов вільної седиментації не приводять до розриву контактів між частинками в асоціатах.

Параметри подвійного електричного шару (ПЕШ), а саме величини Ψ_s та χ , впливають на сумарну силу парної міжчастинної взаємодії і є основними факторами, які визначають сумарну силу парної міжчастинної взаємодії. Найкраще агрегація повинна проходити, якщо є потенціальна яма на кривій $\Sigma F - f(h)$ (криві 1, 4), а це може мати місце або при розмитій йонній структурі ПЕШ (крива 1), або у випадку її сильного ущільнення (крива 4). В обох цих випадках є можливою реалізація явища коагуляції. Але для цього необхідно перебороти високий силовий бар'єр, а це малоімовірно. Тому більш імовірно є агрегація в Π-му силовому мінімумі (крива 3), коли для утворення асоціату частинок необхідно перебороти невисокий силовий бар'єр. Це можливе лише при ущільненій структурі ПЕШ. При цьому існує можливість підвищити ефективність флокуляції за рахунок її переходу у взаємну флокуляцію, коли маленькі за розмірами частинки налипають на ве-

ликі частинки (крива 4). Добиватись цього можна, модифікуючи поверхню частинок хімічними добавками, а також завдяки структурним змінам дисперсійного середовища, яке може досить суттєво впливати на специфіку флокуляційних процесів у дисперсійній фазі [2].

Слід зауважити, що і в процесі седиментації агрегати руйнуються, що пов'язане із дією різних за величиною сил опору середовища седиментації різних за розмірами частинок. Явище гідродинамічного відбору — форма самоорганізації дисперсій у турбулентних потоках. Тому можна вважати, що перемішування суспензії, яке позитивне в плані надання часточкам кінетичної енергії руху, а отже, і можливості утворення агрегату при зіткненні, відіграє в той же час і негативну роль, пов'язану з турбулентними пульсаціями, які є однією з основних причин руйнування агрегатів частинок [6].

Тому широко відомі модифікатори (електроліти, ПАР) поверхонь високодисперсних седиментаційно-стійких частинок золів, не завжди є ефективними в плані регулювання агрегативної стійкості седиментаційно-нестійких систем [5].

Перспективним може бути використання водорозчинних полімерів, макромолекули яких відіграють роль зв'язуючої ланки між частинками дисперсної фази і їх агрегуюча та стабілізуюча дія визначається фізико-хімічними характеристиками дисперсної фази та дисперсійного середовища [7].

Флокуляційні процеси за участю макромолекул полімерів розглянемо з точки зору макрочарактеристик взаємодії структур дисперсної фази і дисперсійного середовища. Структура хімічних добавок, їх концентрація, конформація макромолекул — фактори, які впливають на флокуляційні процеси. Про вплив структури дисперсійного середовища та хімічних добавок в ньому на міжчастинні взаємодії говорить і той факт, що молекулярна структура адсорбційних шарів на поверхні частинок відтворює асоціативну структуру дисперсійного середовища [8].

Розглядаючи взаємодію дисперсної фази початкової концентрації (A_0) та хімічної добавки флокулянта (Φ_0) і вводячи величину зміни оптичної густини суспензії при дії полімеру (δD) та застосовуючи по аналогії з гомогенними системами закон діючих мас, одержали лінійне рівняння [9]:

$$\frac{[\Phi_0]}{\delta D} = \frac{1}{\epsilon l} + \frac{1}{K\epsilon l [A_0]}.$$

Із лінійних анаморфоз цього рівняння, пред-

ставлених в координатах $\frac{[\Phi_0]}{\delta D} - \frac{1}{[A_0]}$, визначаються константи флокуляції K та коефіцієнти екстинкції зфлокульованої суспензії ϵ .

Так як величини K і ϵ залежать від концентрації полімерів, то це свідчить на користь того, що в даних системах у результаті взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища формується нова структура — флокуляційна. При цьому добавки полімеру викликають флокуляційне структурування, яке супроводжується відповідними змінами в кінетичній стійкості дисперсної фази.

Добавки полімеру ПЕО при малих концентраціях проявляють флокулюючі властивості ($-\epsilon$), а при високих — стабілізуючі ($+\epsilon$) (рис. 2, а, крива 2). Макромолекули ПЕО за рахунок гідрофобних взаємодій своїх функціональних ланок добре взаємодіють з мікромозаїчною за фізико-хімічною природою поверхнею частинок СА порошку, що викликає флокуляцію суспензії з утворенням агрегатів розмірами 50 мікрометрів і більше, які прискорено седиментують і дисперсійне середовище просвітлюється. При високих концентраціях ПЕО підсилюються гідрофобні взаємодії як між окремими ланками макромолекули, так

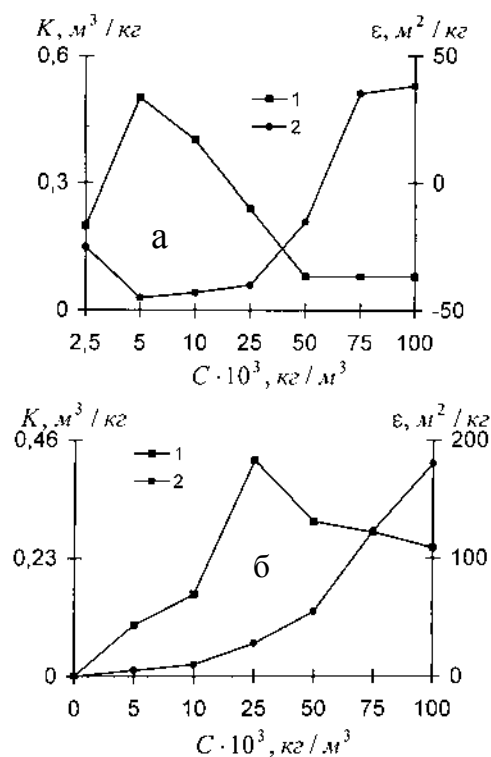


Рис. 2. Залежність величин K (1) та ϵ (2) від концентрації ПЕО (а) і ПАА (б) для СА порошку (10 мкм).

і між сусідніми макромолекулами, що сприяє просторовому структуруванню дисперсної фази. При цьому процес седиментації сповільнюється і має місце утворення просторової флокуляційної структури, яка зависає в дисперсійному середовищі. Симбатно ефективності процесу флокуляції, який супроводжується седиментаційною нестійкістю дисперсної фази, зростає величина константи флокуляції, яка у випадку стабілізації дисперсної фази зменшується (крива 1).

Макромолекули ПАА в усьому діапазоні концентрацій стабілізують суспензію, причому ефект стабілізації зростає симбатно концентрації ПАА (рис. 2, б, крива 2). Це пов'язано з тим, що на відміну від ПЕО макромолекули ПАА мають функціональні амідні групи, які здатні утворювати водневі Н-зв'язки. Але на поверхні частинок СА порошку дуже мала концентрація полярних груп, які б здатні були утворювати Н-зв'язки з функціональними групами макромолекул ПАА. Тому більша імовірність утворення Н-зв'язків між сусідніми ланками макромолекул, що викликає їх глобуляризацію. Адсорбційна мікрофаза ПАА на поверхні частинок гідрофілізована і об'ємна, внаслідок цього проявляється ефект стабілізації частинок з утворенням просторової седиментаційно-стійкої флокуляційної структури [10, 11].

Певний інтерес представляє вивчення флокуляційних процесів за участю двох наближено монодисперсних фракцій, оскільки в таких системах можуть мати місце явища стабілізації дисперсної фази за рахунок взаємодії великих та малих за розмірами частинок з утворенням асоціатів [11].

Розрахунок силових кривих показав, що має місце ефект налипання дрібних за розмірами частинок СА(1) на великі СА(10). Це повинно викликати прояв седиментаційної нестійкості дисперсної фази суміші порошків СА(1)+СА(10). Але в присутності полімерів, зокрема ПАА, відбувається стабілізація дисперсної фази (рис. 3, криві 1, 3), в той же час в присутності ПЕО флокуляція супроводжується седиментаційною нестійкістю (крива 2). Адсорбуючись на поверхні частинок СА порошку своїми функціональними ланками, макромолекула полімеру може сприяти зв'язуванню великої та малої частинки, а точніше сприяти локалізації останньої в енергетичному мінімумі силової кривої взаємодії частинок. В той же час при утворенні гідрофілізованої адсорбційної мікрофази (ПАА) на поверхні більш імовірно є стабілізація частинок, що супроводжується зростанням агрегативної стійкості дисперсної фази. Ефект стабілізації зростає з часом седиментації,

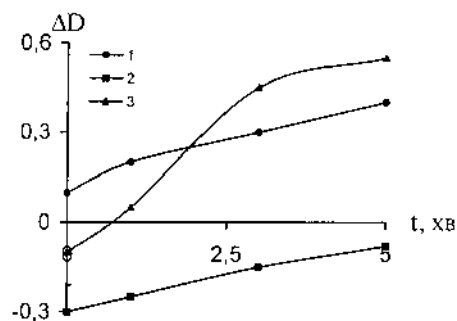


Рис. 3. Залежність величин зміни оптичної густини $\Delta D = D - D_0$ від часу седиментації водної суспензії {СА(1)+СА(10)} порошку {(0.5+2.5)} кг/м³ для наступних концентрацій полімерів: 1 — $10 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ ПАА; 2 — $10 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ ПЕО; 3 — $10 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ ПАА + $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ ПЕО.

що свідчить на користь існування завислої структурованої дисперсної фази, в якій частинки СА(1) вносять додатковий вклад у стабілізацію дисперсної фази за рахунок взаємодії з частинками СА(10), що супроводжується утворенням асоціатів великої та малої частинок [11].

Отже, одержані результати показують, що водорозчинні полімери можуть бути ефективними регуляторами агрегативної та седиментаційної стійкості дисперсної фази водних суспензій СА порошків.

РЕЗЮМЕ. Дана количественная оценка основных силовых составляющих расклинивающего давления парного межчастичного взаимодействия. Исследованы флокуляционные процессы в водных суспензиях синтетического алмаза в присутствии полиакриламида и полиэтиленоксида.

SUMMARY. It has been evaluated the contribution of the main forces of the disjoining pressure of paired interpartial interaction. Investigation of flocculation processes in water suspension of synthetic diamond in the present of polyacrylamide, of polyethylenoxide.

1. Никитин Ю.И., Уман С.М., Коберниченко Л.В., Мартынова Л.М. Порошки и пасты из синтетических алмазов. -К.: Наук. думка, 1992.
2. Непер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полиминералами. -М.: Мир, 1986.
3. Баран А.А., Кочерга И.И. // Коллоид. журн. -1980. -52, № 4. -С. 614—619.
4. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. -М.: Наука, 1986.
5. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. // Журн. Всерос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 1989. -34, № 2. -С. 38—47.
6. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. -М.: Наука, 1988.

7. Еременко Б.В., Малышева М.Л., Безуглая Т.Н., Савицкая А.Н. // Коллоид. журн. -1999. -**61**, № 5. -С. 661—666.
8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химия, 1990.

9. Сліпенюк Т.С., Нечипорук В.В. // Укр. хим. журн. -2001. -**67**. -№ 4. -С. 88—91.
10. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. -1990. -**52**, № 4. -С. 729—735.
11. Ефремов И.Ф., Усъяров О.Г. // Успехи химии. -1976. -**45**, -№ 5. -С. 877—907.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 15.04.2005

УДК 541.138.3

В.С. Иванко, В.Ф. Варгалюк, Е.В. Ефименко

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Исследован эффект влияния на процесс электроосаждения меди и цинка полифункциональных поверхностно-активных органических веществ — акриламида, винной и аспаргиновой кислот. Показано, что в присутствии акриламида разряд ионов металла осложнен протекающей в объеме раствора предшествующей химической реакцией диссоциации монолигандного комплекса CuL^{2+} . В присутствии же винной и аспаргиновой кислот механизм электродного процесса сводится к разряду адсорбированных комплексов CuL^{2+} . При электроосаждении цинка реализуется каталитическая реакция, включающая стадию образования поверхностного электроактивного комплекса ZnL^{2+} за счет взаимодействия ионов Zn^{2+} с адсорбированной добавкой.

В работе [1] потенциостатическим методом установлен эффект специфического влияния на электроосаждение меди и цинка из пирофосфатного электролита ряда поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) — акриламида (АА), винной (ВК) и аспаргиновой (АК) кислот. Как показано в работах [2, 3], в подобных случаях в электродном процессе могут играть существенную роль адсорбция реагента и предшествующие разряду химические реакции, в результате которых изменяется природа частиц, непосредственно участвующих в элементарном акте переноса заряда.

Для выяснения механизма электродного процесса в присутствии исследованных в работе [1] органических веществ, мы использовали потенциодинамический и хронопотенциометрический методы исследования.

Потенциодинамические и хронопотенциометрические измерения осуществлялись при помощи установки, включающей программатор ПР-8 и потенциостат ПИ-50-1.1. Поляризационные i, E -кривые (скорость изменения потенциала от 5 до 80 $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) регистрировались на двухкоординатном самописце ПДА-1, а хронопотенциограммы — на запоминающем осциллографе С-19. Использовалась также дифференциальная хронопотенциометрия [4], позволяющая более точно определить момент достижения переходного времени τ .

Для исключения влияния пирофосфат-ионов и выявления эффектов непосредственного действия добавок на процесс разряда ионов металлов измерения производились в 0.1 М растворе перхлората натрия, содержащего $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ и $5 \cdot 10^{-4}$ — $1.5 \cdot 10^{-3}$ М добавки при рН 4.1, в термостатированной (25 ± 0.1 С) трехэлектродной ячейке емкостью 150 мл. Кислотность электролитов перед измерениями корректировалась разбавленными растворами HClO_4 и NaOH с использованием рН-метра — милливольтметра рН-673.М. Рабочим электродом служил торец запрессованного в тефлон металлического стержня площадью 0.12 см^2 . Электрод предварительно полировали на тонкой абразивной бумаге, обрабатывали разбавленной (0.1 М) серной кислотой, промывали дистиллированной и бидистиллированной водой. Перед измерениями рабочий раствор деаэрировали очищенным аргоном. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Электрохимические измерения проводили после выдержки рабочего электрода в исследуемом растворе в течение 3 мин.

Результаты потенциодинамических измерений, приведенные на рис. 1, указывают на торможение процесса электроосаждения меди в присутствии исследованных ПАОВ. На качественном уровне о характере действия добавок свидетельству-

© В.С. Иванко, В.Ф. Варгалюк, Е.В. Ефименко, 2006

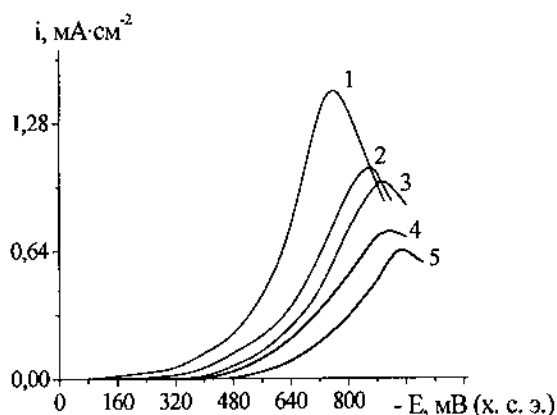


Рис. 1. Потенциодинамические кривые электроосаждения меди из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 (1) и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-3}$ М акриламида (2), винной (3), аспаргиновой (4) кислот или смеси добавок акриламида, винной и аспаргиновой кислот (5).

ют найденные величины угловых коэффициентов билогарифмической зависимости величины тока от скорости изменения потенциала (критерий Семерано К) [5]. Так, при введении акриламида К уменьшается с 0.50 до 0.44, а при введении винной и аспаргиновой кислот возрастает до 0.78 и 0.87 соответственно и до 0.97 в присутствии композиции добавок. Найденные значения критерия Семерано указывают на наличие скоростьопределяющей предшествующей разряду химической реакции в первом случае и участие в стадии разряда заметных количеств адсорбированных электроактивных комплексов в остальных.

На существенные различия в характере влияния отдельных органических веществ и их композиции на процесс электроосаждения меди указывают также результаты хронопотенциомет-

рических измерений.

Так, из экспериментальных данных рис. 2, а видно, что в растворах $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ без ПАОВ произведение $it^{1/2}$ не зависит от плотности тока i . Найденное по уравнению Санда [6] значение коэффициента диффузии D ионов Cu^{2+} составляет $0.68 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Введение в раствор перхлората меди акриламида приводит к закономерному снижению хронопотенциометрической константы с увеличением плотности тока (рис. 2, а), что свидетельствует о появлении кинетических ограничений скорости электродного процесса.

Для определения природы частиц, участвующих в электродном процессе в присутствии акриламида, был проведен анализ зависимости угла наклона $it^{1/2}$, i -кривых от концентрации свободного лиганда в растворе $[L]$ согласно уравнению [6]:

$$\partial \lg \left[-\frac{\partial (it^{1/2})}{\partial i} \right] / \partial \lg [L] = n - q + 1/2,$$

где n и q — порядок по лиганду комплексов, участвующих в предшествующей разряду химической реакции и разряжающихся на электроде.

Линейная зависимость $\partial(it^{1/2})/\partial i$ от $[AA]^{1/2}$ (рис. 2, б) свидетельствует об участии в медленной химической реакции преобладающих в растворе комплексов.

По данным потенциометрических исследований [8], преобладающим в растворе комплексом является комплекс $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$, а образование комплекса Cu^{2+} с двумя лигандами акриламида маловероятно. Поэтому логично предположить, что предшествующей химической реакцией может быть только реакция диссоциации монолигандного комплекса $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$:

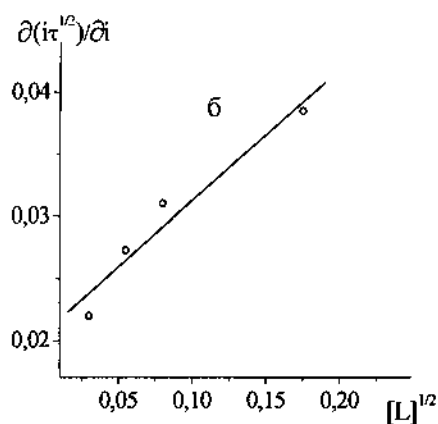
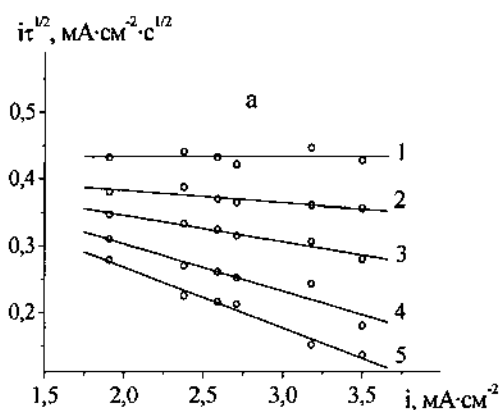


Рис. 2. $it^{1/2}$, i -зависимости электроосаждения меди из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 , X М акриламида (а) и их обработка в координатах $\partial(it^{1/2})/\partial i$ от свободной концентрации добавки (б). X : без добавки (1); $5 \cdot 10^{-4}$ М (2); $7.5 \cdot 10^{-4}$ М (3); $1 \cdot 10^{-3}$ М (4); $1.5 \cdot 10^{-3}$ М (5).

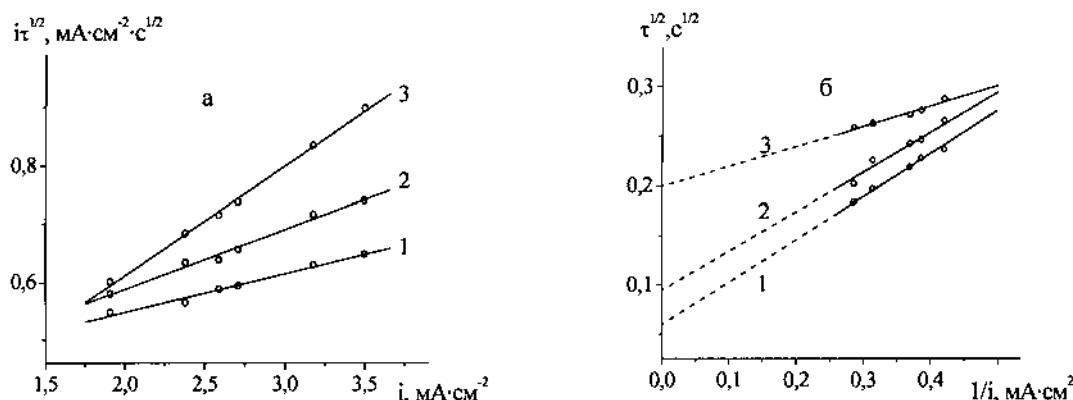
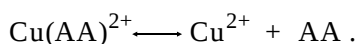


Рис. 3. $i\tau^{1/2}$, i -зависимости электроосаждения меди из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 , $1.5 \cdot 10^{-3}$ М добавки (а) и их обработка в координатах $\tau^{1/2}$, $1/i$ (б). Добавки: винная кислота (1), аспаргиновая кислота (2), акриламид, винная и аспаргиновые кислоты (3).



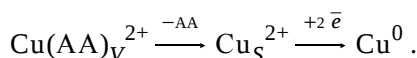
Из угла наклона $i\tau^{1/2}$, i -зависимости с использованием приведенной в работе [8] константы устойчивости $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$ по уравнениям для реакций первого порядка [7] были рассчитаны константы скорости диссоциации $k^- = 5.36 \cdot 10^4 \cdot \text{с}^{-1}$ и образования $k^+ = 2.75 \cdot 10^{10} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ комплексов Cu^{2+} с акриламидом, а по уравнению

$$\mu = \frac{D^{1/2}}{(k^-)^{1/2}}$$

толщина реакционного слоя $\mu = 1.12 \cdot 10^{-4}$ см.

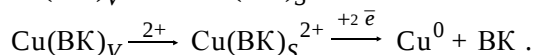
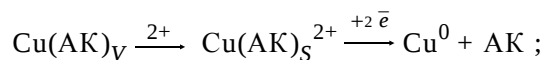
Найденное значение μ значительно превышает линейные размеры двойного электрического слоя, что свидетельствует о протекании предшествующей химической реакции диссоциации комплекса $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$ в объеме раствора.

Полученные данные позволяют предположить следующую реакционную схему электроосаждения меди в присутствии акриламида:



В отличие от акриламида введение в раствор перхлората меди винной или аспаргиновой кислоты вызывает существенное увеличение произведения $i\tau^{1/2}$ с ростом плотности тока (рис. 3, а), что указывает на заметную специфическую адсорбцию реагента.

Очевидно, в данном случае комплексы $\text{Cu}(\text{AK})^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{BK})^{2+}$ проявляют большую электроактивность по сравнению с комплексами $\text{Cu}(\text{AA})^{2+}$, так что становится возможным их непосредственный разряд на электроде. Здесь реализуются следующие реакционные схемы:



Различное влияние исследуемых добавок на кинетику и механизм электроосаждения меди из перхлоратного раствора, по-видимому, зависит от адсорбционной активности органических веществ и их комплексов с ионами Cu^{2+} , а также от динамики равновесий в растворе.

Представляло интерес получить количественную информацию о величинах адсорбции электроактивных частиц.

Установлено, что в исследуемых объектах зависимости переходного времени от плотности тока линеаризируются в координатах $\tau^{1/2}$ от $1/i$. Это позволило использовать уравнение

$$C\tau^{1/2} = \frac{nF(\pi D)^{1/2}(C)^2}{2i} + \frac{\pi^{1/2}\Gamma}{2D^{1/2}}$$

для расчета величин адсорбции Γ , которые составили $0.88 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻² для винной кислоты и $1.54 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻² для аспаргиновой кислоты. Приведенные значения Γ свидетельствуют об образовании на поверхности электрода при электроосаждении меди сплошных адсорбционных слоев комплексов Cu^{2+} с лигандами.

Так как характер влияния композиции $\text{AA} + \text{BK} + \text{AK}$ на разряд Cu^{2+} аналогичен действию индивидуальных АК и БК (рис. 3, а), результаты хронопотенциометрических измерений мы обработали в идентичных координатах (рис. 3, б). Найденное значение Γ здесь составило $2.80 \cdot 10^{-10}$ моль·см⁻², что несколько превышает сумму адсорбции индивидуальных комплексов $\text{Cu}(\text{AK})^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{BK})^{2+}$: $\Gamma_{\Sigma} = (0.88 \cdot 10^{-10} + 1.54 \cdot 10^{-10})$ моль·см⁻² = $2.42 \cdot 10^{-10}$

моль·см⁻². Можно предположить, что в этом случае на поверхности электрода образуется смешанный адсорбционный слой, о чем свидетельствует смещение потенциала минимума дифференциальной *S,E*-кривой в отрицательную сторону [9]. Вероятно, внутри смешанного адсорбционного слоя становится возможным образование тройных комплексов $\text{Cu}(\text{AA}, \text{BK}, \text{AK})^{2+}$, которые, судя по константе устойчивости $\beta_{1111} = 5.6 \cdot 10^{15}$ [8], достаточно прочны. Можно полагать, что образование этих частиц отвечает формированию энергетически выгодного для разряда ионов меди состояния — специфических поверхностных комплексов $\text{Cu}(\text{AA}, \text{BK}, \text{AK})^{2+}$, являющихся интермедиатами электродного процесса в целом.

В отличие от системы $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^0$, исследуемые добавки и их композиция ускоряют процесс электроосаждения цинка из перхлоратного раствора (рис. 4).

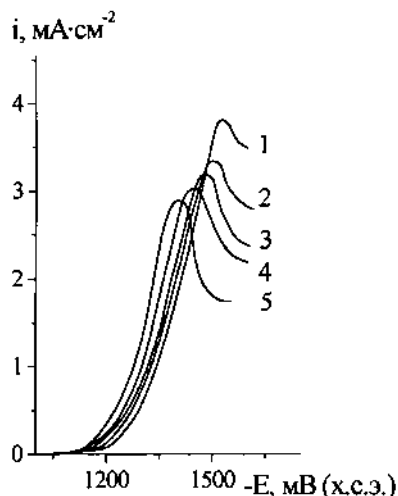


Рис. 4. Потенциодинамические кривые электроосаждения цинка из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 (1) и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-3}$ М акриламида (2), винной (3), аспаргиновой (4) кислот или смеси добавок акриламида, винной и аспаргиновой кислот (5).

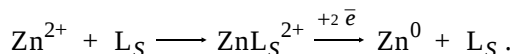
Поскольку электроосаждение цинка сопровождается выделением водорода, нам не представилось возможным исследовать механизм электровосстановления ионов Zn^{2+} в присутствии добавок хронопотенциометрическим методом. В то же время, найденный из потенциодинамических измерений критерий Семерано (при электроосаждении цинка из раствора $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $1 \cdot 10^{-1}$ М NaClO_4 и в присутствии $1.5 \cdot 10^{-3}$ М добавок, $V = 10\text{--}80$ мВ/с) свидетельствует о кинетических ограничениях скорости электродного процесса в

присутствии всех исследованных добавок:

Добавка	Акрил-амид	Винная кислота	Аспаргиновая кислота	Композиция добавок
Критерий Семерано, К	0.41	0.40	0.38	0.37

Как видно, найденные К имеют близкие значения, что свидетельствует о сходном механизме электродной реакции $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ в присутствии производных карбоновых кислот и их комплексов.

Так как устойчивость комплексов Zn^{2+} с исследованными добавками значительно меньше по сравнению с аналогичными комплексами ионов Cu^{2+} — в случае АА и ВК β_1 ниже примерно на два порядка, а в случае АК — даже на пять порядков [8], можно предположить, что наблюдаемая предшествующая химическая реакция соответствует не диссоциации диффундирующего из объема раствора комплекса ZnL^{2+} , а его образованию в поверхностном слое. В этом случае имеет место поверхностная каталитическая реакция:



Из изложенного видно, что в реакциях $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ и $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ реализуются противоположные эффекты влияния исследованных добавок: электроосаждение цинка в их присутствии ускоряется, а меди, наоборот, тормозится.

Сочетанием этих эффектов специфического действия полифункциональных производных органических кислот на разряд ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} достигается сближение потенциалов выделения меди и цинка из комплексного электролита, что дает возможность осаждать качественные сплавы этих металлов.

РЕЗЮМЕ. Хронопотенциометричним та потенціодинамічним методами досліджено механізм електроосадження міді та цинку в присутності акриламід, винної та аспаргінової кислот. Показано, що при розряді йонів цинку виникають кінетичні обмеження швидкості електродного процесу в присутності всіх органічних сполук. Електровідновлення йонів міді ускладнено попередньою хімічною реакцією лише в присутності акриламід, а в присутності винної та аспаргінової кислот кінетика електродного процесу визначається адсорбційною активністю добавок та стійкістю їх комплексів з Cu^{2+} .

SUMMARY. The mechanism of copper and zinc electrodeposition in the presence of acrylamide, tartar and asparaginic acids has been investigated by chronopotentiometric and potentiodynamic methods. It is shown that kinetic limitation of rate of the electrode process arises

during zinc ions discharge in the presence of the all organic substances. Copper electroreduction is complicated by preceding chemical reaction only in the presence of acrylamide. In the presence of tartar and asparaginic acids the kinetic of electrode process is determined by adsorption activity of the additives and stability of their complexes with Cu^{2+} .

1. *Иванко В.С., Варгальок В.Ф., Ефименко Е.В.* // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. -Вип. 5. -2000. -С. 46—48.
2. *Стромберг А.Г., Картушинская А.И.* // Изв. СО АН СССР. -1961. -№ 11. -С. 88—97.
3. *Кравцов В.И.* // Электрохимия. -1968. -4, № 4. -С. 486—488.

4. *Делахей П.* Новые приборы и методы в электрохимии. М.: Изд.-во иностр. лит., 1957.
5. *Семерано Дж., Вианелло Е.* // VIII Меделеевский съезд. Докл. иностр. ученых. -М.: Изд-во АН СССР, 1959. -С. 87—90.
6. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
7. *Кравцов В.И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов. -Ленинград: Изд-во Ленинград. ун-та, 1969.
8. *Иванко В.С., Варгальок В.Ф., Ефименко Е.В., Лукьяненко Т.В.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2004. -№ 1. -С. 26—28.
9. *Иванко В.С., Ефименко Е.В.* // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Хімія. -Вип. 6. -2001. -С. 101—104.

Днепропетровский национальный университет

Поступила 25.02.2005

УДК 541.183.5:543.43:546.45

Г.М. Зайцева, О.П. Коноплицька, В.А. Халаф, В.М. Зайцев

СОРБЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu (II), Cd (II), Zn (II) ТА Pb (II) У ПИТНІЙ ВОДІ ЗА ДОПОМОГОЮ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОМ

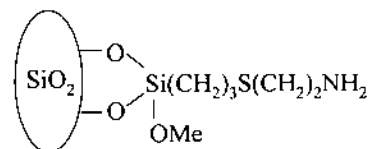
Вивчено сорбцію йонів металів на кремнеземі з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну. Кількісна сорбція спостерігається при $\text{pH} \geq 6.5$ (Cu), $\text{pH} \geq 5.5$ (Pb), $\text{pH} \geq 7$ (Zn та Cd). Встановлено, що на поверхні утворюються комплекси складу ML (цинк, кадмій) та ML_2 (мідь, свинець). Показано, що сорбційне концентрування на порядок знижує межу визначення. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику, засновану на концентруванні йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} за допомогою хімічно модифікованого кремнезему. Методика дозволяє визначати йони металів у питній воді на рівні та нижче ГДК.

Надлишок або недостатній вміст біометалів, втручання токсичних металів в конкуренцію за метал приводять до порушення нормальних процесів в організмі людини та хвороб [1]. Наприклад, нестача цинку спричиняє випадання волосся, втрату апетиту, появу ревматизму і, в цілому, послаблення імунітету. В той же час надлишок цинку є токсичним. Йони кадмію, свинцю та ртуті є антропогенними забруднювачами і виявляють сильні токсичні властивості. Йони Pb^{2+} є особливо токсичними для кровотворних ензимів і порушують діяльність нервової системи. Аналогічно до Hg^{2+} свинець негативно впливає на роботу шлунка та нирок, нагромаджується в кістках, центральній нервовій системі і волоссі. Вже при вмісті свинцю у крові 0.4 мг/л виявляються симптоми отруєння. Усі ці метали потрапляють до організму живих істот з навколишнього середовища, в першу чергу, через споживання води. Тому контроль за їх вмістом в питній та природній воді є важливою задачею. Низькі значення ГДК токсичних елементів у водах вимагають попереднього концентрування при їх визначенні [2–4]. При виборі методу концентрування доцільно враховувати можливість його використання на місці пробовідбору, оскільки зберігання проб води може внести похибку у результати визначення мікрокомпонентів. Метод сорбційного концентрування найбільш зручний для таких цілей [5], а модифіковані кремнеземи, завдяки високим кінетичним характеристикам, є пріоритетними серед твердофазних екстрагентів [6].

Метою даного дослідження було розробити

методику визначення мікрокількостей йонів цинку, кадмію, міді та свинцю в питній воді через їх селективне концентрування на силікагелі, модифікованого пропілтіоетиламіном.

У роботі дослідили сорбент на основі кремнезему з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну [7]:



Бідентатні N,S-вмісні ліганди проявляють підвищену спорідненість до йонів металів з властивостями м'яких кислот [8]. Тому можна очікувати, що шляхом іммобілізації таких лігандів на твердому носії можна створити адсорбенти, які за механізмом комплексоутворення будуть взаємодіяти з йонами таких металів, як Hg, Cd, Pb та інші і, таким чином, селективно вилучати їх з розчинів. Одним з перспективних для іммобілізації N,S-вмісних лігандів є похідні пропілтіоетиламіну, наприклад, $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (ПТЕА). Він не містить нестабільні до окиснення SH-групи і тому може довго зберігатися. Крім того, розроблена схема ковалентної іммобілізації ПТЕА на поверхні кремнезему [7], дає можливість отримувати адсорбенти, придатні до багаторазового використання та мінімізувати забруднення розчину органічними сполуками.

Сорбційні властивості досліджували по відношенню до йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} у ста-

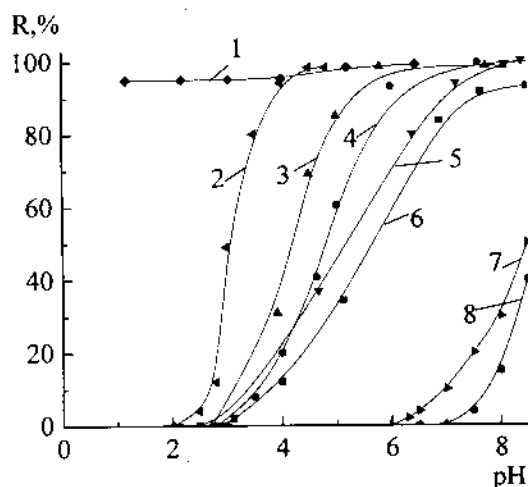


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення йонів металів R, % від pH розчину на $\text{SiO}_2\text{-SN}$: 1 — Hg^{2+} ; 2 — Al, Fe(III); 3 — Pb^{2+} ; 4 — Cu^{2+} ; 5 — Zn^{2+} ; 6 — Cd^{2+} ; 7 — Fe(II); 8 — Na, K, Ca, Mg; $m_c = 0.1$ г; $V_{\text{р-ну}} = 25$ мл; $C_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\tau = 10\text{--}15$ хв.

сорбуються в усьому вивченому інтервалі pH; 2) йони металів, сорбція яких суттєво змінюється при зміні кислотності розчину; 3) метали, що вилучаються з розчину в усьому вивченому інтервалі pH.

Йони Na, K, Ca, Mg практично не вилучаються з розчину на $\text{SiO}_2\text{-SN}$. Вони складають першу групу. До цієї ж групи можна віднести криві, що характеризують сорбцію Fe(II).

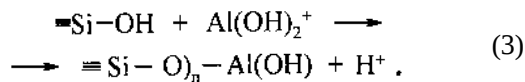
Йони Pb, Cd, Zn, Cu, Al та Fe(III) утворюють другу групу. В межах цієї групи криві сорбції мають схожий S-тип та відрізняються своїм положенням на шкалі pH. Для цієї групи значення pH, при якому спостерігається 50 % вилучення металу (характеристична величина, що визначає спорідненість адсорбенту до металу), змінюється в ряду: $\text{SiO}_2\text{-SN-Hg}^{2+}(<1.0) > \text{Pb}^{2+}(4.4) > \text{Cu}^{2+}(5.4) > \text{Zn}^{2+}(5.6) > \text{Cd}^{2+}(5.7)$.

До третьої групи належать криві сорбції ртуті. Вона на 80—99 % вилучається $\text{SiO}_2\text{-SN}$ в усьому вивченому діапазоні pH.

Можна запропонувати таку хімічну інтерпретацію причин існування кривих сорбції трьох типів. По-перше, метали, що практично не вилучаються з розчину в інтервалі pH 1–7, не взаємодіють з іммобілізованим на поверхні SiO_2 S,N-вмісним лігандом. Зростання їх адсорбції в лужному середовищі скоріше за все пояснюється йоннообінними властивостями SiO_2 , які він набуває у відповідності до схеми при $\text{pH} \geq 7$:



По-друге, взаємодією із закріпленими N,S-вмісними лігандами пояснюється сорбція тих металів, що належать до другої групи. Адсорбційна рівновага в цьому випадку описується схемою (1). Запропонована інтерпретація адсорбційних властивостей $\text{SiO}_2\text{-SN}$ добре узгоджується із здатністю вивчених металів до утворення комплексів з S,N-вмісними лігандами у водному розчині. Лужні та лужно-земельні метали, Fe(II)-комплекс з S,N-вмісними лігандами не утворюють і тому не адсорбуються модифікованим кремнеземом. Вилучення йонів ртуті також зв'язано з утворенням нею комплексів із закріпленими S,N-вмісними лігандами. Незалежність повноти вилучення Hg від кислотності розчину пояснюється високою стабільністю її комплексів з S,N-вмісними лігандами [12], що не руйнуються у помірно кислому середовищі. Аналогічну поведінку проявляють інші адсорбенти, що містять S-вмісні ліганди [13]. Умови адсорбції йонів Al та Fe(III) на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ не узгоджуються із запропонованим хімізмом взаємодії йонів із закріпленими лігандами. Як видно з рис. 1, йони Al та Fe(III) відносяться до другої групи металів, сорбція яких суттєво змінюється у діапазоні pH 3–7. Проте міцних комплексів з S,N-вмісними лігандами вони не утворюють. Цікаво, що більшість ХМК, що мають азот чи сірковмісні ліганди, так само, як і $\text{SiO}_2\text{-SN}$, адсорбують йони Al та Fe(III) при $\text{pH} \geq 3$, незалежно від природи закріплених груп. Пояснення цьому ефекту дає урахування схильності солей Al та Fe до гідролізу та високої стійкості ковалентного зв'язку Si–O–Al. Скоріше за все, адсорбція солей Al та Fe(III) на поверхні більшості ХМК відбувається за рахунок їх взаємодії не із закріпленими органічними групами, а з силанольними групами поверхні SiO_2 . Таку взаємодію спрощено можна зобразити схемою:



Ізотерми сорбції йонів металів вивченими сорбентами мають подібний характер і представлені на прикладі сорбційної системи йон металу — $\text{SiO}_2\text{-SN}$ (рис. 2). Як бачимо, зі збільшенням концентрації йона металу у розчині його сорбція спочатку симбатно зростає (в деяких випадках спостерігається повне вилучення йонів з розчину), а потім досягає постійних значень — спостерігається насичення. Ізотерми сорбції можна віднести до Н-

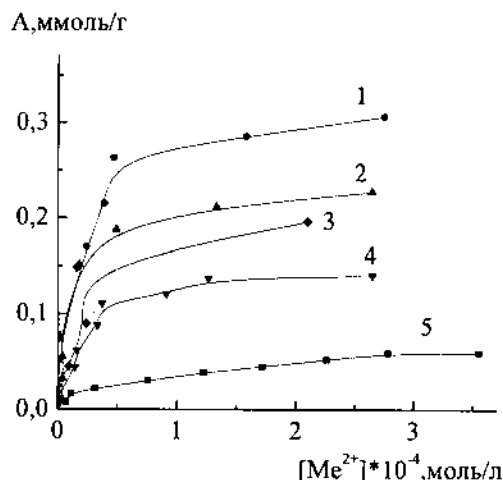


Рис. 2. Ізотерми сорбції йонів металів на $\text{SiO}_2\text{-S}_2\text{N}$: 1 — Hg^{2+} ; 2 — Cu^{2+} ; 3 — Pb^{2+} ; 4 — Zn^{2+} ; 5 — Cd^{2+} ; $m_c = 0.1$ г; рН 2–7.6; $V = 25$ мл; $\tau = 10\text{--}15$ хв; $I = 0.1$ моль.

чи L-типу, який вказує на хімічну природу взаємодії металу в розчині із закріпленим реагентом, тобто на проходження реакції комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів.

Максимальна сорбційна ємність (СОЕ) на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ за йонами кадмію — 0.05 ммоль/г (рН 6.5), цинку — 0.14 ммоль/г (рН 8), свинцю — 0.18 ммоль/г (рН 5.8), міді — 0.22 ммоль/г (рН 6), ртуті — 0.3 ммоль/г (рН 3.0). Низька сорбційна ємність по Cd, можливо, пояснюється низькою стабільністю його комплексів на поверхні.

Інтервали концентрацій йонів металів для їх кількісного вилучення на ізотермі сорбції визначає область Генрі. Граничні значення концентрацій (мг/г) для кількісного вилучення йонів металів модифікованими кремнеземами складають на $\text{SiO}_2\text{-SN}$: Cd — 2.7, Zn — 7.19, Cu — 11.12, Pb — 28.49, Hg — 48.14.

Для металів, адсорбція яких відбувається через їх взаємодію із закріпленими S_2N -вмісними групами, був встановлений склад комплексів на поверхні. Його визначали, аналізуючи залежність логарифма коефіцієнта розподілу (Dg) як функцію від рН.

Залежність (3а) є рівнянням прямої в системі координат $\lg Dg\text{--pH}$:

$$\lg Dg = nmpH + (m \lg C_L^s + \lg K), \quad (3a)$$

$$C_i = \overline{[H_2L]} \quad \text{при } C_i \gg C_M,$$

де n — кількість заміщених протонів; m — кількість ліганду, що входить до складу комплексу; $\overline{H_2L}$, $(H_{2-n}L)_m$ — закріплені ліганд та комплекс відповідно.

Знайдений тангенс кута (mn) нахилу висхідної ділянки залежності сорбції від кислотності середовища в цих координатах складає: для йонів цинку і кадмію $mn = 1$ (що вказує на утворення комплексу із співвідношенням метал : ліганд = 1:1); для йонів міді і свинцю $mn = 2$ (утворюється комплекс із співвідношенням метал : ліганд = 1:2).

Порівняння кривих десорбції йонів металів з аналогічними кривими сорбції свідчить про те, що сорбційно-десорбційні процеси на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ мають зворотний характер. Для десорбції йонів металів (крім Hg) з поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$ застосували розчин соляної кислоти. Встановлено, що для десорбції йонів металів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} необхідна невелика кількість елюенту — $5 \cdot 10^{-3}$ л. Таким чином, можливість десорбції елементів з фази сорбенту малими об'ємами елюенту вказує на перспективність застосування $\text{SiO}_2\text{-SN}$ для концентрування йонів металів на стадії пробопідготовки у сорбційно-атомно-абсорбційному визначенні. У вивчених системах коефіцієнти розподілу досягають максимальних значень 10^4 мл/г при рівноважній концентрації металу в розчині $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ моль/л. Це вказує на можливість ефективного використання даних сорбентів для вилучення йонів із розведених розчинів невеликими навантажками сорбентів.

Результати концентрування йонів металів наведено на прикладі деяких сорбційних систем (табл. 1). Як видно з таблиці, коефіцієнти концентрування при одноразовому циклі сорбція–десорбція складають величини порядку 3–40 в залежності від природи йону та об'єму вихідного розчину, що свідчить про придатність $\text{SiO}_2\text{-SN}$ для цілей концентрування йонів вивчених металів.

Отримані результати дозволили розробити методики визначення вмісту цих йонів у питній воді. Вказані метали у питній воді знаходяться у вигляді розчинних сполук, як правило, в йонній формі. Тому така вода не потребує попередньої підготовки [14].

Запропонована методика ґрунтується на концентруванні йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} шляхом контакту проби води з сорбентом $\text{SiO}_2\text{-SN}$ з наступним елююванням вказаних йонів металів з фази сорбенту розчином соляної кислоти та їх атомно-абсорбційному визначенні. При цьому йони Al, Fe, Hg, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} сорбуються модифікованим кремнеземом, а катіони Fe (II), Ni, лужних та лужно-земельних металів залишаються у розчині, бо практично не вилучаються сорбентом із водного розчину при рН 6–7. Це при-

Т а б л и ц я 1

Залежність ступеня вилучення (R , %) йонів металів від об'єму розчину ($m_c = 0.05$ г; введено металу: Zn — 3.235, Cd — 5.5699, Cu — 3.3854, Pb — 10.1161 мкг; $\tau = 15$ хв; елюент 10^{-3} М HCl, $V_{\text{ел}} = 5$ мл; $n = 3$)

Сорбційна система	pH	V, л	Знайдено металу, мкг	S_r	R, %	K
Zn-SiO ₂ -SN	7.6	0.025	3.090	0.02	95.50	4.8
		0.05	3.092	0.03	95.58	9.6
		0.1	3.102	0.03	95.89	19.2
		0.2	3.200	0.05	98.92	39.6
Cd-SiO ₂ -SN	6.5	0.025	5.007	0.03	89.9	4.5
		0.05	5.125	0.05	92.0	9.2
		0.1	5.069	0.03	91.0	18.2
		0.2	5.247	0.04	94.2	37.7
Cu-SiO ₂ -SN	6.0	0.025	3.104	0.04	91.7	4.6
		0.05	3.073	0.03	90.8	9.1
		0.1	3.090	0.05	91.4	18.3
		0.2	3.089	0.03	91.3	36.5
Pb-SiO ₂ -SN	6.45	0.025	6.330	0.02	62.55	3.1
		0.05	8.390	0.04	82.91	8.3
		0.1	7.040	0.06	69.57	14.0
		0.2	6.220	0.05	61.46	25.0

водить до відокремлення і відносного концентрування металів Zn, Cd, Pb та Cu на фоні макрокомпонентів (Na, K, Ca, Mg). Десорбцію йонів у розчин проводять розчином кислоти з pH 3. Селективна десорбція Zn, Cd, Pb, та Cu дозволяє відокремити і сконцентрувати ці елементи у присутності Hg та макрокомпонентів Al та Fe, що знижує межу визначення елементів при їх виз-

Т а б л и ц я 2

Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення йонів металів у питній воді запропонованим методом ($m_c = 0.2$ г; pH 6.5–7; $V_{\text{ел}} = 5$ мл, елюент 10^{-3} М HCl; $n = 3$)

Метал	$V_{\text{проби}}, \text{мл}$	Введено	Знайдено	Знайдено запропонованим методом, мкг/мл	S_r
		мкг/мл		мкг/мл	
Zn	50	0.03	0.085 ± 0.03	0.06 ± 0.029	0.001
Cd	500	0.001	0.0032 ± 0.01	0.0028 ± 0.01	0.01
Pb	200	0.029	0.076 ± 0.01	0.055 ± 0.01	0.005
Cu	50	0.47	0.241 ± 0.05	0.038 ± 0.05	0.02

наченні у концентраті атомно-абсорбційним методом на порядок (МВ : Zn²⁺ = 2.19·10⁻⁴ мкг/мл, Cd²⁺ = 5.69·10⁻⁴ мкг/мл, Pb²⁺ = 0.0076 мкг/мл, Cu²⁺ = 0.0021 мкг/мл) [9].

Методика визначення. До певного об'єму питної води (табл. 2) додають 0.2 г сорбенту, перемішують за допомогою магнітних мішалок протягом 15 хв. Потім тверду фазу відокремлюють від розчину шляхом фільтрування через фільтр "жовта стрічка". Сорбент на фільтрі промивають дистильованою водою. Для елюювання елементів додають 5 мл соляної кислоти (pH 3), перемішують впродовж 10 хв. Потім тверду фазу відокремлюють методом декантації та аналізують атомно-абсорбційним методом за умов, вказаних у роботі [8]. Вміст елементів визначають за калібрувальними графіками. Паралельно проводять холостий дослід.

Побудова калібрувального графіка. До 0.05 л дистильованої води додають 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 мл розчину, що містить 1·10⁻³ моль/л йона металу, і проводять аналіз, як описано вище. За одержаними даними будують калібрувальний графік. Діапазон лінійності: Cu, Zn — 0.05–0.4·10⁻⁴ моль/л; Pb, Cd — 0.03–0.1·10⁻⁴ моль/л.

Результати визначення йонів металів Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ у питній воді наведено у табл. 2. Правильність методики перевірена методом "введено—знайдено". Дані таблиць свідчать про достатню точність і відтворюваність запропонованої методики, яка дозволяє визначити йони Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ в концентраціях на рівні та нижче ГДК.

Дослідження показали, що за допомогою сорбційного концентрування йонів визначуваних металів можна достатньо швидко і ефективно контролювати їх наявність в питній воді на рівні ГДК методом атомно-абсорбційної спектроскопії при використанні полум'я пропан—бутан—повітря.

РЕЗЮМЕ. Изучена сорбция ионов металлов на кремнеземе с ковалентно закрепленными группами пропилтиоэтиламина. Количественная сорбция наблюдается при pH ≥ 6.5 (Cu), pH ≥ 5.5 (Pb), pH ≥ 7 (Zn и Cd). Определено, что на поверхности образуются комплексы состава ML (цинк, кадмий) и ML₂ (медь, свинец). Показано, что сорбционное концентрирование на порядок уменьшает предел определения. Предложена сорбционно-атомно-абсорбционная методика, которая основана на концентрировании ионов Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ с помощью химически модифицированного кремнезема. Методика позволяет определять ионы металлов в питьевой воде на уровне и ниже ПДК.

SUMMARY. The sorption of metal ions on silica with covalently grafted propylthioethylamine groups was studied. Quantitative sorption is observed at pH 6.5 (Cu), pH 5.5 (Pb), pH 7 (Zn and Cd). It was stated that composition of complexes that are formed at the surface is ML (for Zn and Cd) and ML_2 (for Cu and Pb). The detection limit obtained by sorption concentration is one rate smaller than usual. Atomic-absorption method, based on the preconcentration of ions of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} is offered. The method allows to carry out determination of metal ions in waters at the level of the maximum allowable concentration.

1. Протасова Н.А. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 12. -С. 32—37.
2. Blanco R.M., Villanueva M.T., Sónchez Urза J.E., Sanz-Medel A. // *Analyt. Chim. Acta.* -2000. -**419**. -P. 137—144.
3. Antonio R. Cestari, Claudio Airoidi // *J. of colloid and interface science* -1997. -**195**. -P. 338—342.
4. Mohamed E. Mahmoud. // *Anal. Chim. Acta* -1999. -**398**. -P. 297—304.
5. Wei Xing Ma, Feng Liu, Ke An Li et al. // *Ibid.*

- 2000. -**416**. -P. 191—196.
6. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
7. Luiza N.H. Arakaki, Claudio Airoidi // *Polyhedron.* -2000. -№ 19. -P. 367—373.
8. Пилипенко А.П., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн. 2. -М.: Химия, 1990.
9. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
10. Упор Э., Мохан М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. -М.: Мир, 1985.
11. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. -М.: Химия, 1987.
12. Mohamed E. Mohmoud, Maher M. Osman, Mohamed E. Amer // *Analyt. Chim. Acta.* -2000. -**415**. -P. 33—40.
13. Зайцева Г.М., Стрелко В.В., Зайцев В.М. та ін. // *Укр. хим. журн.* -2000. -**66**, № 6. -С. 92—96.
14. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энц. спр., 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Протектор, 1995.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 20.06.2005

УДК 543.422.3:546.19

Т.В. Симаненко, А.Б. Вишникін, Л.П. Цыганок

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА (V) В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА 10-МОЛИБДО-2-ВОЛЬФРАМОАРСЕНАТА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Изучены реакции образования и восстановления аскорбиновой кислотой молибдовольфрамowych изополи-комплексов и гетерополикомплекса (ГПК) $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$, а также их взаимодействие с кристаллическим фиолетовым в присутствии неионогенных ПАВ (ОП-10, АЛМ-10). Показано повышение устойчивости разнолигандного ГПК мышьяка по сравнению с молибденовым. Разработана методика определения As (V) в интервале концентраций 10^{-7} — 10^{-6} моль/л ($\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$), основанная на образовании ионного ассоциата восстановленной формы 10-молибдо-2-вольфрамарсената с кристаллическим фиолетовым и обеспечивании избытка красителя при подкислении в мицеллярной среде. Методика использована для определения мышьяка в водах и тальке ($S_r < 0.07$).

Мышьяк присутствует во многих объектах анализа в количествах, которые часто находятся ниже предела обнаружения наиболее распространенных фотометрических методик [1]. Принимая во внимание токсичность соединений мышьяка, необходимо дальнейшее усовершенствование методик определения его низких содержаний. В известной фотометрической методике мышьяк отделяют в виде AsH_3 , а затем определяют при помощи диэтилдитиокарбамата серебра [1, 2]. До-

точно часто в качестве аналитической формы определения мышьяка используется 12-молибдо-мышьяковый гетерополикомплекс (ММК) в восстановленной форме, однако чувствительность в данном случае невысока ($\sim 10^{-6}$ моль/л) [1]. Повышения чувствительности можно достичь, применяя концентрирование экстракцией [3, 4], амплификационные методики — определение по атому лиганда (Мо) [5]. Для создания методик, альтернативных по чувствительности атомно-абсорб-

© Т.В. Симаненко, А.Б. Вишникін, Л.П. Цыганок, 2006

ционному определению мышьяка [6], перспективно использование ионных ассоциатов (ИА) гетерополианионов (ГПА) с катионными органическими красителями (ОК) [4, 7]. Ввиду того, что реакция восстановления 12-ММК кинетически замедлена, применение ионных ассоциатов ГПА с ОК является перспективным для проточно-инжекционного определения мышьяка. К примеру, в работе [8] использовали ИА разнолигандного молибдованадиевого ГПА $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{5-}$ с бриллиантовым зеленым.

Показано, что неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) могут использоваться не только для солюбилизации осадков ионных ассоциатов ГПА с ОК, что позволяет заменить органические растворители на водную мицеллярную среду, но и для модификации реакций образования ГПА и их ИА с ОК [9—11].

В данной работе изучено взаимодействие восстановленного аскорбиновой кислотой 10-молибдо-2-вольфрамомышьякового гетерополикомплекса (МВМК) $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$ с кристаллическим фиолетовым (КФ) в мицеллярных средах НПАВ (ОП-10, синтанол АЛМ-10) и разработана методика определения мышьяка в интервале концентраций 10^{-7} — 10^{-6} моль/л.

Использованы реактивы: $0.5 \cdot 10^{-3}$ М раствор Na_3AsO_4 готовили из As_2O_3 марки х.ч.; 0.001 М растворы Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 — из перекристаллизованных препаратов $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ марки х.ч. и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ марки ч. соответственно; 2.5 М и 0.5 М H_2SO_4 — из концентрированной кислоты марки х.ч.; 1 %-е растворы аскорбиновой кислоты и НПАВ — растворением 1.0 г навески вещества в воде и разбавлением до метки 100 мл; $1 \cdot 10^{-3}$ М КФ — из перекристаллизованного препарата $C_{25}H_{30}N_3Cl$ марки ч.д.а. В ходе исследований pH растворов контролировали при помощи иономера ЭВ-74, спектры поглощения регистрировали, используя спектрофотометры СФ-26, Spectord-M-40, оптическую плотность также измеряли на фотоэлектроколориметре ФЭК-56.

Как известно, 12-ММК нельзя получить количественно даже в очень большом избытке молибдата [12]. Для получения его восстановленной формы достаточно $(6\text{—}7) \cdot 10^{-3}$ М MoO_4^{2-} [1]. Использование в качестве реагента смеси молибдата и вольфрамата в соотношении 10:2 приводит к образованию преимущественно ГПА состава $[AsMo_{10}W_2O_{40}]^{3-}$ [13—15]. Полный выход восстановленной формы МВМК достигается, начиная с концентрации реагента $(C_{Mo} + C_W)$ $(2\text{—}3) \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 1).

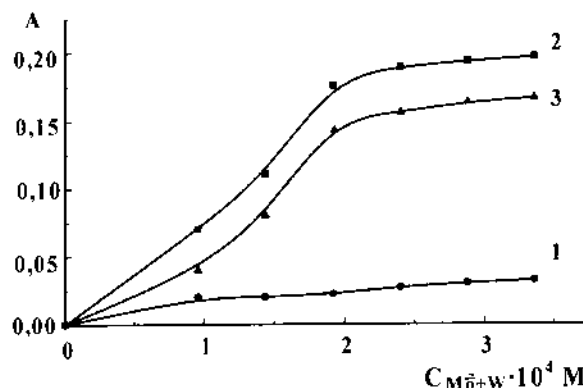


Рис. 1. Зависимость образования ИА КФ с молибдовольфрамом (1), МВМК (2) и $\Delta A = A_2 - A_1$ (3) от концентрации реагента. $C_{As} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{H_2SO_4} = 0.07$, $C_{КФ} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ М; $l = 1$ см.

Использование ионных ассоциатов ГПА с ОК как аналитической формы для определения мышьяка и фосфора целесообразно, учитывая возможность значительного повышения чувствительности и проведения измерений в видимой области спектра. Недостатком их применения является повышение светопоглощения холостых растворов за счет окраски самого красителя и его ИА с изополикомплексами [16]. Устранить данное влияние можно подкислением растворов до pH, при котором несвязанные в ассоциат ионы красителя обесцвечиваются. Изополимолибдовольфраматы более устойчивы по сравнению с изополимолибдатами. В соответствии с этим влияние ИА молибдовольфрамовых изополикомплексов с КФ сложнее устранить простым подкислением растворов.

Найдено, что использование предварительного восстановления аскорбиновой кислотой при нагревании в течение 10 мин на кипящей водяной бане приводит к значительному уменьшению светопоглощения холостых растворов (в 3 и более раз). При нагревании подкисленных растворов молибдовольфрамовых, вероятно, образуются комплексы, которые не способны к восстановлению и далее к образованию ионных ассоциатов с ОК. Подобный прием был предложен для устранения поглощения холостого опыта при определении галлия [17] и фосфора [18] в виде восстановленных молибдовольфрамовых ГПА.

Ионный ассоциат МВМК с КФ получали в две стадии. На первой стадии проводили реакцию образования восстановленного ГПА мышьяка. Изучение влияния кислотности на его образование показало, что постоянное и максимальное поглощение наблюдается в интервале pH от

1.0 до 1.7. На второй стадии получали ионный ассоциат МВМК с КФ и солибилизировали в мицеллярной среде. Для обесцвечивания избытка красителя использовали дополнительное подкисление.

С целью оптимизации условий образования окрашенной формы на втором этапе изучали влияние НПАВ на спектры поглощения всех компонентов изучаемой системы. Спектры растворов красителя КФ (10^{-5} — 10^{-4} моль/л) незначительно меняются в присутствии ПАВ: наблюдается небольшое bathochrome смещение $\lambda_{\max}$ катионной формы (591—593 нм) и смещение области рН максимального выхода КФ^+ в более кислую (без НПАВ рН 3.5—5.0; в его присутствии — 2.7—5.0). Наблюдаемые изменения можно объяснить как результат гидрофобного взаимодействия красителя с мицеллами НПАВ.

При изучении влияния НПАВ на состояние ГПА в растворах во всей области УФ-спектра растворов окисленной формы $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_{2}\text{O}_{40}]^{3-}$ и раствора кристаллической $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ наблюдали повышение поглощения с сохранением положения полос. Размытая малоинтенсивная полоса поглощения в области 320—350 нм становится ярко выраженной. Поглощение МВМК в ближней УФ-области менее интенсивно, чем у чисто молибденового аналога. В присутствии НПАВ для $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_{2}\text{O}_{40}]^{3-}$ $\epsilon_{350} = 2.9 \cdot 10^3$ моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$ при ~40 %-м выходе ГПА. Для 12-ММК $\epsilon_{345} = 1.04 \cdot 10^4$ в водно-ацетоновой среде [12], а для $[\text{AsVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ в среде НПАВ $\epsilon_{350} = 1.2 \cdot 10^4$ [19]. Аналогичный эффект наблюдали в спектрах раствора $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: без НПАВ — $9.6 \cdot 10^3$, в его присутствии — $2.4 \cdot 10^4$ при $\lambda_{\max} = 320$ нм. Литературные данные — $\epsilon_{320} = 2.3 \cdot 10^4$ в дибутилкетоне [1].

Полученные результаты и приведенные литературные данные позволяют сделать вывод о том, что в среде НПАВ, аналогично неводным растворителям, растет гидролитическая устойчивость ГПА. Причиной этому является взаимодействие его с НПАВ, который в присутствии H^+ , Me^{n+} приобретает положительный заряд [20]. Степень диссоциации ГПА уменьшается. Ионы красителя в мицеллах менее доступны для атаки ионами водорода, что может служить объяснением более медленного обесцвечивания и устойчивости катионной формы красителя в ИА в мицеллярной среде по сравнению с водной средой.

Кривая насыщения КФ свидетельствует о том, что и с ГПА, и с изополимолибдовольфраматами образуются ИА средней устойчивости. При обра-

ботке методом сдвига равновесия тангенс угла наклона зависимости $\lg A_x/(A_x - A_0) = f(\lg C_{\text{КФ}})$ соответствует формальному ступенчатому присоединению 3 и 6 молекул красителя. Для молибдовольфрамата, если предположить образование производных гептамолибдата, состав образующегося соединения можно записать формулой $(\text{КФ})_6\text{Mo}_{7-x}\text{W}_x\text{O}_{24}$.

Насыщение КФ при различных значениях кислотности растворов синтезированных 12-вольфрамфосфата, 10-молибдо-2-ванадофосфата, а также полученных в растворе $\text{H}_4\text{PbMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ и $\text{AsMo}_{10}\text{W}_2\text{O}_{40}^{3-}$ свидетельствуют о том, что достичь молярных коэффициентов выше, чем $(1.2—1.3) \cdot 10^5$, в мицеллярной среде НПАВ не удастся. Эти значения ниже, чем полученные в методиках, которые основываются на центрифугировании или флотации аналогичных ИА. Уменьшение числа присоединяемых катионов красителя и чувствительности является общей проблемой использования НПАВ [10, 11]. Мы связываем это с ослаблением кислотных свойств гетерополиокислот в мицеллярной среде за счет блокирования части отрицательного заряда при взаимодействии с НПАВ. Как и в органических растворителях или их смесях с водой [19], гетерополиокислоты, вероятнее всего, одно- или двухосновны и теряют способность присоединять более одного-двух катионов красителя. Ионам красителя становится сложно вытеснить протоны гетерополиокислоты в мицеллах НПАВ. Следует учесть и то, что КФ конкурирует за место в окружении ГПА с псевдокатионами НПАВ— Me^{n+} [20].

Увеличение избытка красителя незначительно повышает выход ИА, но зато при этом резко возрастает поглощение холостого раствора за счет избытка КФ. Выбранная кислотность явилась компромиссом между желанием максимально обесцветить несвязанные в ИА ионы КФ и необходимостью предохранения МВМК от разрушения в кислой среде. 5 мин нагревания при 30 °С достаточно для обесцвечивания избытка красителя. В дальнейшем увеличение времени нагревания приводит к одновременному небольшому снижению поглощения обоих растворов, но их разность остается уже постоянной.

В оптимальных условиях наблюдается достаточно большая разность светопоглощений растворов ионных ассоциатов МВМК и изополимолибдовольфрамата с КФ. Спектр ИА уширен по сравнению со спектром холостого раствора, поэтому максимум отклонения от аддитивности приходится на 540 нм (рис. 2).

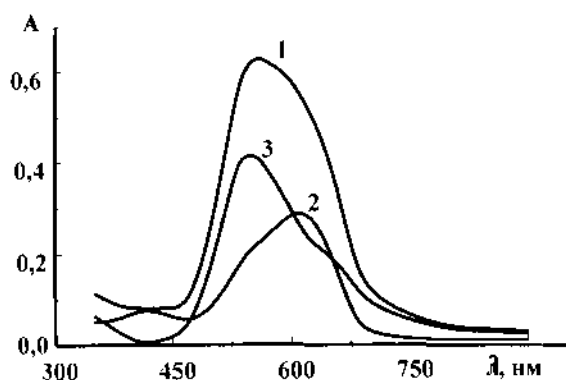


Рис. 2. Спектры поглощения растворов ассоциата КФ-МВМК (1); КФ-молибдовольфрамата (2); $\Delta A = A_2 - A_1$ (3). $C_{As} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{Mo+W} = 2.2 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2SO_4} = 0.07$, $C_{KФ} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ М; $l = 1$ см.

На основании полученных данных были выбраны оптимальные условия образования ассоциата МВМК с КФ и разработана методика определения мышьяка (V).

Градуировочный график строили согласно следующей методике. В мерные колбы на 25 мл вносили аликвоту раствора Na_3AsO_4 , содержащую от 0.2 до 2.0 мкг мышьяка, 4 мл 10^{-3} М раствора Na_2MoO_4 , 0.8 мл 10^{-3} М раствора Na_2WO_4 , 0.5 мл 0.5 М раствора H_2SO_4 и 1 мл 1 %-го свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляли водой до 20 мл, нагревали 10 мин на кипящей водяной бане и охлаждали. Вносили 1 мл 1 %-го раствора АЛМ-10 (ОП-10), 0.6 мл 10^{-3} М раствора КФ и 0.5 мл 2.5 М H_2SO_4 , разбавляли водой до метки, выдерживали 5 мин на водяной бане ($30^\circ C$). Фотометрировали при $\lambda = 540$ нм в кювете с $l = 1$ см. Уравнение градуировочного графика: $\Delta A = (1.01 \pm 0.20) \cdot 10^5 \cdot C(As^V)$, коэффициент корреляции — 0.999.

На определение $As(V)$ сильное мешающее влияние оказывает $P(V)$ ввиду образования им аналогичного ассоциата с $\epsilon_{540} = 1.31 \cdot 10^5$. Это можно использовать для совместного определения

$P(V)$ и $As(V)$ после маскирования мышьяка при помощи восстановления его до $As(III)$ Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, аскорбиновой кислотой. В то же время определению арсенат-ионов не мешают SiO_3^{2-} , Zn^{2+} , Ni^{2+} (100-кратные избытки), Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , VO_3^{3-} , $Cr_2O_7^{2-}$ (50), Cu^{2+} (10) для концентрации AsO_4^{3-} , равной $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Разработанная методика была апробирована при определении содержания мышьяка в водопроводной и минеральной водах, вытяжке из талька (таблица).

При анализе водопроводной воды оставляли ее отстаиваться на сутки, минеральную воду дегазировали. Затем отбирали 5 мл воды переносили в колбу на 25 мл, приливали 4 мл 10^{-3} М раствора Na_2MoO_4 , 0.8 мл 10^{-3} М раствора Na_2WO_4 , 0.5 мл 0.5 М раствора H_2SO_4 и 1 мл 1 %-го раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляли водой до 20 мл, нагревали 10 мин на кипящей водяной бане и охлаждали. Вносили 1 мл 1 %-го раствора АЛМ-10 (ОП-10), 0.6 мл 10^{-3} М раствора КФ и 0.5 мл 2.5 М H_2SO_4 , разбавляли водой до метки, выдерживали 5 мин на водяной бане ($30^\circ C$). Измеряли оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм в кювете с $l = 1$ см. При анализе талька навеску образца массой 10 г растворяли по ГОСТу [22] в 5 мл HCl (1:1), выпаривали до солей, обрабатывали 5 мл HCl (1:1), доводили до метки водой (25 мл). Для отделения от $P(V)$ аликвоту анализируемого образца испаряли, сухой остаток растворяли в 15 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляли 0.5 мл 0.2 М раствора сульфат-гидразина, 0.5 мл 4 М KBr , переносили в делительную воронку, прибавляли 3 мл толуола, встряхивали 2 мин. Для полноты отделения экстракцию повторяли еще 2 раза. Органическую фазу промывали 5 мл концентрированной HCl . Реэкстракцию проводили 10 мл дистиллированной воды. Подкисляли реэкстракт 1 мл 0.5 М H_2SO_4 , добавляли 0.002 М раствор перманганата калия до заметного розового окрашивания, избыток которого нейтрализовали при

Результаты определения мышьяка в реальных объектах ($P = 0.95$, $n = 6$)

Образец	As(V) ($X_{cp} \pm \Delta$), моль/л		S_r	Найдено As(V) методом ААС ($X_{cp} \pm \Delta$), мг/кг
	Введено	Найдено		
Водопроводная вода	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$(2.03 \pm 0.14) \cdot 10^{-6}$	0.07	—
	$8.00 \cdot 10^{-7}$	$(8.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	0.06	—
Минеральная вода "Царичанская"	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$(1.89 \pm 0.12) \cdot 10^{-6}$	0.06	—
Тальк	—	0.322 ± 0.010 , мг/кг	0.03	0.306 ± 0.006

помощи 0.01 М раствора NaNO_2 , объем довели до метки 25 мл. Полученный раствор анализировали по описанной выше методике.

В анализируемых водах мышьяк не обнаружен (таблица). Правильность результатов, полученных по разработанной методике, и отсутствие потерь As(V) в ходе отделения проверены методом добавок. Разработанная методика пригодна для определения мышьяка в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-7}$ до $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л, S_r не превышает 0.07. Методика перспективна для определения мышьяка в присутствии вольфрама.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реакції утворення та відновлення аскорбіновою кислотою молібдовольфрамових ізополікомплексів та гетерополікомплексу (ГПК) $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_{2}\text{O}_{40}]^{3-}$, а також їх взаємодію з кристалічним фіолетовим (КФ) у присутності нейонної ПАР (ОП-10, АЛМ-10). Показано зростання стійкості різнолігандного ГПК арсену в порівнянні з молібденовим. Розроблено методику визначення As(V) в інтервалі концентрацій 10^{-7} — 10^{-6} моль/л ($\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$), яка базується на утворенні йонного асоціату 10-молібдо-2-вольфрамоарсенату з КФ та обезбарвленні надлишку барвника шляхом підкислення в міцелярному середовищі. Методика використана для визначення As(V) у водах та тальку ($S_r < 0.07$).

SUMMARY. The reactions of formation and reduction of molybdotungsten isopolyanions and heteropolyanion (HPA) $[\text{AsMo}_{10}\text{W}_{2}\text{O}_{40}]^{3-}$ and their interaction with Crystal Violet (CV) in presence of non-ionic surfactants (OP-10, ALM-10) have been studied. Increasing of stability of mixed As (V) HPA was shown as compared with molybdenum HPA. The method of Arsenic(V) determination was developed over the concentration range from 10^{-7} to $10^{-6} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ ($\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) that is based on the formation of ion association complexes between reduced form of 10-molybdo-2-tungstenarsenate and CV and discoloring of the dye by the acidification in micellar medium. Method was used for the As(V) determination in waters and talc ($S_r > 0.07$).

1. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка. - М.: Наука, 1976.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
3. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 5. -С. 930—956.
4. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. и др. // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 9. -С. 902—920.
5. Малютина Т.М., Саввин С.Б., Орлова В.А. и др. // Там же. -1974. -**29**, № 5. -С. 925—928.
6. Francesconi K.A., Kuehnelt D. // Analyst. -2004. -**129**, № 5. -Р. 373—395.
7. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П. и др. // Журн. аналит. химии. -1984. -**39**, № 6. -С. 965—981.
8. Кузнецов В.В., Ермоленко Ю.В., Быховский Ю.Л., Шереметьев С.В. // Там же. -2002. -**57**, № 9. -С. 994—1004.
9. Вишник А.Б., Цыганок Л.П. // Вісн. ДДУ. Сер. хім. -2003. -№ 9. -С. 103—107.
10. Пилипенко А.Т., Трохименко О.М., Фалендыш Н.Ф. // Химия и технол. воды. -1994. -**16**, № 1. -С. 32—36.
11. Вакулич А.Н., Цыганок Л.П., Вишник А.Б. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 8. -С. 53—56.
12. Halasz A., Pungor E. // Talanta. -1971. -**18**, № 6. -Р. 569—575.
13. Цыганок Л.П. // Журн. аналит. химии. -1984. -**39**, № 3. -С. 425—432.
14. Цыганок Л.П., Стаценко В.П., Сорока Л.В. // Журн. неорган. химии. -1974. -**19**, вып. 9. -С. 2418—2421.
15. Цыганок Л.П., Вишник А.Б. Особенности реакций образования и восстановления гетерополикомплекс элементов III-A группы периодической системы. -Днепропетровск: Изд-во Днепроп. гос. ун-та, 1996.
16. Motomizu S., Li Z.-H. // Talanta. -2005. -**66**, № 2. -Р. 332—340.
17. Ткач В.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Днепропетровск, 1980.
18. Вишник А.Б., Вишник Е.В., Цыганок Л.П. // Вестн. ДГУ. -1998. -№ 3. -С. 59—63.
19. Вишник А.Б., Аль-Швейят М.И.А., Хлынцева С.В., Чмиленко Ф.А. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 6. -С. 1—5.
20. Горюштин Л.И., Сухан В.В. // Там же. -1996. -**62**, № 3. -С.36—39.
21. Kozhevnikov I.V. // Chem. Rev. -1998. -**98**. -Р. 171—198.
22. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые.

В.В. Загородний

ОБ ОЦЕНКЕ ВАРИАНТОВ МЕТОДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА РУДОМИНЕРАЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Приведены результаты исследований, положенных в основу разработки методики рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) гетерогенной рудоминералометаллической композиции, применяемой в производстве сварочной порошковой проволоки ПП-АН8. Показано преобладание абсорбционных эффектов над эффектами подвозбуждения. Для расчета массовых долей элементов рассмотрена возможность использования трех уравнений связи — α -коррекции, способа с применением $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ первичного возбуждающего спектра и $\Delta\mu$ -коррекции. Указан способ подготовки проб к анализу. Выполнена метрологическая аттестация выбранного метода расчета массовых долей.

Порошкообразные рудоминералометаллические смеси (композиции) широко используют в производстве сварочных материалов в качестве промежуточных технологических продуктов при изготовлении покрытия электродов и сердечников порошковых проволок (ПП). Присутствие в смесях тех или иных компонентов определяется их сварочно-технологическими свойствами (создание и формирование сварного шва заданного химического состава, имеющего определенные механические характеристики, способные выдержать динамические и статические нагрузки в процессе эксплуатации сварного соединения). При контроле качества изготовления электродов и ПП основное внимание, согласно действующей нормативно-технической документации приемо-сдаточных испытаний, уделяется контролю механических характеристик и химического состава сформированного сварного шва. Этот вид испытаний качества наиболее трудоемкий и дорогостоящий. Между тем химический состав и механические характеристики сварного шва могут быть установлены по регрессионным соотношениям между химическим составом используемой смеси и химическим составом и механическими характеристиками сварного шва, по примеру определения механических свойств проката [1].

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), способный дать результат за ограниченный промежуток времени, достаточный для корректировки состава смеси, в случае обнаружения сбоев при дозировке компонентов в процессе ее изготовления — один из наиболее подходящих методов контроля химического состава подобных технологических продуктов. Цель настоящей работы — описание исследований, положенных в основу разработки методики РФА рудоминералометаллической смеси, используемой при производстве

ПП марки ПП-АН8. Порошковая проволока ПП-АН8 предназначена для сварки конструкций из углеродистых и низколегированных сталей и содержит в своем составе железный порошок, ферросилиций марки ФС-45, низкоуглеродистый ферромарганец, рутил, полевой шпат, кремнефтористый натрий. Контролируемыми элементами являются Na, Al, Si, K, Ti, Mn, Fe.

Выбор способа расчета массовых долей определяется величинами межэлементных влияний, обусловленными количественными соотношениями элементов в рассматриваемой смеси. Особенностью данной композиции является преобладание содержания трех элементов — Ti, Mn, Fe, что должно привести к особенностям межэлементных эффектов. Расчеты межэлементных влияний выполняли по известным соотношениям [3] с использованием программы [4] для экспериментально выбранных условий возбуждения флуоресцентного рентгеновского излучения аналитических линий определяемых элементов. Для каждого определяемого элемента группы проб рассчитывали следующие параметры: дополнительное возбуждение аналитической линии излучением матрицы (γ), величину поглощения первичного и флуоресцентного излучения (в условных единицах) анализируемой пробой (η), эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра ($\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$), массовые коэффициенты поглощения (МКП) первичного ($\mu_{\tilde{\lambda}}$) и флуоресцентного излучений (μ_i) определяемого элемента анализируемыми пробами; поправки на поглощение (K_1) и дополнительное возбуждение (K_2). Состав проб, для которых были выполнены эти и последующие расчеты, включал составы механических лабораторных смесей, приготовленных для отработки методики РФА, и составы, полученные по D-оптимальному плану [17] для последующего технологического эксперимен-

Т а б л и ц а 1

Диапазон изменения массовых долей (%), дополнительное возбуждение (γ), поглощение (η), эффективные длины волн ($\tilde{\lambda}$), массовые коэффициенты поглощения первичного (μ_{λ}) и флуоресцентного (μ_i) излучений, поправки на поглощение (K_1) и дополнительное возбуждение (K_2) для элементов шихты ПП-АН8

Параметр	Na	Al	Si	K	Ti	Mn	Fe
Диапазон*	0.098–1.36	0.095–0.67	1.00–7.01	0.12–0.81	11.42–25.42	4.45–17.8	36.57–65.60
γ	0.043–0.048	0.046–0.052	0.046–0.054	0.109–0.133	0.128–0.189	0.016–0.040	0.000
η	0.954–0.959	0.950–0.957	0.949–0.956	0.883–0.902	0.841–0.887	0.962–0.984	1.000
$\tilde{\lambda}, \text{\AA}$	4.130–4.160	4.131–4.158	4.099–4.130	1.359–2.986	1.293–2.249	1.302–1.893	1.346–1.361
μ_{λ}	477–486	477–487	430–495	174–183	153–176	148–171	149–176
μ_i	7220–8355	2760–3180	1820–2080	330–386	143–171	127–175	102–141
K_1	0.883–1.020	0.887–1.018	0.887–1.018	0.909–1.041	0.958–1.023	0.947–1.159	0.961–1.121
K_2	1.000	1.000	1.000	0.986–1.007	0.989–1.042	0.992–1.015	1.000

* Остальное – содержание F и O в диапазоне 0.24–3.03, 9.39–23.80 соответственно; расчеты выполнены для следующих экспериментальных условий возбуждения флуоресцентного излучения аналитических K_{α} -линий определяемых элементов: полихроматическое первичное излучение палладиевого анода (учитывали 7 основных линий), напряжение рентгеновской трубки 25 кВ, толщина Ве-окна — 250 мкм, угол падения на образец первичного излучения $\varphi=90^\circ$, угол отбора флуоресцентного излучения $\Psi=30^\circ$.

та. Всего было использовано 70 вариантов композиций. Диапазон изменения массовых долей определяемых элементов и результаты расчетов указаны в табл. 1.

Материалы рассматриваемых смесей содержат элементы, являющиеся соседями в Периодической системе, что определяет особенности межэлементных влияний. Установлено, что величины дополнительного возбуждения (γ) аналитической линии определяемого элемента A излучением матрицы для Na, Al, Si, K не превышают 10 %; для Ti изменяются в пределах до 150 %, для Mn — до 80 %. Абсолютная величина γ для всех элементов меньше единицы. Поэтому поправка K_2 изменяется в узком диапазоне (не превышающем 5 %). Абсорбционный эффект является преобладающим матричным эффектом, величина η изменяется в узком диапазоне и близка к единице для всех элементов, а поправка K_1 может изменяться на величину свыше 20 %. Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра, рассчитанные с применением обобщенной теоремы о среднем, не постоянны и существенно зависят от химического состава. Для элементов K, Ti, и Mn они могут изменяться почти в два раза. Массовые коэффициенты поглощения (МКП) для эффективной длины волны первичного возбуждающего спектра Ti, Mn, Fe сопоставимы с МКП для аналитической линии этих элементов. Пренебрежение поправкой K_2 не приведет к погрешностям,

превышающим допустимые при анализе сложных технологических смесей. Из-за непостоянства $\tilde{\lambda}_{\gamma\phi}$ ряда элементов применение в расчетах поглощающих характеристик первичного излучения одного значения $\tilde{\lambda}_{\gamma\phi}$ для анализируемых проб и образца сравнения может привести к значительным погрешностям [5]. Необходимо установить, чем вызвано такое непостоянство и на основе этого выбрать способы расчета массовых долей, учитывающие это непостоянство в явном или неявном виде.

Зависимость эффективных длин волн ряда определяемых элементов — K, Ti, Mn и Fe — от химического состава для принятых условий возбуждения обусловлена селективным поглощением первичного излучения этими элементами. Функция $P(\lambda)=g(\lambda)\cdot f(\lambda)$ [6], используемая при расчетах эффективных длин волн, в интервале $[\lambda_0, \lambda_K^A]$, где λ_0 — длина волны коротковолновой границы тормозного спектра; λ_K^A — длина волны К-края поглощения определяемого элемента A (при анализе по К-спектрам), может иметь скачки, связанные с наличием К-скачков поглощения в этом интервале элементов, атомный номер которых больше атомного номера определяемого элемента A. Скачки функции $P(\lambda)$ обусловлены скачками функции $f(\lambda)$. Как показано в работах [5, 7, 8], между величинами $\tilde{\lambda}_K, \tilde{\lambda}_{Ti}, \tilde{\lambda}_{Mn}$ и скачками соответствующих функций $\Delta f^A(\lambda)$ может быть установлена функциональная связь. Величины скач-

ков рассчитывают как сумму разности функций $f^A(\lambda)$ с длинами волн, ближайшими за К-краями поглощения "мешающих" элементов B_i , $\sum_{i=1}^n f(\lambda_{K_i}^{B_i} + 0.001A^0)$, и перед К-краями поглощения этих же элементов, $\sum_{i=1}^n f(\lambda_{K_i}^{B_i} - 0.001A^0)$:

$$\Delta f^A(\lambda) = \sum_{i=1}^n [f(\lambda_{K_i}^{B_i} + 0.001) - f(\lambda_{K_i}^{B_i} - 0.001)], \quad (1)$$

где суммирование ведут по количеству n "мешающих" элементов, длины волн К-краев поглощения которых попадают в диапазон $[\lambda_0, \lambda_K^A]$. Например, для марганца:

$$\Delta f^{Mn}(\lambda) = f^{Mn}(\lambda_K^{Fe} + 0.001) - f^{Mn}(\lambda_K^{Fe} - 0.001), \quad (2)$$

а для калия

$$\Delta f^K(\lambda) = [f^K(\lambda_K^{Fe} + 0.001) + f^K(\lambda_K^{Mn} + 0.001) + f^K(\lambda_K^{Ti} + 0.001)] - [f^K(\lambda_K^{Fe} - 0.001) + f^K(\lambda_K^{Mn} - 0.001) + f^K(\lambda_K^{Ti} - 0.001)]. \quad (3)$$

Для расчета скачка $\Delta f^A(\lambda)$ могут быть использованы соотношения [8], содержащие также отношения величин $f^A(\lambda_K + 0.001)$ и $f^A(\lambda_K - 0.001)$:

$$\Delta f^A(\lambda) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{f^A(\lambda_{K_i}^{B_i} + 0.001)}{f^A(\lambda_{K_i}^{B_i} - 0.001)} \right]. \quad (4)$$

Соотношение (4) для марганца имеет одно, для калия — три слагаемых.

Расчетами установлено, что $\tilde{\lambda}_{Mn}$ имеет две группы значений — в области длин волн, меньших длины волны К-края поглощения железа (в интервале значений 1.300—1.360 Å) и за К-краем поглощения железа (в интервале 1.750—1.893 Å). Зависимость $\tilde{\lambda}_{Mn}$ от скачков поглощения железа в функции $\Delta f^{Mn}(\lambda)$ показана на рис. 1 для обоих интервалов $\tilde{\lambda}_{Mn}$. Подробная интерпретация такой зависимости дана в работе [8] и связана с изменением в пробах массовой доли железа, что влечет за собой перераспределение вкладов участков тормозного спектра в возбуждение флуоресцентного излучения марганца. Вторая группа значений $\tilde{\lambda}_{Mn}$ (рис. 1, б) характерна для проб с относительно низким содержанием железа (в диапазоне

36—54 %). При использовании в расчетах $\Delta f^{Mn}(\lambda)$ соотношения (4) получены зависимости аналогичного вида. Для титана получены три группы значений $\tilde{\lambda}_{Ti}$ — в области длин волн, меньших длин волны К-края поглощения железа (интервал 1.293—1.430 Å); непосредственно перед длиной волны К-края поглощения марганца (в интервале 1.800—1.885 Å) и в области длин волн, примыкающих к длине волны К-края поглощения титана с его коротковолновой стороны (до длины волны К-края поглощения титана, в интервале 2.100—2.250 Å). Наличие трех групп значений $\tilde{\lambda}_{Ti}$ отражает влияние скачков поглощения железа и марганца, обусловленное изменением массовой доли этих элементов, и перераспределением в связи с этим участков тормозного спектра, реально возбуждающих флуоресцентное излучение титана. Наиболее вероятные величины $\tilde{\lambda}_{Ti}$ расположены вблизи длины волны К-края поглощения титана (2.100—2.250 Å). Зависимость $\tilde{\lambda}_{Ti}$ от суммарной разности скачков поглощения железа и марганца в

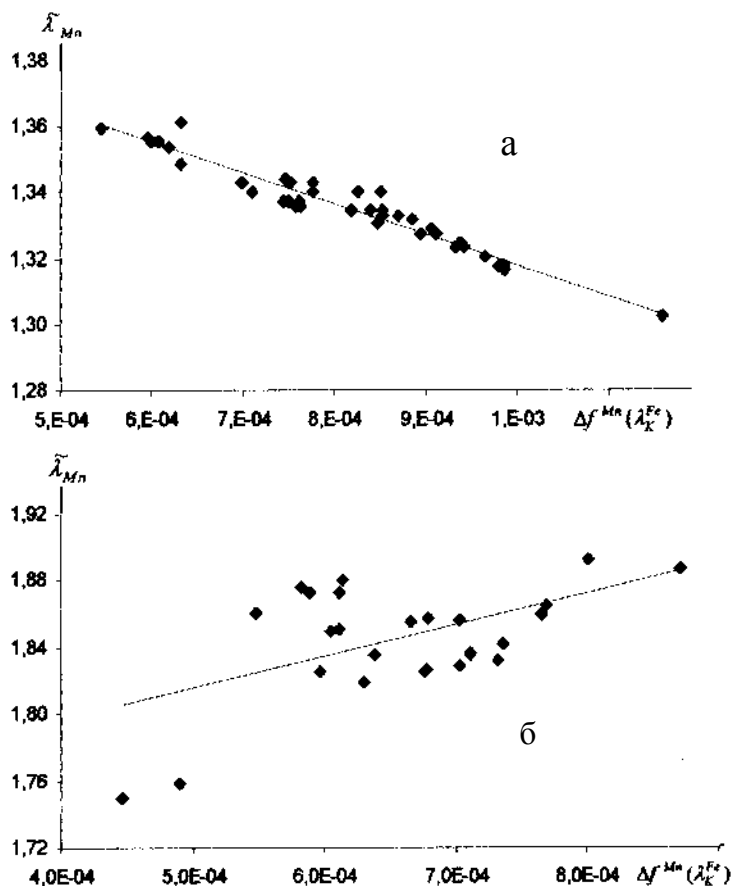


Рис. 1. Зависимость эффективной длины волны марганца, Å, от скачков функции $\Delta f^{Mn}(\lambda_K^{Fe})$ в интервале перед (а) и за (б) длиной волны К-края поглощения железа, рассчитанных по соотношению (2).

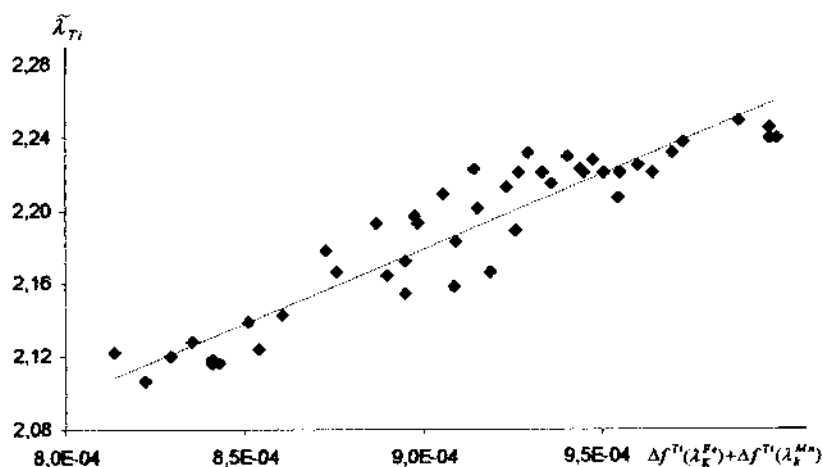


Рис. 2. Зависимость эффективной длины волны титана, Å, от скачков функции $\Delta f^{\text{Ti}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}}) + \Delta f^{\text{Ti}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Mn}})$ в интервале перед длиной волны К-края поглощения титана.

функции $\Delta f^{\text{Ti}}(\lambda)$ в указанном интервале длин волн показана на рис. 2. Для двух других интервалов длин волн зависимости аналогичны показанным на рис. 1, а и характерны для проб с относительно высоким суммарным содержанием в них железа и марганца.

Между длинами волн коротковолновой границы тормозного спектра λ_0 и К-краем поглощения калия находятся скачки поглощения трех элементов. Эффективная длина волны $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$ имеет четыре группы значений: в области длин волн, меньших длины волны К-края поглощения железа (в интервале 1.360—1.440 Å); между длинами волн К-краев поглощения железа и марганца (интервал 1.860—1.880 Å); марганца и титана (интервал 2.150—2.390 Å); за длиной волны К-края поглощения титана (в интервале 2.780—2.990 Å). Наиболее вероятные значения $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$ расположены в последнем интервале. Зависимость $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$ от суммарной разности скачков поглощения железа, марганца и титана в этом интервале показана на рис. 3. Для других интервалов изменения $\tilde{\lambda}_{\text{K}}$ коррелируют лишь с длинами волн К-скачков поглощения титана в функции $\Delta f^{\text{K}}(\lambda)$ — элемента, наиболее близкого по атомному номеру к калию.

Эффективные длины волн первичного возбуждающего спектра натрия, алюминия, кремния отличаются относительным постоянством, так как флуоресценцию этих элементов возбуждает смешанное излучение: $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ этих элементов

близки к средней величине длин волн в этом интервале тормозного и характеристического возбуждающего спектра.

Таким образом, изменение массовых долей и величин скачков поглощения "мешающих" элементов в интервале $[\lambda_0, \lambda_{\text{K}}^{\text{A}}]$ приводит к эффектам селективного поглощения первичного излучения, перераспределению возбуждающих флуоресцентное излучение участков тормозного спектра, непостоянству и многозначности эффективных длин волн определяемых элементов А.

Как следует из изложенного, $\tilde{\lambda}_{\text{A}}$ и $\Delta f^{\text{A}}(\lambda)$ могут быть связаны регрессионным соотношением вида:

$$\tilde{\lambda}_{\text{A}} = a_{0,\text{A}} + a_{1,\text{A}} \cdot \Delta f^{\text{A}}(\lambda), \quad (5)$$

где в качестве $\Delta f^{\text{A}}(\lambda)$ могут быть использованы для определяемых элементов А соотношения вида (1) или (4). Вид функции $\Delta f^{\text{A}}(\lambda)$ определяет точность аппроксимации функциональной связи (5).

Выбор способа расчета массовых долей определяемых элементов анализируемых проб данной рудоминералометаллической композиции связан с установленными особенностями межэлементных влияний — преобладанием абсорбционных эффектов над эффектами подвозбуждения, наличием эффекта селективного поглощения первичного излучения для ряда определяемых элементов

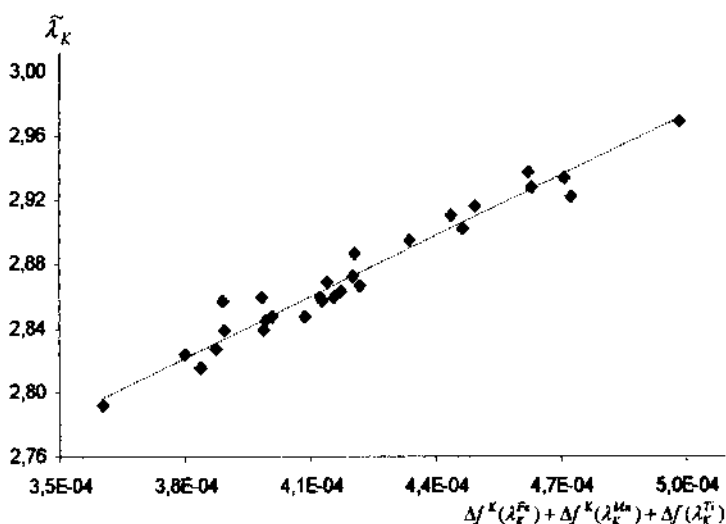


Рис. 3. Зависимость эффективной длины волны калия, Å, от скачков функции $\Delta f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Fe}}) + \Delta f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Mn}}) + \Delta f^{\text{K}}(\lambda_{\text{K}}^{\text{Ti}})$ в интервале за длиной волны К-края поглощения калия.

и зависимостью эффективных длин волн первичного возбуждающего спектра от химического состава. Для расчета массовых долей элементов при РФА разнообразных материалов применяют универсальное уравнение связи — метод фундаментальных параметров (МФП) [2, 16]. Применение МФП в общем виде к рассматриваемой сложной гетерогенной композиции может не обеспечить сходимость итерационного процесса к действительным массовым долям определяемых элементов анализируемых проб [19]. Использование упрощенных уравнений связи в условиях постоянства некоторых параметров при анализе конкретных однотипных объектов дает возможность обеспечить сходимость [5, 8]. Исследовали применимость трех таких уравнений: α -коррекции в варианте, изложенном в работе [9]; варианта МФП с использованием эффективной длины волны первичного излучения в расчете поглощающих характеристик проб определяемого элемента, [10]; способа $\Delta\mu$ -коррекции [7, 8]. Способ α -коррекции используют для анализа горных пород. Достоинства его связаны со способом определения коэффициентов влияния, не привязанных к диапазону вариации состава, являющимися универсальными для конкретных условий возбуждения рентгеновской флуоресценции. Вариант МФП с эффективной длиной волны также используют в расчете массовых долей при РФА горных пород [6]. Этот способ позволяет в явном виде учесть непостоянство эффективных длин волн первичного возбуждающего излучения. Горные породы формально-упрощенно можно считать бинарной или тройной смесью компонентов (SiO_2 – Al_2O_3 – CaO , иногда MgO) с добавками примесей, и использование этих двух способов расчета массовых долей для проб рассматриваемого композита, в котором преобладает содержание трех элементов, оправдано. В способе $\Delta\mu$ -коррекции в явном виде можно учитывать непостоянство эффективных длин волн определяемых элементов.

При расчете массовых долей в способе α -коррекции решали систему уравнений вида:

$$C_i = \frac{I_i}{I_i^{0.c}} \cdot C_i^{0.c} \cdot \frac{1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j}{1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j^{0.c}}, \quad (6)$$

где I_i , $I_i^{0.c}$ — интенсивности аналитической линии i -го определяемого элемента анализируемой пробы и образца сравнения (о.с); α_{ij} — коэффициенты влияния, взятые из работы [9]; C_j , $C_j^{0.c}$ — массовые доли j -х элементов в пробе и образце сравнения.

При использовании варианта МФП с эффективной длиной волны авторы [10] полагали, что $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ определяемых элементов анализируемых проб и образца сравнения имеют одинаковую величину. Ими установлено, что погрешности такого упрощения при расчете поправок K_1 и K_2 не превышают 0.5 %, если в качестве образца сравнения для всех типов горных пород брать средний состав. Однако в отличие от РФА горных пород, как показано выше, использование одного значения $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ для образца сравнения и анализируемых проб может привести к значительным погрешностям. Поэтому в алгоритме расчета массовых долей этого способа на каждом шаге итерации вычисляли новые значения эффективных длин волн определяемых элементов в поправке на поглощение. Массовые доли рассчитывали по соотношению:

$$C_i = C_{0,i} \cdot K_1, \quad (7)$$

где $C_{0,i} = I_i / I_i^{0.c} \cdot C_i^{0.c}$ — нулевое приближение; K_1 — поправка на поглощение:

$$K_1 = \frac{(\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_{\tilde{\lambda}_1})^{\text{пр}}}{(\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_{\tilde{\lambda}_1})^{0.c}}, \quad (8)$$

здесь $\chi_{\tilde{\lambda}} = \mu_{\tilde{\lambda}} / \sin \varphi$; $\chi_{\tilde{\lambda}_1} = \mu_{\tilde{\lambda}_1} / \sin \phi$; $\mu_{\tilde{\lambda}}$ и $\mu_{\tilde{\lambda}_1}$ — МКП i -го определяемого элемента для эффективной длины волны первичного излучения и аналитической линии соответственно; φ и ϕ — угол падения первичного излучения и отбора флуоресцентного излучения соответственно. Индекс "пр" относится к анализируемой пробе, "о.с" — к образцу сравнения.

В методе $\Delta\mu$ -коррекции поправку K_1 каждого определяемого элемента представляли в виде линейного регрессионного соотношения:

$$K_1 = a_{0,i} + a_{1,i} \Delta\chi_{\Sigma,i}, \quad (9)$$

где $a_{0,i}$, $a_{1,i}$ — коэффициенты регрессии;

$$\Delta\chi_{\Sigma,i} = (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_{\tilde{\lambda}_1})^{0.c} - (\chi_{\tilde{\lambda}} + \chi_{\tilde{\lambda}_1})^{\text{пр}}. \quad (10)$$

С учетом этого для расчета массовой доли определяемых элементов использовали систему уравнений способа $\Delta\mu$ -коррекции:

$$C_i = C_{0,i} (a_{0,i} + a_{1,i} \Delta\chi_{\Sigma,i}), \quad (11)$$

где $C_{0,i}$ — нулевые приближения, как в соотношении (7). При решении системы уравнений (11) на каждом шаге итераций уточняли $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ по соотношению (5). Указанное соотношения для калия, титана и марганца аппроксимировали полиномом 1-й степени, где для функции $\Delta f^A(\lambda)$ использовали выражения вида (1), (4). Предваритель-

ная статистическая обработка зависимостей вида (5) позволила выбрать вид функции (1) или (4) и количество слагаемых в этих соотношениях по наибольшей точности аппроксимации полученной регрессионной связи. Установлено, что в качестве $\Delta f^A(\lambda)$ необходимо брать соотношения вида (4). Для марганца наиболее высокий коэффициент аппроксимации ($R^2=0.9632$) получен для значений $\tilde{\lambda}_{Mn}$ в области перед длиной волны К-края поглощения железа. Для титана в соотношении (4) необходимо брать 2 слагаемых, учитывающих вклады скачков поглощения марганца и железа для значений $\tilde{\lambda}_{Ti}$ в области перед длиной волны К-края поглощения титана ($R^2=0.9469$). Для калия в этом же соотношении (4) необходимо брать одно слагаемое, отражающее влияние скачков поглощения только титана как элемента, наиболее близкого спектроскопически к калию. Наибольший коэффициент аппроксимации ($R^2=0.9855$) получен для значений $\tilde{\lambda}_K$ перед длиной волны К-края поглощения титана и за длиной волны К-края поглощения марганца. Коэффициенты регрессии для аппроксимации зависимости (9) приведены в табл. 2. В качестве численного алгоритма в расчете массовых долей использовали метод простых итераций [11]. Цикл расчетов завершали, когда

$$|C_{A,n-1} - C_{A,n}| \leq \varepsilon_A, \quad (12)$$

здесь ε_A характеризовала суммарную погрешность определения элемента А. Установлено, что для всех величин ε_A (0.01 % мас.) итерации сходятся за 3–5 шагов во всем интервале изменения массовых долей. Точность расчета массовых долей каждым из способов оценивали по величине относительной погрешности с использованием теоретических интенсивностей определяемых элементов. Величину относительной погрешности

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты регрессии при аппроксимации зависимости $K_1 = f(D_{ms})$

Определяемый элемент	a_0	a_1	R^2
Na	0.9996	$-6.0 \cdot 10^{-5}$	0.998
Al	0.9995	$-1.0 \cdot 10^{-4}$	0.998
Si	0.9995	$-2.0 \cdot 10^{-4}$	0.997
K	1.0001	$-1.1 \cdot 10^{-3}$	0.996
Ti	1.0016	$-1.7 \cdot 10^{-3}$	0.976
Mn	1.0003	$-2.3 \cdot 10^{-3}$	0.993
Fe	0.9997	$-2.6 \cdot 10^{-3}$	0.997

расчета массовых долей вычисляли по уравнению:

$$\delta_A = \frac{C_A^{\text{расч}} - C_A^{\text{д}}}{C_A^{\text{д}}}, \quad (13)$$

где $C_A^{\text{расч}}$ — массовая доля элемента А, рассчитанная одним из исследуемых способов расчета; $C_A^{\text{д}}$ — действительная массовая доля элемента А в данной смеси.

Оценку стандартного отклонения погрешности выполняли по соотношению

$$S_{\delta} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{\delta}_A - \delta_{A,i})^2}{n-1}}, \quad (14)$$

где $\bar{\delta}_A$ — среднее значение величины δ_A , рассчитанное по n пробам:

$$\bar{\delta}_A = \frac{\sum_{k=1}^n \delta_{A,k}}{n} \quad (15)$$

(в идеале соотношения (14) и (15) стремятся к 0). Расчеты величин (14) и (15) были выполнены для всех определяемых элементов каждым из исследуемых способов расчета массовых долей и приведены в табл. 3. Из нее следует, что стандартные отклонения S_{δ} определения элементов всех сравниваемых способов при расчете по теоретическим интенсивностям статистически не различимы.

Для отработки методики в реальных условиях проведения анализа были подготовлены градуировочные и контрольные смеси. Компоненты смесей отбирали с линии приготовления реальных промышленных ПП с последующим многократным определением их состава химическими методами. При контроле состава готовых смесей интенсивность аналитических линий определяемых элементов измеряли на рентгеновском многоканальном спектрометре СРМ-20М, имеющем рентгеновскую трубку БХВ-13 с палладиевым анодом. Рентгеновская трубка работала в режиме 25 кВ, 70 мА. Спектрометр снабжен каналами для измерения интенсивности аналитических K_{α} -линий Na, Al, Si, K, Ti, Mn, Fe.

В реальной порошкообразной рудоминерало-металлической композиции гранулометрический состав компонентов может изменяться в пределах, предусмотренных техническими условиями. Это может оказывать влияние на результат определения элементного состава смеси. Для иллюстрации влияние размера частиц одного из компо-

Т а б л и ц а 3

Величины, характеризующие погрешности результатов анализа при различных способах расчета массовых долей с использованием теоретических и экспериментальных интенсивностей определяемых элементов

Определяемый элемент	Теоретические интенсивности						Экспериментальные интенсивности					
	α -коррекция		способ с $\tilde{\lambda}_{эф}$		$\Delta\mu$ -коррекция		α -коррекция		способ с $\tilde{\lambda}_{эф}$		$\Delta\mu$ -коррекция	
	$\bar{\delta}_A$	$S\delta$	$\bar{\delta}_A$	$S\delta$	$\bar{\delta}_A$	$S\delta$	$\bar{\delta}_A$	$S\delta$	$\bar{\delta}_A$	$S\delta$	$\bar{\delta}_A$	$S\delta$
Na	0.0302	0.0321	0.0178	0.0224	0.0108	0.0165	-0.1606	0.578	0.0765	0.303	0.2230	0.764
Al	0.0248	0.0578	0.0109	0.0530	0.0187	0.0591	0.1510	0.161	0.0396	0.136	0.0877	0.212
Si	0.0169	0.0856	0.0124	0.0322	0.0030	0.0819	-0.1377	0.124	0.0009	0.140	0.0013	0.142
K	0.0355	0.0850	0.0244	0.0799	0.0206	0.0813	-0.0671	0.117	0.0256	0.144	0.0223	0.139
Ti	0.0043	0.0136	-0.0096	0.0156	-0.0169	0.0269	-0.0497	0.071	-0.0095	0.042	-0.0186	0.057
Mn	0.0037	0.0121	-0.0030	0.0122	-0.0063	0.0171	0.0334	0.106	-0.0105	0.091	-0.0107	0.094
Fe	-0.0079	0.0133	0.0014	0.0119	0.0043	0.0149	0.0328	0.032	0.0075	0.028	0.0093	0.030

нентов — ферромарганца — на изменение интенсивности K_α -линий марганца, железа и титана показано на рис. 4. Изучаемая трехкомпонентная смесь имитировала композицию шихты ПП-АН8, поскольку в ней присутствовали только железный порошок, рутил и ферромарганец — из этих компонентов на 85—90 % состоит реальная смесь. Гранулометрический состав ферромарганца в смесях изменяли последовательно от 300 до 15 мкм, гранулометрический состав железного порошка и рутила в этих смесях был представлен полидисперсными порошками одинакового, но индивидуального для каждого компонента распределения частиц по размерам. Интенсивности K_α -линий железа, марганца и титана измеряли в данном эксперименте на приборе БАРС-3 (Мо-анод,

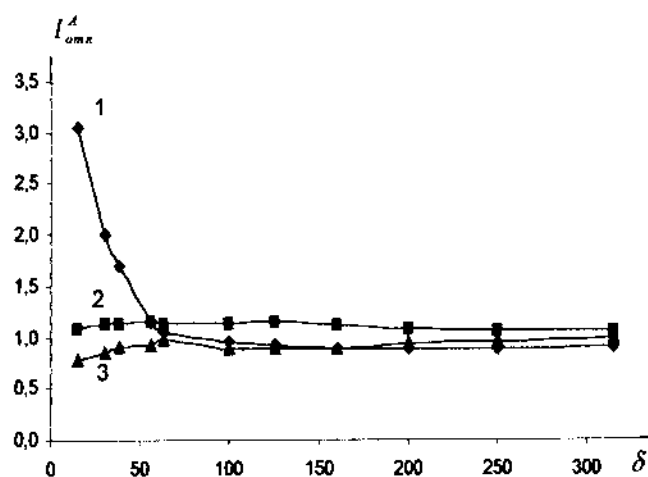


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности аналитических K_α -линий марганца (1), титана (2) и железа (3) от размера частиц ферромарганца (мкм).

24 кВ), материал смесей помещали в кювету прибора в состоянии свободной насыпки, слегка придавливая предметным стеклом. Интенсивность K_α -линии марганца с изменением размера частиц ферромарганца варьируется в значительных пределах, что связано с изменением числа излучаемых частиц ферромарганца в единице объема излучающего слоя излучателей [18]. Из-за эффектов обволакивания [12] частицами малых размеров ферромарганца интенсивность K_α -линий титана и железа уменьшается, что может вносить значительную погрешность в результаты их определения. Аналогичные эффекты могут быть при изменении размера частиц остальных компонентов смеси. Традиционный способ гомогенизации — получение литых стеклообразных дисков сплавлением с флюсом — не пригоден из-за наличия большого количества металлических порошков и ферросплавов. По этой же причине другой традиционный способ — измельчение — также непригоден. Как показано в работе [13], трехминутное измельчение проб смеси ПП-А8 в измельчителе HSM-100 фирмы Herzog приводит к росту интенсивностей K_α -линии железа и уменьшению интенсивности других элементов в результате эффекта обволакивания. Однако в полидисперсной смеси влияние гранулометрического состава на интенсивность аналитических линий определяемых элементов сглажено, а в стабильном технологическом процессе гранулометрический состав компонентов практически постоянен. При ограниченном времени для проведения анализа обеспечить необходимую оперативность можно путем отказа от традиционных и малоэффективных способов пробоподготовки и выполнять анализ прессован-

ных полидисперсных таблеток-излучателей из порошков шихты непосредственно после ее отбора из смесителя. Для улучшения точности результатов анализа необходимо найти (ввиду неоднородности смеси) оптимальное число параллельных анализируемых проб.

Как показано в работе [13], дисперсия определения массовых долей элементов быстро уменьшается при переходе от $n=2$ к $n=8-10$, где n — число параллельных излучателей, изготовленных после домешивания в течение 10–15 мин отобранных в разных участках смесителя объемом 1 м^3 10 параллельных образцов мерным стаканом объемом 25 см^3 . Таким образом, при расчете массовых долей определяемых элементов по экспериментальным данным на стадии разработки методики из каждой полидисперсной градуировочной и контрольной смесей изготавливали 10 параллельных таблеток-излучателей. Гранулометрический состав полидисперсных компонентов смесей отвечал стандартным технологическим условиям производства ПП. При контроле состава производственных смесей поступали аналогично. Измерения интенсивности аналитических линий определяемых элементов каждой таблетки выполняли не менее 2 раз. Связь между $\tilde{\lambda}_A$ и функцией $\Delta f^A(\lambda)$ (при использовании способа $\Delta\mu$ -коррекции) задавали соотношениями такого же вида, как в расчетах по теоретическим интенсивностям. Величину ϵ_A задавали индивидуально, исходя из величин погрешностей, полученных при использовании теоретических интенсивностей.

Для обеспечения сходимости итерационных циклов к действительным значениям массовых долей определяемых элементов анализируемых проб необходимо согласование теоретических и экспериментальных интенсивностей [14], так как в основе расчетов поправок на взаимное влияние элементов в рассматриваемых способах лежат выражения для интенсивности гомогенного образца, а сварочные композиты являются гетерогенными. Это необходимо для коррекции нулевых приближений. Такую связь задавали в виде полинома первой степени:

$$I_{\text{теор}}^A = b_{0,A} + b_{1,A} \cdot I_{\text{эксп}}^A, \quad (16)$$

где $I_{\text{теор}}^A$ — расчетная относительная интенсивность определяемого элемента A; $I_{\text{эксп}}^A$ — экспериментальная относительная интенсивность того же элемента; $b_{0,A}$, $b_{1,A}$ — коэффициенты регрессии.

Для нахождения коэффициентов регрессии (16) использовали 22 градуировочные и контрольные пробы. Коэффициент R^2 , характеризующий точ-

ность аппроксимации, был равен: 0.546 для Na; 0.942 — Al; 0.883 — Si; 0.892 — K; 0.968 — Ti; 0.973 — Mn; 0.906 — Fe. Низкий коэффициент R^2 натрия связан с высокой остаточной дисперсией смешивания для компонента, содержащего этот элемент, ввиду его низкой массовой доли в смесях и неоднородностью смесей из-за влияния гранулометрического состава в пределах излучающего слоя натрия. Погрешности определения массовых долей элементов каждым из трех исследуемых способов расчета, вычисленные по соотношениям (14) и (15) в виде относительных величин стандартного отклонения погрешности от среднего, приведены в табл. 3.

Результаты расчета величин, являющихся оценками погрешностей определения массовых долей элементов различными способами, приведенные в табл. 3, демонстрируют отличия этих величин для теоретических и экспериментальных интенсивностей. Погрешности, оцененные по экспериментальным данным, поскольку в них включены результаты измерений 10 параллельных проб, превышают погрешности теоретических данных. Случайная составляющая в расчетах по теоретическим данным отсутствует. Установлено, что величины стандартных отклонений суммарной погрешности экспериментальных данных всех трех способов расчета массовой доли каждого определяемого элемента, сопоставленные по G-критерию Кохрена, являются (кроме Na) однородными, то есть принадлежат одной генеральной совокупности. Исходя из этого результата, более точным способом расчета массовой доли определяемого элемента следует считать тот, для которого средняя величина относительной погрешности по соотношению (15) ближе к нулю. Из табл. 3 видно, что для всех элементов этому условию удовлетворяют 2 способа: с $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ и $\Delta\mu$ -коррекции. Способ α -коррекции для данного диапазона состава проб и условий проведения анализа не является универсальным. Для его реализации для данных смесей необходима коррекция величин коэффициентов влияния. Из двух способов — $\tilde{\lambda}_{\text{эф}}$ и $\Delta\mu$ -коррекции — предпочтение следует отдать последнему. Достоинство его заключается в простоте вычислительного алгоритма при практически одинаковой для данного гетерогенного объекта точности анализа обоих методов.

Проведенные исследования позволили разработать методику рентгенофлуоресцентного определения элементного состава гетерогенной рудоминералометаллической композиции, используемой для производства порошковой проволоки ПП-АН8. Методика применяется для контроля ка-

чества дозировки и смешивания компонентов смеси. Технологическая аппаратура дозирочных линий при взвешивании компонентов смеси имеет ограниченную точность, дополнительные погрешности могут возникать при отборе проб из-за наличия остаточной дисперсии смешивания и при выполнении рентгенофлуоресцентного анализа. Отсюда следует, что не может быть абсолютного совпадения состава контролируемой смеси рентгенофлуоресцентным методом и ее рецептурного значения. Достоверное заключение об использовании полученной смеси в дальнейших дорогостоящих технологических операциях (этап непосредственного изготовления ПП) можно сделать, если результат РФА этой смеси метрологически обоснован. С этой целью в соответствии с методическими указаниями [15] была проведена метрологическая аттестация методики рентгенофлуоресцентного анализа рудоминералометаллической смеси, используемой в производстве ПП-АН8, массовые доли элементов которой рассчитывали способом $\Delta\mu$ -коррекции. По стандартной процедуре определены показатели точности P_T и воспроизводимости P_B , которые не превысили нормированных величин 0.75 и 0.85 соответственно. Аттестованный рентгенофлуоресцентный метод контроля химического состава смесей может быть использован для последующего расчета химического состава металла шва и его механических свойств по аналогии с работой [1], если предварительно найдены регрессионные соотношения, связывающие эти величины.

РЕЗЮМЕ. Описано дослідження, які є підґрунтям для розробки методики рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) гетерогенної рудомінералометалевої композиції, застосованої у виробництві зварювального порошкового дроту ПП-АН8. Показано переважний вплив абсорбційних ефектів. Для розрахунків масових часток елементів, що визначаються, розглянута можливість використання трьох рівнянь зв'язку — α -корекції, способу з використанням ефективної довжини хвилі первинного збуджуючого спектру і $\Delta\mu$ -корекції. Наведено метод підготовки проб до аналізу. Виконана метрологічна аттестація обраного способу розрахунків масових часток елементів.

SUMMARY. The explorations were considered, for XRF analysis method of ore-mineral-metallic heterogeneous composition of the PP-AN8 flux-coved wire were established. Interelement effects were established for the burden components of the PP-AN8. The predominance of absorption effects was demonstrated. The change of effective wavelength of primary excite spectrum for line of elements was founded. The mass parts of determined components are calculated by the three methods: α -correction method, simplified fundamental parameter method (SFPM), and by $\Delta\mu$ -correction method. A method was proposed for the sample preparation. Metrological certification was performed for selected method of analysis.

1. Сударев В.П., Демидович В.Н. // Завод. лаборатория. -1988. -54, № 1. -С. 65.
2. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. / Под ред. Н.Ф. Лосева. -Новосибирск: Наука, 1991.
3. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. -Новосибирск: Наука, 1984.
4. Павлинский Г.П., Ревенко А.Г., Величко Ю.И. // Завод. лаборатория. -1977. -43, № 4. -С. 433.
5. Загородний В.В., Карманов В.И., Гордеева Г.Л. // Журн. аналит. химии. -1988. -43, № 12. -С. 2156.
6. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. -Новосибирск: Наука, 1977.
7. Загородний В.В., Карманов В.И., Сталинская А.Г. // Журн. аналит. химии. -1991. -46, № 11. -С. 2263.
8. Загородний В.В. // Там же. -2003. -58, № 4. -С. 408.
9. Финкельштейн А.Л., Гуничева Т.Н., Афонин В.П. // Там же. -1984. -39, № 3. -С. 397.
10. Афонин В.П., Пискунова Л.Ф., Гуничева Т.Н., Финкельштейн А.Л. // Там же. -1982. -37, № 7. -С. 1239.
11. Калиткин Н.Н. Численные методы. -М.: Наука. 1978.
12. Загородний В.В., Карманов В.И. // Завод. лаборатория. -1985. -51, № 12. -С. 22.
13. Карманов В.И., Загородний В.В. // Там же. -1989. -55, № 6. -С. 31.
14. Борхадоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. -Магадан: Дальневосточное отд. РАН, 1999.
15. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов: Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
16. Revenko A.G. // X-Ray Spectrometry. -2002. -31, № 3. -P. 264—273.
17. Налимов В.В. Теория эксперимента. -М.: Наука, 1977.
18. Загородний В.В. // Журн. аналит. химии. -1992. -47, № 8, -С. 1428—1438.
19. Китов Б.И. // Там же. -2002. -56, № 2. -С. 151—156.

Альтернативна хімічна енергетика

Об'єднана сесія наукових рад НАН України з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія"

11—15 вересня 2006 року за ініціативою академіка С.В. Волкова (Інститут загальної та неорганічної хімії (ІЗНХ) ім. В.І. Вернадського НАН України) на базі Львівського національного університету ім. Івана Франка (ЛНУ) відбулась виїзна сесія наукових рад НАНУ з проблем "Неорганічна хімія" та "Електрохімія" за тематикою "Альтернативна хімічна енергетика" (АХЕ).

У вступному слові член-кореспондент А.Г. Білоус (ІЗНХ) відзначив, що проблеми, які стосуються природних енергоносіїв і альтернативної енергетики, актуальні для нашої країни і взагалі для всього людства, оскільки вичерпуються запаси нафти, газу, інших видів природного палива, значно погіршилась екологія завдяки енергетичному навантаженню на оточуюче середовище.

Виступ голови наукової ради НАН України з проблеми "Електрохімія" А.О. Омельчука на підтвердження актуальності тематики сесії супроводжувався конкретними прикладами і даними, які були обговорені на I Міжнародному конгресі з альтернативної енергетики, нещодавно проведеного в Росії. Він закликав учасників сесії поряд із дискусією по доповідях висловити конкретні пропозиції щодо розвитку найбільш актуальних для України наукових напрямів фундаментальних досліджень з АХЕ — вирішення прикладних питань, розвитку сучасних новітніх технологій, ресурсозбереження, розв'язання кола екологічних проблем.

Декан хімічного факультету ЛНУ Я.М. Каличак тепло привітав усіх присутніх, що зібралися на львівській землі у рік, коли святкуються ювілеї міста Львова, видатного сина України Івана Франка, університету, і побажав науковцям плідної корисної роботи.

На шести засіданнях було заслухано 23 наукові доповіді, тематика яких охоплювала загальні питання АХЕ, проблеми водневої енергетики, хімічні джерела струму, інші джерела енергії (у тому числі біопаливо, паливні комірки), а також нові матеріали та підходи до їх створення для АХЕ.

У доповіді Л.Х. Козіна та С.В. Волкова (ІЗНХ) були висвітлені проблеми водневої енергетики, яка виникла у 70-х роках минулого століття як альтернатива вуглецевій енергетиці. Окреслені найбільш перспективні технології одержання енергоємного водню, серед яких атомно-воднева енергетика, відновні джерела енергії. Детально досліджені методи одержання водню електролізом води, методи розробки нових високо-економічних електролізів, каталізаторів для виробництва конверсійного водню з природного газу та метанолу, нових конструкцій воднево-кисневих паливних елементів, нових енергоакуюлюючих речовин.

Можливості застосування нового методу нерезонансних фотохімічних перетворень з низькими енерговитратами молекул газової фази у зоні дії оптично-

го ближнього поля, а також використання його феномену для вирішення деяких проблем водневої енергетики та екології були розглянуті у доповіді члена-кореспондента В.М. Огєнка (ІЗНХ). Про методи синтезу і дослідження властивостей композиційних мембранних матеріалів для селективного виділення водню з газових сумішей йшлося у доповіді В.М. Беякова і О.В. Пальчика (ІЗНХ). Фотокаталітичному одержанню молекулярного водню з водних розчинів електронодонорів за участю наноструктур на основі сульфідів кадмію та цинку присвячена доповідь О.Л. Строюка, С.Я. Кучмія та ін. (ІФХ НАНУ). В.М. Зайцев (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка (КНУ)) розповів про використання пористого кремнію як резервуара водню для мікрмініатюрних паливних елементів контрольованої дії.

Детальний аналіз функціонування і використання деяких систем перетворення енергії хімічних речовин у енергію електричного струму та теплову енергію зроблений у доповіді Я.Ю. Тевтуля (Чернівецький національний університет). Особливу увагу було зосереджено на екологічній безпеці відновлювальних і альтернативних джерел енергії (рідкого біопалива та біогазу). Про зростаючу роль гетерогенно-каталітичних процесів у розвитку нетрадиційної енергетики, зокрема у водневій енергетиці, при отриманні рідкого палива з вугілля та енергоносіїв з відновлювальної сировини, доповів П.Є. Стрижак (ІФХ). Перспективи використання геотермальної енергії і, зокрема, термальних вод були окреслені у виступі О.А. Голуба та М.М. Хворова (КНУ, Інститут відновлювальної енергетики НАНУ). Зазначено необхідність розробки хімічних методів перетворення теплової енергії, удосконалення теплових насосів, вирішення екохімічних проблем.

Доповідь В.М. Плахотника (Дніпропетровський національний університет транспорту) була присвячена перспективам промислового виробництва іоногенних компонентів електролітів для літій-йонних батарей в Україні, а також проблемам середовища розчинів комплексних фторидів у апротонних середовищах з точки зору механізму транспорту зарядів та стабільності систем по відношенню до гідролізу. О.М. Калугін та В.В. Чабан (ХНУ ім. Каразіна) представили результати молекулярно-динамічного моделювання розчинів електролітів усередині вуглецевих нанотрубок, що є моделями нанопор у вуглецевих матеріалах, які використовуються як електроди у літій-йонних акумуляторах та суперконденсаторах. Про підвищення швидкості електрохімічних процесів за участю оксидних сполук з неупорядкованою структурою у хімічних джерелах струму розповів Є.І. Болдирєв (ІЗНХ).

У доповіді А.Г. Білоуса (ІЗНХ) йшлося про вста-

новлені критерії виникнення провідності по йонам літію в матеріалах із структурою перовскіту на основі складних оксидів лантану, титану, ніобію та танталу; показано можливість використання даних матеріалів при розробці сенсорів для харчової промисловості і хімічних джерел струму. Виступ С.А. Неділька та В.О. Дрозда (КНУ) був присвячений пошуку нових енергозберігаючих надпровідних матеріалів у системі Sr—La—Pb—O . Проведені дослідження важливі з точки зору практичного застосування і розвитку теорії надпровідності оксидних матеріалів.

Теоретичним підставам керованого електрохімічного синтезу каталітично-активних матеріалів для вирішення широкого кола практичних завдань хімічної енергетики та захисту довкілля була присвячена доповідь Б.І. Байрачного, М.В. Ведь та М.Д. Сахненка (НТУ "ХПІ"). Про розроблення структурних основ створення паливних комірок доповів О.Д. Васильєв (ІІМ НАНУ). Паливні комірки є пристроями, здатними забезпечити людство електричною і тепловою енергією з найвищою ефективністю і екологічною безпекою. Цирконієво-керамічні паливні комірки серед них є найцікавішими через свою невибагливість до палива.

Р.Є. Гладішевський (ЛНУ) проаналізував можливість застосування кристалохімічних досліджень в розробці електродних матеріалів на основі інтерметалідів для енергетики. Для прогнозування властивостей при створенні нових матеріалів розроблена програма *Carps in Crystals*, що має своєю метою кристалографічне комп'ютерне забезпечення розшифровки структур йонних провідників.

У доповіді Е.В. Панова, С.В. Волкова та інших (ІЗНХ) була сформульована концепція організації синтезу нанокристалічних, монодисперсних, каталітично активних електродних матеріалів на основі складних оксидів Mn , Ni , Sn . Показано, що катоди на основі допованої марганцевої шпінелі забезпечують високі зарядні характеристики літій-йонних ХДС, а на основі допованого оксиду олова можуть бути розроблені неруйнівні аноди і високочутливі сенсорні матеріали.

З комплексом досліджень нових електродних матеріалів для ХДС на основі інтерметалічних сполук, що утворюються при взаємодії компонентів у потрібних системах RE—T—Zn , RE—T—Mg (RE — рідкісноземельні елементи, T — перехідні метали), Zr—Ni—Zn , та в системах за участю літію Li—Pd—In і Li—Zn—Al , ознайомив присутніх В.В. Павлюк (ЛНУ). Науковці Ужгородського університету М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій виявили закономірності фазоутворення складних халькогенідних сполук у системах $\text{Me}^{\text{I,III}}—\text{Me}^{\text{IV,V}}$ —халькоген і показали перспективність деяких з них в якості термоелектричних матеріалів. Про прякий темплатний синтез гетерополярних комплексів перехідних металів та можливість їх використання як прекурсорів електрокаталізаторів відновлення кисню для хімічних джерел струму йшлося у доповіді В.В. Скопенка, В.М. Кокозя (КНУ).

За означеною тематикою були зроблені доповіді науковців з Національного університету "Львівська політехніка": Б.П. Бахматюка та І.І. Григорчака про новий оборотний редокс-електрод на основі інтеркальованого аніонами вуглецевого матеріалу, А.Ю. Підлужної із співавторами про нанодисперсний селенід вісмуту як катодний матеріал для ХДС та Д.І. Савицького про взаємозв'язок сегнетоелектричної доменної структури з йонною провідністю в деяких складних кисневих сполуках.

Було заслухано також 5 доповідей за матеріалами докторських дисертацій. Але з різних причин не були представлені заявлені доповіді В.Д. Присяжного, Є.В. Кузьминського, Ю.А. Малетіна, В.В. Приседського, М.Д. Кошеля, Ю.Л. Ягупольського та інших.

У загальній дискусії учасники сесії відзначили актуальність тематики та необхідність першочергового вирішення розглянутих проблем — ресурсозбереження, екології, соціально-економічних вимог сьогодення. Пріоритетними для нашої країни визначені наступні напрями розвитку альтернативної хімічної енергетики:

- воднева енергетика з конкретними проблемами нових хімічних технологій (отримання водню з води низько- та високотемпературним електролізом, виробництво конверсійного водню з природного газу і метанолу з використанням ефективних каталізаторів та модульних ядерних енергетичних установок, транспортування водню, зберігання, розробка воднево-кисневих паливних елементів високої потужності та ін.);

- енергогенеруючі системи на основі нових функціональних матеріалів (кристалохімічні аспекти та фізико-хімічні властивості матеріалів, технічні характеристики), створення високоекономічних електролізерів, паливних комірок тощо;

- використання біосировини як ефективного відновлювального джерела енергії для виготовлення рідкого біопалива та біогазу;

- автономні джерела енергії: хімічні джерела струму, суперконденсатори, електродні та електролітні композиції, накопичувачі водню (гідриди металів, нанотрубки) та інше;

- розширення паливно-енергетичної бази за рахунок використання багатих ресурсів різних видів дешевого палива (гетерогенно-гетерофазний катализ); геотермальна енергетика (теплові насоси);

- реалізація концепції замкнутого циклу ядерного пального, виділення з проблеми хімічних складових (наприклад, створення основ фторидної технології — виробництво фтористого водню, елементного фтору, отримання гексафториду урану); комплекс проблем з хімії та технології розплавлено-сольових реакторів та теплообмінних контурів;

- екологічне забезпечення хімічного виробництва вихідних компонентів, енергогенеруючих систем тощо.

Учасники висловили щиру подяку співробітникам хімічного факультету Львівського національного університету ім. Івана Франка за допомогу в організації і проведенні сесії.

Л.Б. Коваль., Т.С.Глуцак