

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 2

Том 82
февраль
2016

Научный журнал

Основан в январе 1925 года

Выходит 6 раз в год

Зміст

Неорганічна та фізична хімія

- ТИТОВ Ю.О., СЛОБОДЯНИК М.С., КРАЄВСЬКА Я.А., ЧУМАК В.В. Изовалентне заміщення атомів А-позиції в шаруватій структурі $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In) . . . 67
- ПОТОРІЙ М.В., МИЛЯН П.М. Закономірності та особливості взаємодії компонентів в системах Me—P—S(Se), де Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi . . . 71
- МИЛІН А.М., БРЕЙ В.В. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину в етиллактат на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі . . . 79
- СТАВИЦЬКА С.С., ФЕДОРИШИН О.С., СТРЕЛКО В.В. Переетерифікація і етерифікація тригліцеридів для поліпшення їх властивостей на вуглецевих каталізаторах . . . 84
- БУРЯК М.І. Синтез наночастинок срібла в розчинниках . . . 91
- ПЕРЕПЕЛИЦЯ О.П., ПЕТРЕНКО Т.В., ХОМЕНКО Б.С., ЛАЗАРЕНКО М.М. Взаємодія фосфатної кислоти з карбонатним осадам . . . 95

Аналітична хімія

- ПШИНКО Г.М., ПУЗИРНА Л.М., ЯЦИК Б.П., КОСОРУКОВ О.О., ДЕМЧЕНКО В.Я. Вилучення іонів важких металів з водних розчинів Zn/Al-шаруватим подвійним гідроксидом, інтеркальованим $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонами . . . 100
- ЗАХАРКІВ І.Б., ЗУЙ М.Ф. Твердофазне мікроекстракційне концентрування аліфатичних альдегідів $\text{C}_1\text{—C}_5$ у формі похідних пентафторбензилгідроксиламіну . . . 107
- ЮРЧЕНКО О.І., ЛАРІН В.І., ТІТОВА Н.П., ЧЕРНОЖУК Т.В., НОВАК О.В. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення мангану в нафтопродуктах . . . 113

Хімія високомолекулярних сполук

- КОБИЛІНСЬКИЙ С.М., РЯБОВ С.В., КОШЕЦЬ І.А., КАЗАНЦЕВА З.І., КОЗЛОВА Т.В. Сенсорні характеристики похідних циклодекстрину . . . 117
- ГОРДІЄНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЬОВА Г.М. Механохімічне модифікування структури і фізико-механічних властивостей поліетилену, що вміщує карбіди Si, Ti і Mo . . . 124

Содержание

Неорганическая и физическая химия

- ТИТОВ Ю.А., СЛОБОДЯНИК Н.С., КРАЕВСКАЯ Я.А., ЧУМАК В.В. Изовалентное замещение атомов А-позиции в слоистой структуре $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In) . . . 67
- ПОТОРИЙ М.В., МИЛЯН П.М. Закономерности и особенности взаимодействия компонентов в системах Me—P—S(Se), где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi . . . 71

МЫЛИН А.Н., БРЕЙ В.В. Селективная конверсия этанольного раствора глицерина в этил- лактат на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе	79
СТАВИЦКАЯ С.С., ФЕДОРИШИН А.С., СТРЕЛКО В.В. Переэтерификация и этерификация три- глицеридов для улучшения их свойств на углеродных катализаторах	84
БУРЯК Н.И. Синтез наночастиц серебра в растворах	91
ПЕРЕПЕЛИЦА А.П., ПЕТРЕНКО Т.В., ХОМЕНКО Б.С., ЛАЗАРЕНКО М.М. Взаимодействие фос- фатной кислоты с карбонатным осадком	95

Аналитическая химия

ПШИНКО Г.Н., ПУЗЫРНАЯ Л.Н., ЯЦИК Б.П., КОСОРУКОВ А.А., ДЕМЧЕНКО В.Я. Извлечение ио- нов тяжелых металлов из водных растворов Zn/Al -слоистым двойным гидроксидом, интер- калированным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионами	100
ЗАХАРКИВ И.Б., ЗУЙ М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование алифати- ческих альдегидов $\text{C}_1\text{—C}_5$ в форме производных <i>o</i> -(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламина	107
ЮРЧЕНКО О.И., ЛАРИН В.И., ТИТОВА Н.П., ЧЕРНОЖУК Т.В., НОВАК О.В. Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение марганца в нефте- продуктах	113

Химия высокомолекулярных соединений

КОБЫЛИНСКИЙ С.Н., РЯБОВ С.В., КОШЕЦ И.А., КАЗАНЦЕВА З.И., КОЗЛОВА Т.В. Сенсорные характеристики производных циклодекстрина	117
ГОРДИЕНКО В.П., МУСТЯЦА О.Н., КОВАЛЕВА Г.Н. Механохимическое модифицирование структуры и физико-механических свойств полиэтилена, содержащего карбиды Si, Ti и Mo	124

Contents

Inorganic and Physical Chemistry

TITOV Yu.A., SLOBODYANIK N.S., KRAYEVSKAYA Ya.A., CHUMAK V.V. Isovalent substitution of A-position atoms in layer structure of $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In)	67
POTORIY M.V., MILYAN P.M. Regularities and peculiarities of interaction in Me—P—S(Se) sys- tems (Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi)	71
MYLIN A.M., BREI V.V. Selective conversion of glycerol–ethanol mixture into ethyl lactate over $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -catalyst	79
STAVITSKAYA S.S., FEDORYSHYN A.S., STRELKO V.V. Transesterification and esterification of tri- glycerides to improve their properties on carbon catalyst	84
BURYAK N.I. Synthesis of argentum nanoparticles in solutions	91
PEREPELYTSA O.P., PETRENKO T.V., HOMENKO B.S., LAZARENKO M.M. Interaction of phospho- ric acid with carbonate sediment	95

Analitical Chemistry

PSHINKO G.N., PUZYRNAYA L.N., YATSYK B.P., KOSORUKOV A.A., DEMCHENKO V.Ya. Remo- val of ions heavy metals from aqueous solutions using Zn/Al -layered double hydroxides inter- calated with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ions	100
ZAKHARKIV I.B., ZUI M.F. Preconcentration of aliphatic aldehydes $\text{C}_1\text{—C}_5$ by solid-phase microextraction of its <i>o</i> -(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine derivatives	107
YURCHENKO O.I., LARIN V.I., TITOVA N.P., CHERNOZHUK T.V., NOVAK O.V. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma detection of manganese in petrochemicals	113

Chemistry of High-Molecular Compounds

KOBYLINSKIY S.N., RIABOV S.V., KOSHETS I.A., KAZANTSEVA Z.I., KOZLOVA T.V. Sensory charac- teristics of the cyclodextrin derivatives	117
GORDIENKO V.P., MUSTYATSA O.N., KOVALEVA G.N. Mechanochemical modification of the structure and physico-mechanical proprties of polyethylene, carbide-containing Si, Ti and Mo	124

УДК 546.43'42'41'65'631'682

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.В.Чумак

ІЗОВАЛЕНТНЕ ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ А-ПОЗИЦІЇ В ШАРУВАТІЙ СТРУКТУРІ $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In)

Методом рентгенофазового аналізу та із залежностей ($a, b, c, V = f(x)$) встановлено границі областей фаз з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) в 16 системах типу $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy, Yb}$), $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$) та $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ (Me = Ba, Sr, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) та визначено і проаналізовано критерії існування скандатів та індатів загального складу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1$ і 2) із ШПС.

Ключові слова: шарувата перовськітоподібна структура, ізоморфне заміщення, порошкова рентгенівська дифракція.

ВСТУП. Серед представників сімейства сполук Руддлессена–Поппера загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ з шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) особливу увагу привертають сполуки та ізоморфнозаміщені фази зі значною розмірною невідповідністю А- і В-підгра-ток їх ШПС, оскільки вагома частина властивостей оксидних функціональних матеріалів обумовлена деформацією їх кристалічної структури [1]. До таких сполук відносяться скандати та індати загального складу $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$, в А-позиції ШПС яких знаходяться катіони лужно-земельних металів та РЗЕ, а у В-позиції ШПС розташовані іони Sc^{3+} , що мають найбільший радіус серед іонів тривалентних 3d-перехідних металів, або ще більші за розмірами іони In^{3+} [1–7].

Кераміка на основі SrLaScO_4 ($n = 1$) та $\text{SrLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) по чутливості та швидкодійності не поступається вже існуючим керамічним датчикам вологості [8], а шаруваті індати можуть використовуватись як сенсори кисню та тверді електроліти в твердотільних паливних комірках, показуючи високий ступінь гнучкості в управлінні електричними і транспортними властивостями [9]. Одним із шляхів регулювання властивостями сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ є ізоморфні заміщення атомів як А-, так і В-позиції їх ШПС.

На даний час встановлена протяжність областей з ШПС у рядах двошарових сполук $\text{MeLn}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ (Me = Ba, Sr) [10], а дані щодо можли-

вості і меж заміщення атомів А-позиції в ШПС $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) відсутні.

Мета даної роботи — встановлення можливості і меж ізовалентного заміщення атомів А-позиції в ШПС $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}, n = 1, 2$) по типам $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy, Yb}$), $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$) і $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ (Me = Ba, Sr, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) та визначення критеріїв існування скандатів та індатів загального складу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ і $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ з ШПС.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Полікристалічні зразки ізовалентнозаміщених фаз $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (основний крок значень $x = 0.1$, в районі межі заміщення крок значень $x = 0.05$) синтезували шляхом термообробки (1170 К — 5 год, 1570 К — 3 год + 3 год з проміжними перетиганнями та перепресовками після кожної стадії) шихти спільнозакристалізованих солей. Використання такого режиму синтезу забезпечує повноту взаємодії компонентів при синтезі сполук типу $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Ba, Sr, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}, n = 1, 2$) [3–7]. Як вихідні використані водні розчини нітратів Sr, РЗЕ, Sc, In та ацетатів барію та кальцію марок х.ч. і ч.д.а. Дифрактограми полікристалічних зразків записані на дифрактометрі ДРОН-3 на мідному фільтрованому випромінюванні зі швидкістю 1 град/хв.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) одержаних

зразків показав, що в досліджуваних системах $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) утворюються два типи фазових областей: область фаз із ШПС та неодноразна область, яка формується при перевищенні межі заміщення і в більшості випадків складається із фази з ШПС та фази зі структурою типу перовськіту або із фази з ШПС та фаз зі структурами типу перовськіту та пірохлору (системи типу $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$).

Дифрактограми фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) та $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) із ШПС виявилися аналогічними дифрактограм відповідних скандатів SrLnScO_4 та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і проіндексовані в ромбічній сингонії у відповідності із просторовою групою ($Fmmm$) SrEuScO_4 [3] та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ [4].

Як і у випадку ізовалентного заміщення атомів РЗЕ, дифрактограми одношарових фаз $\text{Me}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LnInO}_4$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) та двошарових фаз $\text{Me}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ln}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) аналогічні дифрактограм індивідуальних сполук MeLnInO_4 ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) (пр. гр. $Pbca$) [6] і $\text{MeLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}$) (пр. гр. $Fmmm$) [4, 5] та проіндексовані у відповідних просторових групах. Основні відбиття на дифрактограмах двошарових фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) задовільно індексуються в тетрагональній установці $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [7]), проте слабе розщеплення рефлексів на великих кутах вказує на більш низьку (найімовірніше ромбічну) просторову групу їх ШПС.

У табл. 1 наведені величини меж ізоморфного заміщення для фаз із ШПС у досліджених системах типу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$, які визначались із залежностей (a, b, c, V)_{ел.ком} = $f(x)$ та (у випадку незначної зміни величин періодів кристалічної ґратки), за даними РФА. З наведених даних видно, що більшість досліджених систем характеризуються відносно вузькими інтервалами ізовалентного заміщення атомів лужно-земельних металів та РЗЕ в ШПС сполук $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$). У більшості систем максимальні значення x не перевищують 0.4–0.5, а найбільші області фаз із

Таблиця 1

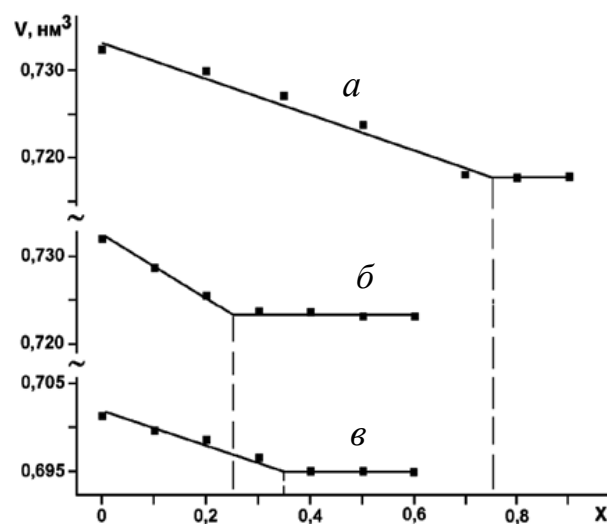
Області існування скандатів та індатів з ШПС загального складу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ та $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$, $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$)

Система	x	Система	x
Одношарові $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$		Двошарові $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$	
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$	$0 \leq x < 0.45$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.75$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaInO}_4$	$0 \leq x < 0.5$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Pr}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.6$
$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{LaScO}_4$	$0 \leq x < 0.4$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.5$
		$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.25$
		$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x \leq 0.35$
		$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.4$
Одношарові $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$		Двошарові $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$	
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$	$0 \leq x < 0.8$	$\text{SrLa}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.4$
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{ScO}_4$	$0 \leq x < 0.5$	$\text{SrEu}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.6$
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Yb}_x\text{ScO}_4$	$0 \leq x < 0.2$	$\text{SrEu}_{2-x}\text{Er}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.5$
		$\text{SrEu}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$	$0 \leq x < 0.4$

П р и м і т к и. $\leq$ — Межа визначена із залежностей (a, b, c, V)_{ел.ком} = $f(x)$, $<$ — за даними РФА.

ШПС ($x = 0.8$ та 0.75) зафіксовані відповідно в системах $\text{SrLa}_{1-x}\text{Gd}_x\text{ScO}_4$ та $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$.

Слід відзначити, що значення періодів кристалічних ґраток та об'ємів елементарних комірок синтезованих фаз із ШПС підкоряються закону Вегарда (рис. 1), що дає підстави розгляда-



Залежності об'ємів елементарних комірок ШПС $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (а), $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (б) та $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (в) від ступеня заміщення атомів Ва (значення x).

Т а б л и ц я 2

Критерії існування сполук та фаз з ШПС складу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$, $n = 1, 2$)

Одношарові сполуки	Двошарові сполуки
$\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LaScO}_4$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$) $1.556 < \bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.676$, $I_{\text{AO}} = 0.522\text{—}0.524$	$\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$) $1.548 < \bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.628$, $I_{\text{AO}} = 0.518\text{—}0.519$
$\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LaInO}_4$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$) $1.458 < \bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.578$, $I_{\text{AO}} = 0.599\text{—}0.601$	$\text{Ba}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) $1.467 < \bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.533$, $I_{\text{AO}} = 0.596$
$\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd, Dy, Yb}$) $1.536 < \bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.585$, $I_{\text{AO}} = 0.524$	$\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu}$, $\text{Ln}^* = \text{Dy, Er, Lu}$) $1.482 < \bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1.568$, $I_{\text{AO}} = 0.519$

П р и м і т к и. При визначенні критеріїв враховано також існування необмежених ($0 \leq x \leq 1$) рядів твердих розчинів у системах $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{LaB}^{\text{III}}_n\text{O}_4$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) та $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$, обидва вихідні компоненти яких є сполуками з ШПС; у роботі використана система кристалічних іонних радіусів Шеннона [12].

ти їх як неперервні ряди твердих розчинів.

З одержаних даних нами були визначені необхідні критерії існування сполук і фаз типу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$, $n = 1, 2$) з ШПС у вигляді геометричної умови (співвідношення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}}$) та відносної іонності зв'язку I_{AO} (табл. 2). Останню розраховували як відношення середнього значення ступеня іонності зв'язку А–О (i_{AO}) до суми середніх значень іонностей усіх зв'язків катіон–окисген у даному кристалі: $I_{\text{AO}} = i_{\text{AO}}/(i_{\text{AO}} + i_{\text{BO}})$ і характеризує частку іонності зв'язку А–О у системі всіх зв'язків сполук загального складу $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$. Ступені іонності зв'язків i_{AO} та i_{BO} визначали зі співвідношення $i_{\text{AO(BO)}} = f(\Delta X^{\text{K}}_{\text{A(B)}})$, де $\Delta X^{\text{K}}_{\text{A(B)}} = (X^{\text{K}}_{\text{O}} - X^{\text{K}}_{\text{A(B)}})$ — різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу А, або, відповідно до атомів типу В, по шкалі кристалічних електронегативностей [11].

Отримані результати свідчать, що основним чинником, який визначає розміри області фаз із ШПС у системах типу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) є геометричний (розмірний) фактор, у той час як значення відносної іонності зв'язку I_{AO} знаходяться в дуже вузькому інтервалі або є сталими (табл. 2). Максимальні значення величин x для фаз $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) з ШПС обернено пропорційні різниці в розмірах атомів Ln і Ln^* , а для фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$ прямо пропорційні розміру атома Ln

(табл. 1). Вірогідною причиною цього є виявлений факт [4–7] збільшення ступеня деформації міжблочних поліедрів $(\text{Me, Ln})\text{O}_9$ у ШПС $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ при зменшенні розміру атомів Ln, що дестабілізує ШПС. Значна відмінність максимальних значень x для $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (0.75) та $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ (0.25) також, очевидно, викликана збільшенням різниці у розмірах атомів лужно-земельних металів.

З даних табл. 2 видно, що інтервали співвідношень для одношарових $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_4$ виявилися дещо більшими, ніж у випадку відповідних двошарових скандатів та індатів $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$. Це свідчить про зменшення стабільності ШПС $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ при збільшенні числа шарів октаедрів в перовськітоподібному блоці і обумовлено, вірогідно, наближенням будови ШПС до тривимірної структури перовськіту.

Аналіз одержаних даних про умови існування ізовалентнозаміщених фаз типу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Me} = \text{Ba, Sr}$, $\text{Me}^* = \text{Sr, Ca}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) (табл. 2) дозволив зробити певні прогнози щодо можливості синтезу деяких, досі не одержаних, сполук типу $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$. Зокрема, одно- і двошарові скандати та індати $\text{CaLn}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$, очевидно, не можуть існувати, оскільки навіть для гіпотетичних La-вмісних сполук $\text{CaLa}_n\text{B}^{\text{III}}_n\text{O}_{3n+1}$ значення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{IX}}}/R_{\text{B}_{\text{VI}}}$ (1.51 для CaLaScO_4 , 1.42 для CaLaInO_4 та 1.52 для $\text{CaLa}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і 1.43 для $\text{CaLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$) значно менше нижньої межі існування ШПС у

відповідних системах $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ (табл. 2).

У той же час наведені в табл. 2 результати дають підстави для припущення про можливість існування досі не одержаної сполуки $\text{SrLa}_2\text{In}_2\text{O}_7$ з двошаровою ШПС, оскільки для неї значення $\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$ (1.48) задовольняє встановленим нами критеріям існування двошарових індатів типу $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{In}_2\text{O}_7$. Слід відзначити, що для крайнього члену ряду двошарових скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$) значення $\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$ також складає 1.48 [4].

Мінімальні значення співвідношень $\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$ для фаз $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ (1.536) та $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ (1.482) (табл. 2) практично співпадають з такими для крайніх членів відповідних гомологічних рядів одно- і двошарових скандатів $\text{SrLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ (SrEuScO_4 (1.531) [3] та $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ (1.476) [4]). Цей факт вказує на неможливість одержання індивідуальних сполук SrLnScO_4 ($\text{Ln} = \text{Gd}—\text{Lu}$) та $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy}—\text{Lu}$), оскільки для них величини співвідношення $\bar{R}_{\text{AIX}}/\bar{R}_{\text{BVI}}$ менші мінімально можливих значень для відповідних $\text{SrLn}_n\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС, і підтверджує зроблений у роботах [3, 4] висновок, що сполуки SrEuScO_4 та $\text{SrTb}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ є крайніми членами ряду скандатів $\text{SrLn}_n\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$.

ВИСНОВКИ. Одержані результати показали можливість і встановили межі ізоморфного заміщення атомів лужно-земельного металу і атомів РЗЕ в ШПС сполук типу $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}, n = 1, 2$) та дозволили визначити необхідні критерії існування ізоморфно заміщених фаз $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ та $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ із ШПС. Отримані дані надалі можуть бути використані для регулювання їх властивостей і представляють безсумнівний інтерес для вирішення задачі цілеспрямованого пошуку нових сполук типу $\text{MeLn}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ із ШПС.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового аналізу і из зависимостей $(a, b, c, V) = f(x)$ установлены границы областей фаз со слоистой перовскитоподобной структурой (СПС) в 16 системах типа $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd}, \text{Dy}—\text{Yb}$), $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$,

$\text{Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) и $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$), определены и проанализированы критерии существования скандатов и индатов общего состава $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ и $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) с СПС.

Ключевые слова: слоистая перовскитоподобная структура, изоморфное замещение, порошковая рентгеновская дифракция.

SUMMARY. By using the method of X-ray phase analysis and on the basis of the dependences of $(a, b, c, V) = f(x)$, the borders of phase areas with layer perovskite-like structure (LPS) in 16 systems of the following types like $\text{SrLa}_{1-x}\text{Ln}^*\text{ScO}_4$ ($\text{Ln}^* = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$), $\text{SrLn}_{2-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ln}^* = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) and $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{LnB}^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Me}^* = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{In}$) are established. The existence criteria of scandates and indates of general composition of $\text{Me}_{1-x}\text{Me}^*\text{Ln}_n\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{3n+1}$ and $\text{SrLn}_{n-x}\text{Ln}^*\text{Sc}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$) with LPS are determined and analysed.

Keywords: layered perovskite-like structure, isomorphous substitution, X-ray powder diffraction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
2. Patel R., Simon C., Weller M.T. // J. Sol. St. Chem. -2007. -**180**, № 1. -Р. 349—359.
3. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Доп. НАН України. -2009. -№ 4. -С. 158—163.
4. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 3. -С. 155—161.
5. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 5. -С. 172—178.
6. Тітов Ю.О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2009. -№ 10. -С. 160—166.
7. Тітов Ю. О., Білявіна Н.М., Марків В.Я. та ін. // Там же. -2010. -№ 1. - С. 148—154.
8. Kim I.S., Nakamura T., Itoh M. // J. Ceram. Soc. Japan. -1993. -**101**, № 7. -Р. 779—782.
9. Kato S., Ogasawara M., Sugai M., Nakata S. // Solid State Ionics. -2002. -**149**. -Р. 53—57.
10. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Полубінський В.В. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 2. -С. 75—78.
11. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, № 10. -С. 2595—2600.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. -1976. -**A32**, № 5. -Р. 751—767.

М.В.Поторий, П.М.Милян**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМАХ Me–P–S(Se), где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi**

Проведен анализ физико-химического взаимодействия 18 квазибинарных сечений систем Me–P–S(Se) и установлено, что в них образуются 38 тройных соединений. На основе экспериментальных данных построены изотермические сечения 10 тройных систем Me–P–S(Se). Обсуждается характер химического взаимодействия в тройных системах в зависимости от фазовых равновесий в бинарных системах, окружающих тройные. Анализируется различное количество и состав тройных соединений с учетом электронного строения элементов. Отмечается, что тройные соединения с селеном более склонны к образованию твердых растворов. Приведен механизм этого процесса и состав тройных фосфорсодержащих халькогенидов.

Ключевые слова: физико-химическое взаимодействие, тройные системы, квазибинарные сечения, синтез.

ВВЕДЕНИЕ. Прогресс в создании средств передачи, приема, хранения и отображения информации стал возможным благодаря решению целого ряда материаловедческих проблем, связанных с изготовлением дешевой, простой в использовании и надежной в эксплуатации элементной базы оптоэлектронных систем различного назначения [1]. Изучение таких материалов проходит три стадии: поисковые исследования, фундаментальное изучение и нахождение путей практического применения веществ. На первом из названных этапов решающая роль принадлежит химии. Практика выдвигает новые требования, что стимулирует синтез новых веществ и разработку методов получения материалов с заданными свойствами.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Работа посвящена анализу физико-химического взаимодействия в системах Me–P–X, где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi; X — S, Se. Выбор систем не случаен: в качестве металлов взяты элементы, входящие в состав классических бинарных полупроводников, а партнерами к ним — пниктогены и халькогены — одни из самых электроотрицательных элементов. Цель — расширение диапазона границ электроотрицательности компонентов, что должно привести к усилению взаимодействия в тройных системах и формированию тернарных фаз.

При объяснении возможности образования сложных соединений целесообразно исходить из критериев, вытекающих из характера взаимо-

действия в бинарных системах, окружающих исследуемые тройные, понятия химических аналогий и термодинамических характеристик исследуемых элементов, бинарных и тройных соединений, образующихся на их основе. Анализ двойных систем, которые ограничивают исследуемые тройные Cu(Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb)–P–S(Se), показывает, что взаимодействие в системах Me–S(Se), Me–P и P–S(Se) имеет как общие черты, так и существенные отличия. Характер химического взаимодействия в бинарных системах находит свое отражение в тройных системах.

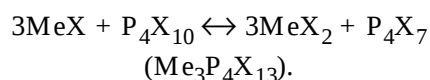
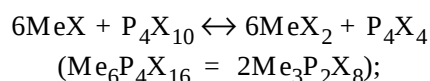
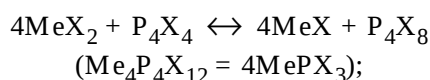
Детальный анализ накопленного экспериментального и теоретического материала по бинарным системам и свойствам соединений, образующихся в них, позволил предсказать существование сложных полупроводниковых фаз с любым числом компонентов. Показана возможность существования “многокатионных” и “многоанионных” фаз. Для образования тройных “двухкатионных” фаз типа $Me_xV_yC_z$ главным является взаимодействие в основных бинарных системах Me–C и B–C, где C — анион, и “двухкатионных” — в системах Me–B и Me–C, где Me — катион. Такие системы названы решающими. Признаком взаимодействия в бинарных системах следует считать образование бинарных химических соединений. Расслоение, эвтектическое взаимодействие, образование твердых растворов в системах указывает на отсутствие взаимодействия. Реальное существование соединений определяется также относительной устойчивостью различных

Т а б л и ц а 1

Тройные фосфорсодержащие сульфиды и селениды, образующиеся в системах Me–P–S(Se)

Cu	Ag	Zn	Cd	In	Tl	Sn	Pb	Sb	Bi
Cu ₇ P ₆ S ₆	Ag ₇ P ₆ S ₆	Zn ₂ P ₂ S ₆	Cd ₂ P ₂ S ₆	In ₄ (P ₂ S ₆) ₃	Tl ₄ P ₂ S ₆	Sn ₂ P ₂ S ₆	Pb ₂ P ₂ S ₆	SbPS ₄	BiPS ₄
Cu ₂ P ₂ S ₆	Ag ₄ P ₂ S ₆	Zn ₃ P ₂ S ₈	Cd ₃ P ₂ S ₈	InPS ₄	Tl ₂ P ₂ S ₆	Sn ₃ P ₂ S ₈	Pb ₃ P ₂ S ₈		
Cu ₃ PS ₄	Ag ₂ P ₂ S ₆		Cd ₁₄ P ₄ S ₂₄	In ₃ PS ₃	Tl ₃ PS ₄	Sn ₃ P ₄ S ₁₃			
CuPS	Ag ₄ P ₂ S ₇								
Cu ₇ PSe ₇	Ag ₇ PSe ₆		Cd ₂ P ₂ Se ₆	In ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	Tl ₄ P ₂ Se ₆	Sn ₂ P ₂ Se ₆	Pb ₂ P ₂ Se ₆		
Cu ₃ PSe ₄	Ag ₂ P ₂ Se ₆				Tl ₃ PSe ₆				
CuPSe					TlPSe				

электронных конфигураций атомов и ионно-ковалентным взаимодействием в неосновных бинарных системах. При этом “качество” соединений, которое обусловлено их кристаллической структурой, определяется геометрическим фактором, то есть соразмерным соотношением радиусов атомов. Состав образованных тройных фаз обуславливается перекрещиванием соответствующих бинарных сечений, например:



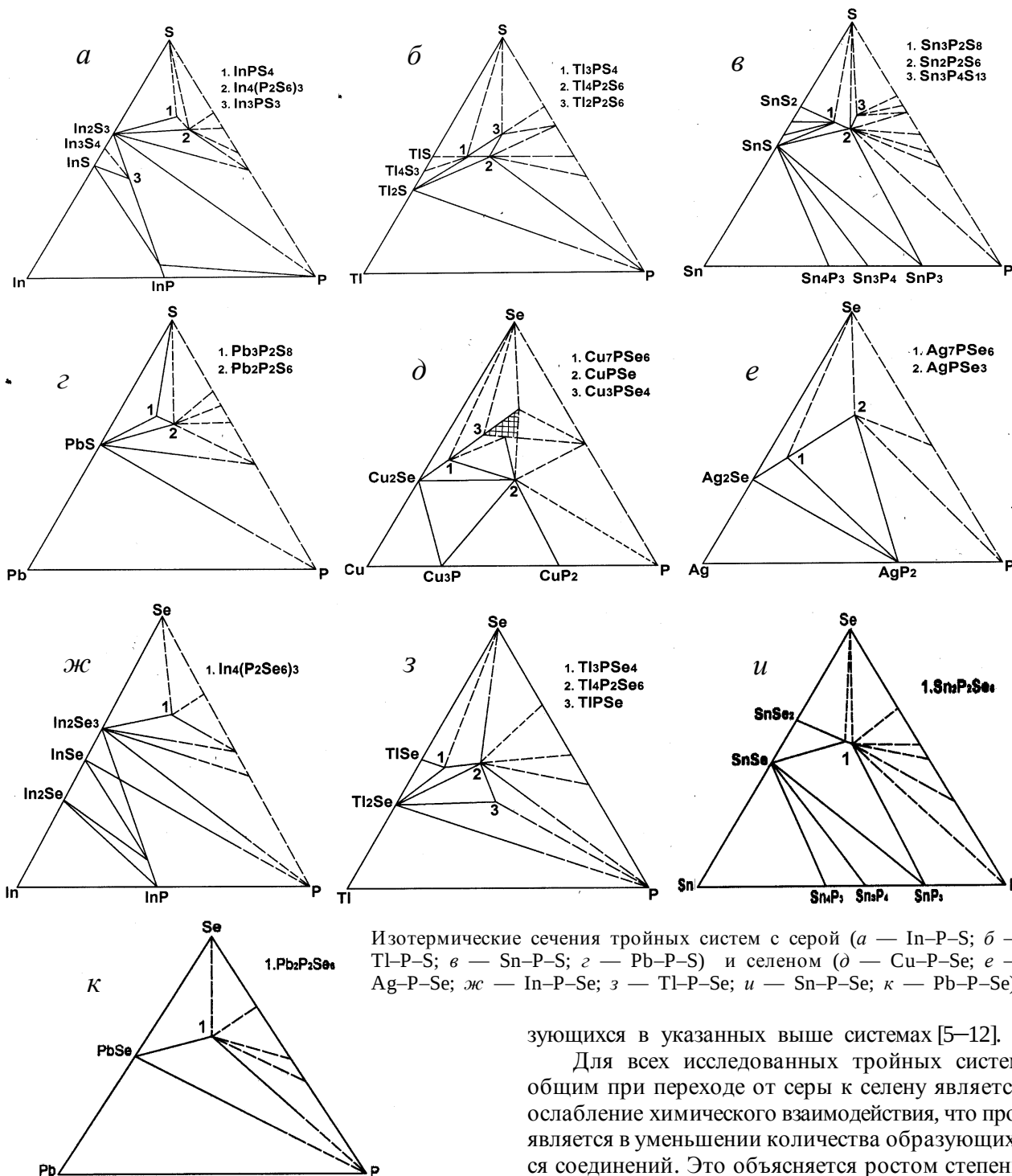
Если исходить из взаимодействия в основных системах Me–S(Se), где Me — Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi и P–S(Se), то часть образованных в них бинарных соединений плавится конгруэнтно, а в исследованных тройных системах следует ожидать образования тройных фаз. Результаты выполненных исследований подтверждают это для всех изученных систем, за исключением Zn–P–Se, в которой нами не выявлены тройные соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для получения качественных материалов важным условием является чистота исходных компонентов. Для сплавов систем Me–P–S(Se) использовали высокочистые элементарные компоненты. Часть из них подвергалась дополнительной очистке методами вакуумной сублимации или плавки, а также зонной плавкой.

Синтез тройных соединений и сплавов в исследованных системах проводили однократным методом в закрытом объеме из элементарных компонентов с применением вибрационного перемешивания. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 5 К. Для получения фаз с большой разностью упругости паров исходных компонентов использовали двухтемпературный метод. С целью ускорения процесса взаимодействия компонентов в качестве катализатора брали небольшое количество иода. Максимальная температура нагрева селеносодержащих сплавов была на 100 К ниже, чем в случае образцов с серой. После синтеза сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу.

Образцы исследовали методом дифференциального термического (ДТА) и рентгеновского фазового (РФА) анализов. ДТА выполняли по методике, приведенной в работе [2]. Образцы сплавов вакуумировали в сосудах Степанова, помещали в металлический блок и нагревали в электрической печи сопротивления, используя программный нагреватель РИФ-101. Термограммы записывали на приборе ПДА-01. РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН-4.07 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр ($\lambda = 0.15419$ нм); диапазон углов 2θ составлял $16\text{--}60^\circ$) [3]. Дифрактограммы индивидуальных соединений и промежуточных сплавов обрабатывали с помощью программы Powdercell 2.4 [4].

Анализ физико-химического взаимодействия в системах Me–P–S(Se) проведен по результатам изученных 18 квазибинарных систем, в которых установлено образование 38 тройных сое-



Изотермические сечения тройных систем с серой (а — In-P-S; б — Tl-P-S; в — Sn-P-S; г — Pb-P-S) и селеном (д — Cu-P-Se; е — Ag-P-Se; ж — In-P-Se; з — Tl-P-Se; и — Sn-P-Se; к — Pb-P-Se).

динений. Построены изотермические сечения десяти тройных систем. На рисунке приведены изотермические сечения тройных систем Me-P-S(Se), а в табл. 1 — составы тройных соединений, обра-

зующихся в указанных выше системах [5–12].

Для всех исследованных тройных систем общим при переходе от серы к селену является ослабление химического взаимодействия, что проявляется в уменьшении количества образующихся соединений. Это объясняется ростом степени металлизации химических связей, что обусловлено увеличением степени делокализации электронов селена по сравнению с серой.

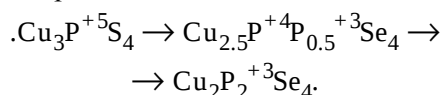
Если же сравнить взаимодействие в тройных системах с металлом одного периода, то обраща-

ет на себя внимание ослабление химического взаимодействия, вызванное тем, что при примерно равных орбитальных радиусах металлов эффективные заряды атомов увеличиваются, в связи с чем валентные электроны металлов сильнее удерживаются ядром. Выявить какие-либо закономерности в образовании соединений с серой или селеном в системах с металлами, относящимися к одной подгруппе, очень трудно. Здесь обнаружены как аналогичные, так и не аналогичные соединения, различные по составу и характеру плавления (конгруэнтный, перитектический или синтетический).

Особенности строения атома таллия (наличие октета электронов на предпоследнем уровне) влияют на характер тройных соединений, приближая их по свойствам к соединениям со щелочными металлами (ниже температуры плавления, чем у соединений с Ga и In, другой характер организации атомов, меньшая устойчивость к воздействию химических реагентов).

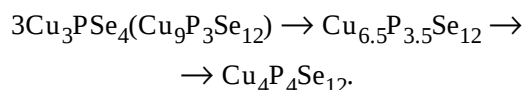
При сравнении взаимодействия в системах Me–P–S(Se) следует отметить, что количество тройных фаз больше в тех системах, где взаимодействие в основных системах Me–S(Se) более интенсивное. Например, в системе Sn–S образуются четыре бинарных соединения, а в Pb–S — одно. Соответственно, в тройной системе с оловом реализуются три тройные фазы, а со свинцом — одна. Аналогичная картина наблюдается в системах Cu–P–Se и Ag–P–Se. Температура образования тройных фаз также зависит от температуры плавления бинарных соединений: чем она выше, тем выше температура образования тройных соединений.

Как уже отмечалось, тройные соединения на основе селена более склонны к образованию твердых растворов. Так, область гомогенности соединения Cu_3PSe_4 составляет от 12.5 до 25 % ат. фосфора по разрезу Cu_2Se – P_2Se_5 . Механизм образования твердых растворов вдоль изоконцентраты селена можно представить как замещение меди фосфором с понижением его степени окисления от +5 до +3. Процесс замещения может быть представлен в виде:



При этом наблюдается уменьшение объема

элементарной ячейки в соответствии с разницей тетраэдрических радиусов Cu (1.35 Å) и P (1.10 Å) [13]. Твердые растворы, образующиеся на разрезе Cu_2Se – P_2Se_5 , могут быть интерпретированы как твердые растворы вычитания с замещением: из катионной подрешетки выходят 4 атома меди на ячейку, а пятый замещается атомом фосфора, за счет чего осуществляется компенсация положительных зарядов. Процесс можно представить следующей схемой:



При анализе областей гомогенности гипотио(селено)дифосфатов олова и свинца наблюдается большая склонность к образованию твердых растворов в селеносодержащих системах, что может привести к неустойчивому состоянию структуры. Из предполагаемых механизмов образования твердых растворов на основе $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$ наиболее вероятным является замещение атомом олова сразу пары атомов фосфора $\text{Sn} \leftrightarrow 2\text{P}$ с изменением степени окисления катионов для общей электростатической компенсации зарядов. Исследование областей гомогенности соединений $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$ при эвтектических температурах показало, что они ограничиваются такими составами: для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ — $(\text{SnS}_2)_{0.554}(\text{PS})_{0.446}$ и $(\text{SnS}_2)_{0.493}(\text{PS})_{0.507}$; для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ — $(\text{SnSe}_2)_{0.714}(\text{PSe})_{0.286}$ или, соответственно, в атомных процентах $\text{Sn}_{21.69}\text{P}_{17.46}\text{S}_{60.85}$, $\text{Sn}_{19.78}\text{P}_{20.34}\text{S}_{59.89}$ и $\text{Sn}_{26.32}\text{P}_{10.53}\text{Se}_{63.16}$.

Механизм образования твердых растворов в областях гомогенности гексатио(селено)гиподифосфатов на примере $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ можно объяснить следующим образом. При замещении атомом олова пары атомов фосфора вдоль разрезов $\text{SnS}_2(\text{Se}_2)\text{PS}(\text{Se})$ одновременно растет формальный заряд атомов фосфора от +4 до +4.4 для растворов на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и до +5 — на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Поскольку степень окисления +5 максимальная для фосфора, то состав сплава, который соответствует этому состоянию, был бы $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{Se}_8$ (учитывая границу твердого раствора на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при эвтектической температуре, для компенсации отрицательных зарядов селена твердый раствор крайнего состава содержит атомы олова с формальным зарядом +2.8, а не +2, как в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$). Однако в системах с серой реализуются индивидуальные соединения

состава $\text{Sn}_3\text{P}_2\text{S}_8$ и $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$, что объясняется структурными соображениями. Действительно, учитывая величины ионных и ковалентных радиусов ($\text{Sn}^{2+}=1.02$; $\text{Sn}=1.4$; $\text{Pb}^{2+}=1.26$; $\text{Pb}=1.46$; $\text{Pb}^{4+}=0.4$; $\text{P}=1.10$; $\text{S}^{2-}=1.82$; $\text{S}=1.04$; $\text{Se}^{2-}=1.93$; $\text{Se}=1.14$ Å) и сопоставляя их с межатомными расстояниями, можно утверждать, что при ковалентном взаимодействии в октаэдрах $[\text{PX}_6]$ ($\text{P}-\text{P}=2.21$; $\text{P}-\text{S}=2.02$; $\text{P}-\text{Se}=2.18$ Å) взаимодействие между атомами металлов и халькогенидами в тригональных призмах для структур гексахалькогеногиподифосфатов преимущественно ионное. Для структур ортофосфатов взаимодействие в тетраэдрах $[\text{PX}_4]$ ковалентное, а в октаэдрах $[\text{MeX}_6]$ — ионное. Однако в системах с селеном ортофосфаты отсутствуют, поскольку формально двухзарядные ионы олова и свинца для октаэдров селена слишком малы в роли хозяина координационного многогранника. С другой стороны, ион олова является предпочтительным в роли заместителя пар атомов фосфора в октаэдрах $[\text{Se}_6]$, чем в октаэдрах $[\text{S}_6]$. Этим и обуславливается разница в размерах областей гомогенности на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

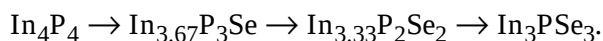
При образовании твердых растворов вычитания у них растет количество катионных вакансий, вызывающее усиление упругих искажений ячейки. С другой стороны, известно, что с ростом ионности химической связи соединений увеличиваются различия между размерами вакансий и катионов. Тогда большие упругие искажения решетки должны характеризовать относительно более ионные соединения, которые в связи с этим будут иметь меньшие области гомогенности. Действительно, более ионные соединения свинца имеют меньшие области гомогенности и высшие температуры плавления, чем соединения олова. Эти же характеристики коррелируют со значениями микротвердости фаз и шириной запрещенной зоны.

Замена фосфором олова в структурах гиподифосфатов, равно как и вычитание олова, энергетически и геометрически маловероятно, что и объясняет незначительные области гомогенности на их основе в сторону фосфорсульфидов.

Иная картина наблюдается в системах $\text{In}-\text{P}-\text{S}$ и $\text{In}-\text{P}-\text{Se}$ относительно реализации у них “двуханионных” тройных соединений состава $\text{In}_3\text{PS}_3(\text{Se}_3)$, образующихся на разрезах $\text{InP}-\text{In}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$. Атом фосфора в InP выступает уже в

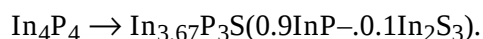
роли аниона. Результаты исследований разреза $\text{InP}-\text{In}_2\text{Se}_3$ подтверждают данные, ранее опубликованные Радауцаном. Твердые растворы на основе InP простираются до 50 % мол. In_2Se_3 . Крайний сплав области гомогенности соответствует составу $\text{In}_3\text{PSe}_3(\text{InP})_{0.5}(\text{In}_2\text{Se}_3)_{0.5}$. Этот состав интерпретировался как индивидуальное химическое соединение.

Периоды решетки структуры InP (тип сфалерита), по нашим данным, в области гомогенности уменьшаются с 5.874(4) до 5.770(5) Å, что может быть объяснено только реализацией твердых растворов вычитания индия с параллельным статистическим замещением фосфора селеном:



Твердые растворы на основе In_2Se_3 достигают только 10 % мол. InP и представляют собой растворы замещения селена фосфором с противоположным изменением параметров ячейки In_2Se_3 в пределах $a = 16.06-16.10(7)$; $c = 19.28-19.10(9)$ Å при общем уменьшении ее объема от 4306.4 до 4287.5 Å³. Разрез $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{InP}$ не совпадает с изоконцентратой 40 % ат. индия и при этом обязательно происходит частичное вычитание фосфора в анионной подрешетке с формированием до 10 % анионных вакансий.

При исследовании разреза $\text{InP}-\text{In}_2\text{S}_3$ установлено, что InP растворяет только 10 % мол. In_2S_3 с незначительным уменьшением периода решетки. Механизм реализации этих твердых растворов такой же, как и у растворов с селеном:



Но на этом разрезе наблюдается образование и тройного соединения In_3PS_3 , которое кристаллизуется в кубической ячейке типа шпинели ($a = 10.35$ Å). Сопоставляя характер взаимодействия по разрезам $\text{In}_2\text{S}_3-\text{InP}$ с промежуточной фазой In_3PS_3 и $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{InP}$ с обширными твердыми растворами на основе InP , крайний состав области гомогенности которого соответствует In_3PSe_3 , разницу в характере взаимодействия в указанных системах можно объяснить следующим образом. Учитывая, что структура In_2S_3 шпинельного типа ($\bullet_{1/3}\text{In}_{2/3}\text{In}_2\text{S}_4$) с вакансиями в тетраэдрической подрешетке, а InP — тип сфалерита, а также размерные характеристики атомов In , P и S , можно объяснить отсутствие соединения In_3PSe_3 и наличие соответствующего

Т а б л и ц а 2

Физико-химические свойства тернарных соединений, образующихся в системах Me–P–S(Se)

Соединение	Характер обр.	<i>T</i> , К	ρ , г/см ³	<i>n</i>	ΔX	Соединение	Характер обр.	<i>T</i> , К	ρ , г/см ³	<i>n</i>	ΔX
Cu ₇ P ₅ S ₆	<i>P</i>	1300	4.87	3.5	1.275	HgPS ₂	—	—	—	3.75	0.75
Cu ₃ P ₂ S ₄	<i>P</i>	1245	3.89	3.375	1.15	Hg ₂ P ₂ Se ₆	—	—	6.20	4.2	0.65
Cu ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i>	1205	—	3.2	0.9	GaPS ₄	—	—	—	3.17	0.7
CuPS	—	963	5.64	3.33	0.9	In ₄ (P ₂ S ₆) ₃	<i>S</i>	1060	3.24	3.29	0.64
Cu ₇ PSe ₆	<i>P</i>	1183	6.09	3.93	1.175	InPS ₄	—	—	3.18	3.33	0.7
Cu ₃ PSe ₄	<i>P</i>	928	5.45	3.875	1.05	In ₃ PS ₃	—	—	4.99	3.86	0.85
CuPSe	—	879	6.61	3.67	0.8	In ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>S</i>	880	4.85	3.93	0.54
Ag ₇ PSe ₆	<i>M</i>	1065	5.7	4.0	1.275	Tl ₄ P ₂ S ₆	<i>M</i>	740	5.71	4.0	1.0
Ag ₄ P ₂ S ₆	—	—	4.52	3.67	1.07	Tl ₂ P ₂ S ₆	<i>M</i>	765	4.47	3.6	0.85
Ag ₂ P ₂ S ₆	—	—	3.67	3.4	0.9	Tl ₃ PS ₄	<i>M</i>	793	5.71	4.125	1.075
Ag ₄ P ₂ Se ₇	—	—	4.34	3.62	1.07	Tl ₄ P ₂ Se ₆	<i>M</i>	745	6.30	4.5	0.9
Ag ₇ PSe ₆	<i>M</i>	973	6.70	4.43	1.175	Tl ₃ PSe ₄	<i>M</i>	738	6.87	4.625	0.925
Ag ₂ P ₂ Se ₆	—	—	4.55	4.0	0.8	TlPSe	—	666	6.06	4.33	0.75
Zn ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i>	929	3.14	3.2	0.8	Ge ₂ P ₂ S ₆	—	510	—	2.25	0.55
Zn ₃ P ₂ S ₈	—	—	3.15	3.23	0.88	Sn ₂ P ₂ S ₆	<i>M</i>	1063	3.63	3.4	0.7
Cd ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i>	1168	3.65	3.4	0.85	Sn ₃ P ₂ S ₈	<i>P</i>	980	3.93	3.46	0.76
Cd ₃ P ₂ S ₈	—	—	3.88	3.46	0.94	Sn ₃ P ₄ S ₁₃	<i>M</i>	738	3.04	3.3	0.66
Cd ₁₄ P ₄ S ₂₄	—	—	4.16	3.67	1.1	Sn ₂ P ₂ Se ₆	<i>M</i>	—	5.08	4.0	0.6
Cd ₂ P ₂ Se ₆	<i>P</i>	1028	5.17	4.0	0.7	Pb ₂ P ₂ S ₆	<i>M</i>	1193	4.81	3.6	0.75
Hg ₂ P ₂ S ₆	—	—	4.84	3.6	0.75	Pb ₃ P ₂ S ₈	<i>M</i>	908	4.79	3.69	0.82
Hg ₂ P ₂ S ₇	—	—	4.53	3.55	0.75	Pb ₂ P ₂ Se ₆	<i>M</i>	1057	5.98	4.2	0.65
Hg ₃ PS ₃	<i>M</i>	923	—	4.29	0.925	As ₂ P ₂ S ₇	—	—	2.61	3.18	0.5
Hg ₃ P ₂ S ₈	—	—	—	3.69	0.82	SbPS ₄	<i>S</i>	800	—	3.33	0.65
Hg ₃ PS ₄	<i>M</i>	1083	—	4.125	0.925	BiPS ₄	<i>P</i>	956	4.22	3.5	0.7

П р и м е ч а н и я. Характер образований: *P* — перитектика, *M* — плавление с открытым максимумом, *S* — синтектика; *n* — среднее главное квантовое число; ΔX — разность электроотрицательностей.

тиоаналога другого структурного типа. В двуханионном соединении In₃PS₃[In⁺In⁺⁶(PS₃)] атомы металла, кроме тетраэдрических (как у сфалерита), занимают и октаэдрические положения.

Что касается исследования растворов с идентичными тройными соединениями на основе серы и селена, то они могут быть интерпретированы как твердые растворы замещения.

В случае систем с таллием, как уже отмечалось, наблюдается сходство с системами со щелочными металлами. Это проявляется в аналогичности состава соответствующих тройных соединений: Na₃(K₃)PS₄, Tl₃PS₄(Se₄), Tl₂P₂S₆, Cs₂P₂S₆, Tl₄P₂S₆(Se₆), K₄P₂S₆, Cs₄P₂S₆ и других. Доволь-

но часто эти соединения изоструктурны.

Системы с участием As, Sb и Bi требуют дальнейшего исследования, так как количество установленных в них соединений, исходя из физико-химических критериев и разнообразия возможных валентных состояний элементов, явно занижено. В табл. 2 приведены физико-химические свойства соединений Me–P–S(Se).

Определенный интерес представляет согласование между собой состава фосфоросульфидов в зависимости от первых компонентов. Учитывая два постоянных компонента для всех систем, изменение третьего (металла) в зависимости от электронной конфигурации его атома мо-

тивирует существование соединений различной химической природы. Так, только для систем $\text{Me}^{\text{I}}-\text{P}-\text{X}$ и $\text{Me}^{\text{II}}-\text{P}-\text{X}$ характерно наличие ико-саэдрических фаз, в которых преобладающую роль в формировании структур играют металлы, в результате чего реализуются обогащенные ими фазы $\text{Cu}_7\text{PS}_6(\text{Se}_6)$, Ag_7PS_6 или $\text{Cd}_{14}\text{P}_4\text{S}_{24}$. Подчеркнем, что в системах с цинком и ртутью такие соединения не образуются, что может быть объяснено вторичной периодичностью элементов.

Классические ортофосфаты реализуются в системах с медью (Cu_3PS_4), всеми металлами второй группы и двухвалентными оловом и свинцом ($\text{Me}_3\text{P}_2\text{S}_8$), галлием и трехвалентными сурьмой и висмутом (MePS_4), а также таллием (Tl_3PS_4). Метафосфаты существуют в системах с одновалентными медью, серебром и таллием ($\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$), а пирофосфаты известны только в системах с серебром ($\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$), ртутью ($\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_7$) и мышьяком ($\text{As}_2\text{P}_2\text{S}_7$).

Удивительно наличие большого количества тиогиподифосфатов с радикалом $[\text{P}_2\text{X}_6]$, несмотря на отсутствие в системах PX соединения P_4X_8 . Действительно, соединения с мостиковыми PP -связями характерны для металлов всех групп, кроме пятой: $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, что указывает на преобладающее для фосфоросульфидов существование фосфора со степенью окисления +4. Очевидно, такие соединения должны существовать и с галлием, сурьмой и висмутом, но они в силу технологических трудностей еще не синтезированы. Этот факт противоречит термодинамической устойчивости орто(мета)фосфатов, несмотря на то, что они образуются на разрезах, крайние компоненты которых максимально устойчивы. Отсюда можно заключить, что в высокотемпературных расплавах фосфоросульфидов с сульфидами-металлами образуются молекулярные комплексы $[\text{P}_4\text{X}_8]$, которые принимают участие в формировании тройных фаз.

ВЫВОДЫ. Осуществлен синтез сплавов и индивидуальных химических соединений в системах $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$, где $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Bi}$. На основе 18 квазибинарных систем построены 10 изотермических сечений тройных систем $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$. Дана физико-химическая характеристика 38 тройных соединений, образующихся в исследованных системах. Проведен анализ физико-химического взаимодейст-

вия в системах в зависимости от состава исходных компонентов. Описан механизм образования твердых растворов на основе двойных и тройных соединений, образующихся в системах $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$.

Авторы благодарят Ю.В.Ворошилова за помощь в обсуждении результатов исследования.

РЕЗЮМЕ. У системах $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$ проведено аналіз результатів дослідження фізико-хімічної взаємодії 18 квазібінарних систем. Встановлено, що в них утворюються 38 потрійних сполук. На основі даних експерименту побудовано ізотермічні перерізи 10 потрійних систем $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$. Обговорюється характер хімічної взаємодії в потрійних системах у залежності від фазових рівноваг у квазібінарних системах, а також в системах, які оточують досліджені потрійні. Пояснюється різне число та склад потрійних сполук у залежності від електронної будови елементів. Наголошується, що потрійні сполуки на основі селену більш схильні до утворення областей гомогенності. Наведено механізм цього процесу у досліджених системах, а також склад потрійних фосфоросульфідів.

Ключові слова: фізико-хімічна взаємодія, потрійні системи, квазібінарні перерізи, синтез.

SUMMARY. The analysis of $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$ systems is based on the results of investigation of physico-chemical interaction in 18 quasibinary systems. It was found out that 38 ternary compounds are formed in these systems. Isothermal sections of 10 ternary $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$ systems were built on the basis of obtained experimental results. The character of chemical interaction in ternary systems is discussed depending on phase equilibria in quasibinary systems and in binary systems bordering ternary ones. Different number and composition of ternary compounds is explaining by electron composition of elements. It was discovered that ternary compounds with selenium are more inclined to form the homogeneity ranges. Mechanism of formation of solid solutions in different systems and composition of ternary phosphide-sulfides depending on first elements in them are provided in present study.

Keywords: physico-chemical interaction, ternary compounds, quasibinary systems, synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суэмацу Я., Какаока С., Кисино К. Основы оптоэлектроники. -М.: Мир, 1988.
2. Егунов В.П. Введение в термический анализ. -Самара: СамВен, 1996.
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической хи-

- мии. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
4. *Nolze G., Kraus W.* // Powder Diffr. -1998. -**13**, № 4. -Р. 255—258.
 5. *Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Укр. хим. журн. -1991. -**17**, № 8. -С. 803—806.
 6. *Ворошилов Ю.В., Гебеш В.Ю., Поторий М.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 12. -С. 2495—2497.
 7. *Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Там же. -1993. -**29**, № 1. -С. 1—5.
 8. *Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Укр. хим. журн. -1993. -**60**, № 4. -С. 118—121.
 9. *Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Там же. -1989. -**55**, № 2. -С. 135—137.
 10. *Поторий М.В., Приц И.П., Ворошилов Ю.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1990. -**28**, № 11. -С. 2363—2366.
 11. *Поторий М.В., Приц И.П., Ковач А.П., Ворошилов Ю.В.* // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, № 3. -С. 216—219.
 12. *Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В.* // Там же. -1988. -**54**, № 5. -С. 457—460.
 13. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии. -М.: Стандартиздат, 1986.

Ужгородский национальный университет

Поступила 10.04.2015

А.М.Милін, В.В.Брей

**СЕЛЕКТИВНА КОНВЕРСІЯ ЕТАНОЛЬНОГО РОЗЧИНУ ГЛІЦЕРИНУ
В ЕТИЛЛАКТАТ НА $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛІЗАТОРІ**

Досліджено перетворення етанольного (20 %) розчину гліцерину в етиллактат на нанесеному $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі в присутності кисню при температурі 210—250 °С. Встановлено, що селективність за етиллактатом 93 % при конверсії гліцерину 80 % спостерігається на каталізаторі з вмістом CeO_2 5 % мас. при мольному співвідношенні кисень : гліцерин = 1:2. Обговорюється трьохстадійна схема конверсії гліцерин $\rightarrow$ гліцераль $\rightarrow$ метилглюксаль $\rightarrow$ етиллактат, згідно з якою CeO_2 забезпечує селективне утворення гліцеринового альдегіду.

Ключові слова: гліцерин, етиллактат, окиснення, нанесений каталізатор, діоксид церію.

ВСТУП. Етиллактат, який одержують з молочної кислоти та етанолу, знаходить широке застосування в якості екологічно прийняттого розчинника замість хлорованих вуглеводнів та етиленгліколю [1]. В останні роки пропонується використовувати дигідроксіацетон, який одержують ферментацією доступного гліцерину, для виробництва молочної кислоти та її естерів [2—5]. Зокрема, було знайдено селективний амфотерний $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ -каталізатор для конверсії етанольного розчину дигідроксіацетону в етиллактат [6]. Проте невирішеним залишається питання прямого синтезу етиллактату з гліцерину та етанолу. У даній роботі нами наведено результати досліджень конверсії етанольного розчину гліцерину в етиллактат на Ce -вмісних оксидах у присутності кисню.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Як реагент використовували суміш етилового спирту (96 %) та гліцерину (фарм.) з масовим співвідношенням етанол : гліцерин = 4:1. Каталізатори синтезували методом просочування гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (НТЦ Алвіго) та кремнезему (КСКГ) водними розчинами нітрату церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ та нітрату міді $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Для просочування застосовували фракцію 0.5—2.0 мм попередньо висушених при 250 °С гранул носія. Далі зразки сушили при температурі 120 °С та прожарювали при 350 °С 4 год. Ці зразки позначені як $\text{Ce}/\text{Al}-n$, де n — % мас. нанесеного CeO_2 .

Параметри поруватої структури синтезованих каталізаторів визначали з ізотерм адсорбції/десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyzer). Рентгенофа-

зний аналіз одержаних зразків здійснювали на дифрактометрі Dron-4-07 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

Каталітичний експеримент проводили в точному реакторі з нержавіючої сталі діаметром 8 мм. Каталізатор (3.6—4.0 см³) попередньо активували в потоці аргону (15 см³/хв) при лінійному підвищенні температури від 20 до 250 °С зі швидкістю нагріву 2 °С/хв. Після чого газ-носії змінювали на стиснене повітря та при надлишковому тиску 0.02 МПа подавали реакційну суміш насосом Waters Systems model 590. Навантаження на каталізатор підтримували в межах 3—8 ммоль $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$, що відповідало об'ємній швидкості подачі рідкої суміші $\text{LHSV} = 0.7\text{—}2.0 \text{ год}^{-1}$. Потік повітря встановлювали в межах 2—15 мл/хв, для збереження мольного співвідношення гліцерин : кисень = 1:0.5. Склад вихідних сумішей з ~60 % об. вмістом пари етанолу був поза межами вибухонебезпечності для системи етанол—повітря (4—14 % об. [7]).

Продукти реакції аналізували з допомогою методів газової хроматографії (Chrom-5 з 30 м капілярною колонкою) та ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопії (Bruker Avance 400). Для ідентифікації продуктів використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Конверсію гліцерину та селективність за продуктами в % мол. розраховували з ^{13}C ЯМР-спектрів по відповідним відношенням площин сигналів гліцерину при 63 м.ч., етиллактату (67 м.ч.), ацетолу (69 м.ч.), акролеїну (139 м.ч.), напівацетацеталі (96 м.ч.) та інших

Т а б л и ц я 1

Склад та текстурні параметри церійвмісних оксидів

Зразок	Нанесена фаза, % мас.	XRD	$S_{\text{пит'}}$, м ² /г	$V_{\text{пор'}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор'}}$, нм	Зразок	Нанесена фаза, % мас.	XRD	$S_{\text{пит'}}$, м ² /г	$V_{\text{пор'}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор'}}$, нм
Ce/Al-1	1	am*	270	0.74	5.0	Ce/Si-20	20	<i>t</i> -CeO ₂	120	0.41	9.1
Ce/Al-5	5	am	260	0.71	5.0	Cu-Ce/Al	20	<i>t</i> -CeO ₂ <i>c</i> -CuO	150	0.36	7.5
Ce/Al-10	10	<i>t</i> -CeO ₂	240	0.68	4.9	Al ₂ O ₃	—	γ -Al ₂ O ₃	290	0.56	5.1
Ce/Al-20	20	<i>t</i> -CeO ₂	210	0.62	4.7						
Ce/Al-35	35	<i>t</i> -CeO ₂	190	0.44	4.6						

* am — аморфна, *t* — тетрагональна, *c* — кубічна фаза.

продуктів. Попередньо реєструвався калібрувальний ¹³C ЯМР-спектр суміші гліцерин : етиллактат : ацетол : етанол із заданим мольним співвідношенням компонентів 1:1:1:2. При розрахунку селективності за етиллактатом, як відношення площі сигналу при 67 м.ч. до суми площ відповідних сигналів всіх продуктів, не враховувався сигнал напівацетацеталі, що утворюється з етанолу.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На основі аналізу літературних даних щодо гідрування гліцерину до пропіленгліколю [8, 9] та перетворення дигідроксіацетону в етиллактат [6] було вибрано наступну робочу схему конверсії гліцерину в етиллактат: гліцерин → гідроксиацетон → метилглюксаль → етиллактат. На її основі здійснювався пошук каталізаторів для реалізації відповідних стадій досліджуваного процесу. Відомо [9], що ацетол селективно утворюється при конверсії етанольного розчину гліцерину 30 % на Cu/Al₂O₃-каталізаторі при 200–230 °C у потоці інертного газу. Проте проведені нами експерименти показали, що не вдається одержати значну кількість етиллактату на цьому каталізаторі в потоці аргону при 200–250 °C. Причиною є низька ефективність дегідрування ацетолу до піровиноградного альдегіду при цих температурах. Тому було вирішено засто-

Т а б л и ц я 2

Продукти конверсії 20 %-го розчину гліцерину в етанолі на церійвмісних оксидах

Каталізатор	T , °C	L	$O_2/C_3H_8O_3$, моль	X^a , %	Селективність ^b , % мол.				HAc ^c , %
					EL	Ac	HA	OP	
Ce/Al-20	210	3	0.5	12	57	—	—	43	77
Ce/Al-20	220	3	0.5	45	71	3	—	26	68
Ce/Al-20	230	3	0.5	81	93	1	—	6	7
Ce/Al-20	240	3	0.5	85	85	5	—	10	13
Ce/Al-20	250	3	0.5	92	77	10	—	13	29
Ce/Al-20	230	8	0.5	61	84	3	—	13	26
Ce/Al-20	230	6	0.5	64	84	4	—	12	24
Ce/Al-20	230	4	0.5	71	88	4	—	8	20
Ce/Al-20	230	3	2.0	85	57	19	—	24	25
Ce/Al-20	230	3	1.0	87	84	9	—	7	21
Ce/Al-20	230	3	0.25	57	94	—	—	6	5
Ce/Al-20	230	3	0.125	52	95	1	—	4	5
Ce/Al-1	230	3	0.5	76	93	3	—	4	8
Ce/Al-5	230	3	0.5	78	95	1	—	4	7
Ce/Al-10	230	3	0.5	75	93	1	—	6	11
Ce/Al-35	230	3	0.5	72	95	1	—	4	8
Ce/Si-20	230	3	0.5	13	—	—	—	100	85
Cu-Ce/Al	230	6	0.5	85	29	—	56	15	15
Cu-Ce/A	230	3	0.5	94	56	—	40	4	6
Ce/Al-20 ^d	230	3	0.5	74	63	—	—	37	24
Ce/Al-20 ^e	230	3	0.5	3	—	—	—	—	100

П р и м і т к и. L — Навантаження, ммоль C₃H₈O₃/г_{кат}/год; ^a X — конверсія гліцерину; ^b EL — етиллактат, HAc — напівацетацеталь, Ac — акролеїн, HA — гідроксиацетон, OP — інші продукти; ^c HAc — вміст напівацетацеталі в продуктах; ^d вихідна суміш — ацетол:етанол=1:4; ^e вихідний реагент — чистий етанол.

сувати кисень для реалізації цієї стадії. В якості газу-носія були протестовані суміші кисню з азотом з вмістом O_2 у 5, 20 та 50 % об. Дійсно, в присутності кисню вміст етиллактату в продуктах підвищився до 10–20 %. Наступним кроком стала заміна Cu/Al_2O_3 -каталізатора. Застосування нанесених Cu/SiO_2 , Cu/TiO_2-ZrO_2 , $Cu/MgO-ZrO_2$, $Cu-Cr/Al_2O_3$, $Cu-Zn/Al_2O_3$, $Cu-Ce/Al_2O_3$ -композицій показало, що введення до складу каталізатора діоксиду церію суттєво підвищує вихід етиллактату. Навпаки, нанесення на Al_2O_3 благородних металів (Pt, Pd, Ag) приводило до переважного окислення етанолу в ацетальдегід. Таким чином, нанесені $CuO-CeO_2/Al_2O_3$ - та CeO_2/Al_2O_3 -композиції були більш детально досліджені в процесі перетворення гліцерину в етиллактат. Склад синтезованих церій-вмісних каталізаторів та їх текстурні параметри наведено в табл. 1.

За даними рентгенограм, на поверхні зразків з вмістом $CeO_2 \geq 10$ % мас. спостерігається утворення його тетрагональної кристалічної фази. При збільшенні вмісту CeO_2 від 1 до 35 % мас. питома поверхня зразків зменшується від 270 до $190 \text{ м}^2/\text{г}$. Всі зразки характеризуються розвинутою поверхнею ($\geq 120 \text{ м}^2/\text{г}$) та наявністю мезопор з середнім діаметром 4.6–9.1 нм.

У табл. 2 наведено дані щодо конверсії гліцерину та складу утворених продуктів на Ce -вмісних оксидах. У залежності від умов експерименту конверсія гліцерину змінювалась від 12 до 95 %. Найбільша селективність за етиллактатом спостерігалась на зразках Ce/Al -5 та Ce/Al -20. Одержані дані показують, що найбільш важливими параметрами цього процесу є мольне відношення кисню до гліцерину та температура реакції.

За наведеною вище схемою одержання етиллактату, для утворення піровіноградного альдегіду потрібно 0.5 моль кисню на 1 моль гліцерину. Саме при такому співвідношенні спостерігається селективність за етиллактатом 93 % при 81 %-ній конверсії гліцерину на Ce/Al -20 (рис. 1).

При дефіциті кисню ($O_2/C_3H_8O_3 < 0.5$) селективність по етиллактату зростає до 95 %, але при цьому значно знижується до 52 % конверсія гліцерину. Надлишок кисню ($O_2/C_3H_8O_3 > 0.5$) практично не збільшує конверсію гліцерину, але при цьому значно підвищується вміст побічних продуктів (рис. 1, табл. 2). Основними побічними реакціями є окиснення етанолу до ацет-

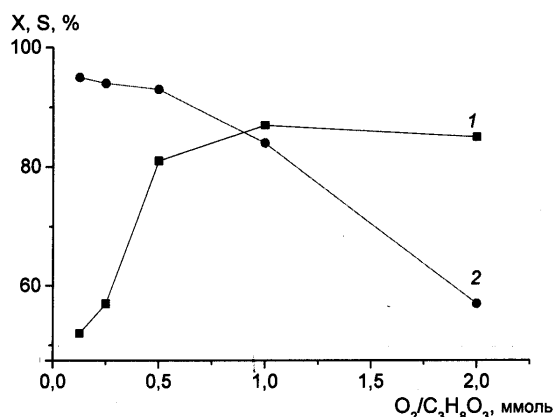


Рис. 1. Вплив мольного співвідношення $O_2/C_3H_8O_3$ на конверсію гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) на Ce/Al -20 при 230 °C.

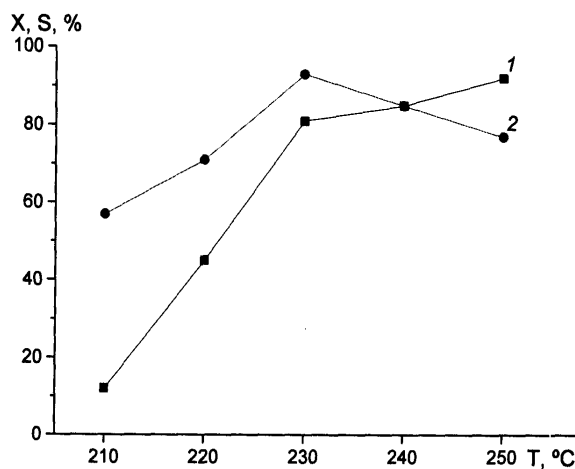


Рис. 2. Конверсія гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) на Ce/Al -20 ($O_2/C_3H_8O_3 = 0.5$) при різних температурах.

альдегіду з подальшим утворенням напівацет-ацеталі $CH_3CH(OH)OC_2H_5$ та дегідратація гліцерину до акролеїну. Таким чином, етиловий ефір молочної кислоти утворюється з максимальним виходом при дотриманні мольного співвідношення гліцерин : кисень = 2:1.

Згідно з одержаними результатами, селективне утворення цільового продукту — етиллактату, спостерігається в доволі вузькому інтервалі температур 220–240 °C (табл. 2, рис. 2). Так, при 210 °C конверсія гліцерину становить лише 12 %, при 230 °C зростає до 81 % з максимальною селективністю за етиллактатом, а при 250 °C селективність зменшується від 93 до 77 % (рис. 2).

Більшість результатів щодо перетворення ета-

нольного розчину гліцерину була одержана при досить невеликому навантаженні на каталізатор у 3 ммоль $C_3H_8O_3/\Gamma_{кат}$ /год, що відповідає об'ємній швидкості подачі рідкого реагенту 0.7 год^{-1} . При цьому об'ємна швидкість пароповітряної суміші, що проходить через каталізатор, становить 380 год^{-1} , тобто час контакту складає приблизно 10 с. При збільшенні навантаження на каталізатор до 8 ммоль $C_3H_8O_3/\Gamma_{кат}$ /год конверсія гліцерину та селективність етиллактату зменшуються приблизно на 20 % (рис. 3).

Результати перетворення гліцерину в етиллактат на зразках Ce/Al з різним вмістом CeO_2 наведено на рис. 4. Важливим є те, що зменшення кількості нанесеного на Al_2O_3 діоксиду церію від 35 до 1 % мас. незначно впливає на конверсію гліцерину та селективність за етиллактатом. Так, каталізатори з вмістом CeO_2 1—5 % мас. здатні за-

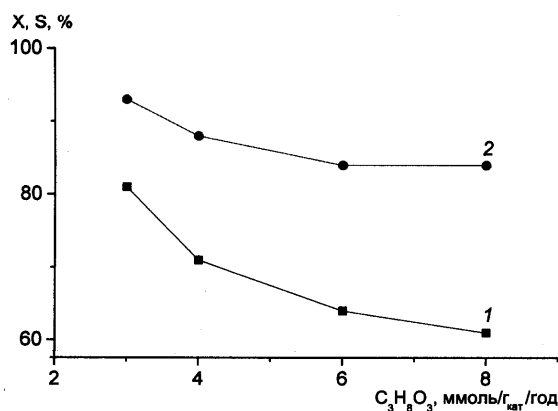


Рис. 3. Конверсія гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) при різних навантаженнях на Ce/Al -20-каталізатор ($230^\circ C$, $O_2/C_3H_8O_3=0.5$).

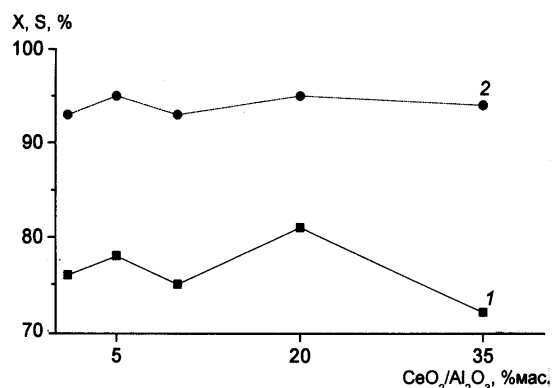


Рис. 4. Конверсія гліцерину (1) та селективність за етиллактатом (2) у залежності від кількості нанесеної фази CeO_2 на Al_2O_3 ($230^\circ C$, $O_2/C_3H_8O_3=0.5$).

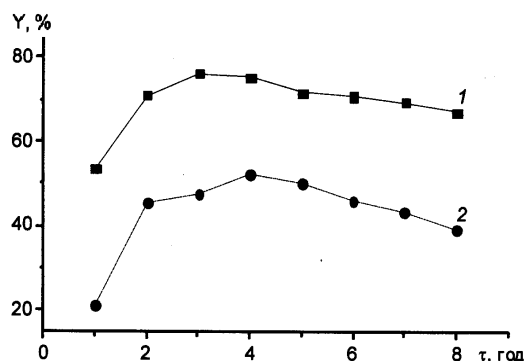


Рис. 5. Вихід етиллактату залежно від часу реакції на Ce/Al -5 (1) та $Cu-Ce/Al$ (2) каталізаторах ($230^\circ C$, $O_2/C_3H_8O_3=0.5$).

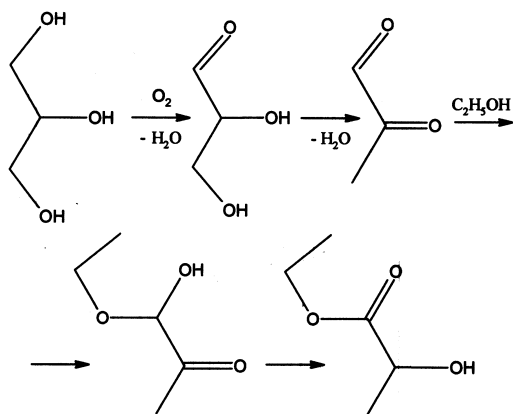
безпечувати $\sim 80\%$ перетворення гліцерину при 93—95 % селективності.

Тестування стабільності роботи Ce/Al -5 у часі показало, що після 2 год роботи каталізатор виходить на стабільний режим, який зберігався протягом 8 год (рис. 5). При цьому вихід етиллактату практично не зменшувався і знаходився на рівні до 80 %. Подібні результати були одержані на $CuO-CeO_2/Al_2O_3$ -каталізаторі. Проте додавання міді (10 % мас. CuO) зменшує вихід лактату до 50 %.

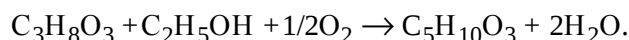
Слід зазначити, що утворення гідроксиацетону — продукту дегідратації гліцерину — спостерігається тільки на $Cu-Ce/Al$ -каталізаторах, які містять мідь (табл. 2). Це є типовим для мідь-вмісних каталізаторів [8, 9]. Однак гідроксиацетон не фіксується в продуктах реакції на Ce/Al -каталізаторах. Також при окисненні етанольного розчину ацетолу на Ce/Al -20 спостерігається тільки 74 %-ва його конверсія при $230^\circ C$. Ці результати не підтверджують наведену схему конверсії гліцерину в етиллактат через проміжне утворення гідроксиацетону на Ce/Al -каталізаторах. Іншим каналом утворення піровиноградного альдегіду може бути пряме окиснення гліцерину до гліцералю, який легко дегідратується до метилглюксалю. Цей механізм обговорюється в літературі, зокрема авторами роботи [10], при окисненні гліцерину до молочної кислоти.

Селективне окиснення гліцерину до гліцеинового альдегіду забезпечує діоксид церію. Як відомо, застосування діоксиду церію в окислювальному каталізі базується на його здатності генерувати кисень за рахунок відновлення частини іонів Ce^{4+} до Ce^{3+} [11—15]. Це передбачає двох-

стадійний механізм окиснення Марса–Ван Кревелена [12], за яким гліцерин реагує з окисненим вихідним каталізатором ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CeO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Ce}_2\text{O}_3$), а потім відбувається реокиснення каталізатора киснем повітря: $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$. Далі гліцераль у присутності етанолу перетворюється в етиллактат [6]. Таким чином, можна навести наступну схему дослідженого процесу:



ВИСНОВКИ. Встановлено, що нанесений каталізатор $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ забезпечує селективну конверсію етанольного розчину гліцерину в етиллактат у паровій фазі у присутності кисню за сумарною реакцією:



Максимальний вихід етиллактату (75 %) спостерігається на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі з вмістом діоксиду церію 5 % мас. при температурі 230 °C та мольному співвідношенні кисень : гліцерин = 1:2. Діоксид церію селективно каталізує окиснення гліцерину до гліцеринового альдегіду у трьохстадійному процесі: гліцерин → гліцераль → метилглюксаль → етиллактат.

РЕЗЮМЕ. Исследовано превращение этанольного (20 %) раствора глицерина в этиллактат на нанесенном $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе в присутствии кислорода при 210–240 °C. Установлено, что селективность по этиллактату 93 % при конверсии глицерина 80 % наблюдается на катализаторе с содержанием CeO_2 5 % мас. при мольном соотношении кислород : глицерин = 1:2. Обсуждается трехстадийная схема кон-

версии глицерин → глицераль → метилглюксаль → этиллактат, согласно с которой CeO_2 обеспечивает селективное образование глицеринового альдегида.

Ключевые слова: глицерин, этиллактат, окисление, нанесенный катализатор, диоксид церия.

SUMMARY. The transformation of 20 % glycerol solution in ethanol into ethyl lactate over supported $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the presence of oxygen at 210–240 °C has been studied. It was shown that 93 % selectivity towards ethyl lactate at 80 % glycerol conversion is observed on the catalyst with 5 % wt. CeO_2 content under molar ratio of oxygen : glycerol = 1:2. The three-step conversion scheme glycerol → glyceral → pyruval → ethyl lactate is discussed according to which CeO_2 provides the selective formation of glyceral.

Keywords: glycerol, ethyl lactate, oxidation, supported catalyst, cerium dioxide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. // Green Chem. -2011. -13. -P. 2658–2671.
2. Farrnetti E., Kaspar J., Crotti C. // Ibid. -2009. -11. -P. 704–709.
3. West R.M., Holm M.S., Saravanamurugan S. et al. // J. Catal. -2010. -269, № 1. -P. 122–130.
4. Wang J., Masui Y., Onaka M. // Appl. Catal. B. -2011. -107, № 1–2. -P. 135–139.
5. Lin K., Li L., Sels B., Jacobs P.A., Pescarmona P.P. // Catal. Today. -2011. -173, № 1 -P. 89–94.
6. Mylin A.M., Levytska S.I., Sharanda M.E., Brei V.V. // Catal. Commun. -2014. -47. -P. 36–39.
7. Богословский Б., Змий П., Зыков Д. и др. // Общая химическая технология органических веществ. -М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1955.
8. Sato S., Akiyama M., Takahashi R. et al. // Appl. Catal. A. -2008. -347, № 2. -P. 186–191.
9. Sharanda M., Sontsev V., Bondarenko E., Brei V. // Chem.&Chem.Techn. -2015. -9, № 2. -P. 171–174.
10. Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al. // Appl. Catal. B. -2014. -147. -P. 92–100.
11. Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials. -Universita di Udine, Italy, 2002.
12. Крылов О. // Гетерогенный катализ. -М.: Академкнига, 2004.
13. Yashima M. // Catal. Today. -2015. -253. -P. 3–19.
14. Lafaye G., Barbier J., Duprez D. // Ibid. -2015. -253. -P. 89–98.
15. Chinchillaa L., Olmos C., Villa A. et al. // Ibid. -2015. -253. -P. 178–189.

УДК 661.183.661.128

С.С.Ставицкая, А.С.Федоришин, В.В.Стрелко

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ И ЭТЕРИФИКАЦИЯ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ НА УГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Проведена серия опытов по химической модификации триглицеридов (пищевых жиров) различного качества для достижения улучшенных показателей – пониженных кислотности (реакция этерификации Э) и температуры плавления ($T_{пл}$) (реакция переэтерификации ПЭ) в присутствии углеродных катализаторов разного происхождения. Получены жиры необходимого для промышленности качества, а также наиболее эффективные углеродные катализаторы. Найдены оптимальные условия для исследуемых реакций, которые использованы в дальнейшем при изучении практически важного процесса ПЭ рапсового масла — синтеза биодизельного топлива.

Ключевые слова: углеродные катализаторы, этерификация, переэтерификация, каталитические свойства.

ВВЕДЕНИЕ. В последние годы возрастает потребность в твердых жирах для пищевых и технических целей. Натуральные жиры полностью не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к этим продуктам. Поэтому в настоящее время особое внимание уделяется изысканию возможностей модификации натуральных жиров и их смесей; при практическом использовании пищевые продукты (растительные и животные жиры) обычно подвергают специальной обработке с целью получения жиров с заданными свойствами — пластичностью, необходимой консистенцией, температурой плавления, кислотностью.

Одним из известных процессов модификации пищевых жиров является их каталитическая ПЭ [1–3]. Эта реакция дает возможность регулировать содержание в пищевых жирах высокоплавких жирных кислот, приводит к снижению $T_{пл}$ жира или смеси жиров, повышает их пластичность и стабильность к окислению. Параллельно с этим процессом с целью снижения кислотности жиров, ухудшающих их качество, осуществляют реакцию нейтрализации свободных жирных кислот растворами щелочи либо этерифицируют глицерином. Это приводит к дополнительному получению жировых продуктов.

Применяемые в действующей технологии катализаторы модификации жиров для пищевых целей — гидроксиды щелочных металлов, сами металлы или их сплавы, а также (наиболее часто) алкоголяты щелочных металлов — обладают рядом недостатков: они дороги, портятся при хранении, требуют дезактивации катализатора пос-

ле реакции, предварительной тщательной осушки жировых смесей, используются одноразово, дают большое количество вредных стоков и др.

Известно [4–6], что окисленные угли (ОУ) эффективно ускоряют многие протолитические реакции. Поэтому естественно было полагать, что угольные катализаторы могут быть с успехом использованы в реакциях ПЭ и Э пищевых жиров. Безвредные дешевые натриевые формы ОУ как модели алкоголятов, привитых к твердой поверхности, вероятно, позволили бы упростить технологический процесс, сократить количество сточных вод, увеличить выход жирового продукта и улучшить его качество.

Полученные на протяжении 10–15 лет (с некоторыми перерывами) [7–17] многочисленные экспериментальные результаты позволили значительно расширить представления об ОУ как о катализаторах процессов химической модификации натуральных жиров, прояснить причины их каталитического действия.

В настоящей статье предпринята попытка обобщения полученных данных о каталитической переработке жировых смесей в рамках одного исследования. Цель работы — получение жировых продуктов с пониженной кислотностью и уменьшенной температурой плавления из тугоплавких жиров, предоставленных Харьковским ВНИИ жиров (свиного, говяжьего, пальмового и др.). Было установлено, что снижение температуры плавления этих жировых продуктов связано с образованием в процессе их модификации на углях большего количества в них ненасыщенных

жирных кислот с низкой температурой плавления по сравнению с тугоплавкими жирами с преобладающим в них содержанием насыщенных жировых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Задачей данного обобщения довольно обширного экспериментального материала было выявить оптимальные условия проведения каталитической модификации жиров. С этой целью было изучено влияние различных факторов — типа углей, природы и количества замещающих катионов, температуры и времени опыта, количества вводимого глицерина и его аналогов, типа реактора на каталитические свойства углей.

Химической модификации подвергали различные жировые смеси: 50 % говяжьего жира и 50 % растительного масла, 40 % говяжьего жира и 60 % кокосового масла (иногда — пальмового стеарина либо свиного жира) — в зависимости от поставленных целей. В специальных опытах использовали нейтральное (без свободных жирных кислот) масло. Образцы жиров были предоставлены ВНИИ жиров (Харьков).

В качестве катализаторов применяли угли различной химической природы поверхности — активированные (анионообменники) и окисленные (катионообменники) различными способами — воздухом, азотной кислотой [4]; различающиеся по происхождению (угли из фенолформальдегидной смолы — активированные ФАУ и окисленные ФОУ, винилпиридиновой смолы — активированный СКН и окисленный СКНО, технические — СКТ, АР-3 и ДОУ), степени окисления (статической обменной емкостью, СОЕ), пористой структурой; зерненные и сферической granulации. Для сравнения брали сульфокатионит КУ-2 в Н- и Na-форме.

Методики проведения каталитических опытов и их условия подробно описаны ранее [7–9]. Опыты осуществляли в статических условиях в течение 1 ч под вакуумом ($\sim 1.33 \cdot 10^{-3}$ Па) для предотвращения окисления жира. Жировую смесь (обычно 50 г) перемешивали с 1 г катализатора магнитной мешалкой. Реактор нагревали с помощью специального электронагревателя и регулировали потенциометром ЭПВ-2-11А. Температуру опыта изменяли от 373 до 493 К. Каталитические свойства углей исследовали и в реакторе кипящего слоя в атмосфере азота [8].

О перезетирифицирующей способности ОУ

Т а б л и ц а 1

Химическая переработка* пищевых жиров в присутствии различных углеродных катализаторов

Уголь	СОЕ, ммоль/г	Ионная форма	T, К	t, ч	ΔT , К	Э, %
ФАУ	0.0	ОН	448	1	3.8	8.7
ФОУ	2.1	Н	448	”	—	6.6
	2.1	Na	448	2	6.4	28.0
	2.1	Na	493	4	6.8	—
	0.0	ОН	448	1	6.9	0.0
СКНО-58	1.5	Н	448	”	—	5.0
	1.5	Н	493	2	1.7	—
	1.5	Na	448	1	—	21
	1.5	Na	493	2	8.2	—
СКН-80	0.0	ОН	448	1	—	0.0
СКНО-80	1.9	Н	448	”	—	16.8
	1.9	Na	448	”	—	20.8
	1.9	Na	493	2	4.2	—
СКНО-120	2.0	Na	493	1	8.0	—
БАУ	0.0	ОН	448	”	—	8.0
БАУ _{о.возд}	1.8	Н	448	”	3.9	4.6
	1.8	Na	448	”	—	14.7
	1.4	Н	448	”	—	4.6
	1.4	Na	448	”	—	27.3
СКТ	0.0	ОН	448	”	—	4.6
СКТ _{о.ННО₃}	3.2	Н	448	”	—	4.6
	3.2	Na	448	”	—	18.7
	3.0	Н	448	”	—	3.0
	3.0	Na	448	”	2.2	28.0
КУ-2	3.4	Н	373	”	0.0	2.0
	3.4	Na	373	”	0.6	0.0
Без угля	—	—	448	”	0.0	0.0
	—	—	493	”	0.0	0.0

* Изменение $T_{пл}$ за счет реакций ПЭ и Э свободных жирных кислот глицерином.

судили по изменению $T_{пл}$ жира, о степени Э — по изменению кислотности жира (КЧ — кислотное число мг/г КОН) [3]. КЧ, мг/г представляет собой количество мг КОН, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира; его определяли титрованием известной навески жира, растворенной в спиртоэфирной смеси (1:2), 0.1 N раствором КОН.

Исследования показали (табл. 1) [7], что каталитическая активность (КА) углей в реакции химической переработки жиров зависит от химической природы поверхности угольного ка-

тализатора: $T_{пл}$ жира, его кислотность в результате реакции Э падали в ряду АУ–ОУ–натриевая форма ОУ, то есть в этих процессах наиболее активной была натриевая форма. При этом КА одного и того же образца угля, например, ФОУ или ДОУ, прямо зависели от количества ионов натрия в поверхностном слое (рис. 1): чем больше ионов натрия в угле, тем выше была и его КА. Следует отметить, что Н-формы ОУ, например, в случае этерификации уксусной кислоты бутанолом [18–20] с увеличением их СОЕ лучше ускоряли исследуемую реакцию.

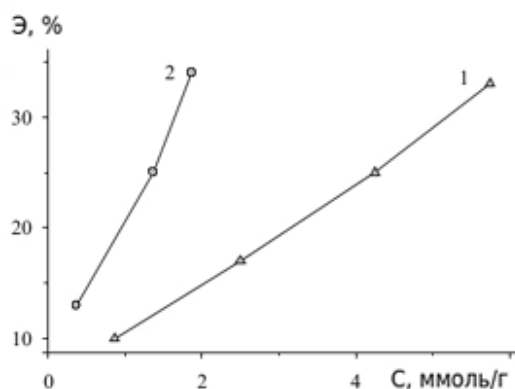


Рис. 1. Зависимость этерификации свободных жирных кислот глицерином от концентрации ионов натрия на углях ДОУ (1) и ФОУ (2).

Как было установлено [7, 9], угольные контакты являются катализаторами многократного действия. Так, например, при 10-кратном использовании угля СКНО эффективность его действия практически не изменялась, как и в случае древесного угля ДОУ [9]. Ниже приведены КЧ конечных продуктов в процессе 10-кратного использования катализатора: оборот катализатора (КЧ) — 1 (1.19), 2 (1.17), 3 (0.85), 4 (1.21), 5 (0.99), 6 (1.13), 7 (0.74), 8 (0.87), 9 (1.25), 10 (1.21).

При получении опытных партий уголь-натриевого катализатора оказалось, что однозначной связи между СОЕ углей и их способностью ускорять реакции химической переработки жиров нет. Например, угли ДОУ, имеющие одинаковую обменную емкость, проявляли разную КА. Специальные исследования [5, 6, 9] позволили установить необходимые качественные показатели, обеспечивающие высокую активность технических углей, и получить дополнительные сведения о причинах КА угольно-натриевых кон-

тактов. Оказалось, что высокая КА, как правило, наблюдалась у тех образцов ОУ, которые содержали большее количество сильнокислотных центров, увеличение же содержания фенольных группировок приводило к падению КА угольных образцов. Эти данные позволили разработать рекомендации по направленному получению активных катализаторов для соответствующих технологических процессов со стабильными каталитическими свойствами. На опытном заводе ЦНИЛХИ (Нижний Новгород) были наработаны укрупненные опытные партии таких технических катализаторов и проведены их лабораторные и опытно-промышленные испытания на Харьковском жировом комбинате.

Подробно было изучено влияние условий проведения каталитической переработки пищевых жиров на различных углях — изменяли время контакта с катализатором, температуру опыта, тип реактора [8, 12]. Исследования показали, что скорость изученных реакций зависит от температуры и продолжительности опыта, процесс каталитической переработки жиров лучше протекает в реакторе с кипящим слоем, где перемешивание реакционной смеси с катализатором намного эффективнее, чем в статических условиях (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние температуры и продолжительности опыта на каталитическую модификацию жировой смеси в присутствии угля СКНО-120 в Na-форме *

T, K	$t, ч$	$T_{пл}$	ΔT	КЧ, мг/г КОН	Э, %
		К			
373	2	312.0	1.5	4.32	8.0
348	2	310.6	2.9	3.74	20.3
473	2	310.0	3.5	2.41	48.8
493	1	310.9	2.6	1.96	52.5
493	2	309.3	4.2	1.76	62.5
493	3	309.0	4.5	1.50	63.4

* Исходная смесь: $T_{пл}$ = 313.5 K; КЧ 4.69 мг/г КОН.

Известно [1–3], что ПЭ — реакция обмена структурных элементов жиров (глицерина или жирных кислот) бывает 4 видов: обмен радикалами жирных кислот между молекулами двух разных глицеридов (межмолекулярная ПЭ); переме-

Т а б л и ц а 3

Изменение свойств натуральных жиров с помощью угля
ФАУ при 373 К*

Жировая смесь	Показатели после опыта		
	$T_{пл}$, К	КЧ, мг/г КОН	Э, %
Сырая без глицерина	309.4	5.9	2.0
Сырая с глицерином	308.5	5.7	5.1
Нейтрализованная с глицерином	310.9	0.1	0.0
Нейтрализованная без глицерина	311.2	0.1	0.0

* Исходная смесь: $T_{пл}$ = 313.5 К; КЧ 6.1 мг/г КОН.

шение в глицеридах радикалов кислот из α в β -положение и наоборот (внутримолекулярная ПЭ); обмен радикалами между глицеридом и спиртом (алкоголиз, в частном случае — глицеринов (глицеролиз); обмен радикалами между глицеридом и кислотой (ацидолиз).

Представляло интерес определить, за счет какой из возможных реакций ПЭ происходило снижение $T_{пл}$ жировых смесей на углеродных катализаторах (табл. 3), поскольку возможны такие реакции: а) свободная кислота взаимодействует с глицеридом (табл. 3, опыты с сырой смесью без глицерина), б) глицерин реагирует с эфирами — глицеридами (нейтральная смесь + глицерин), в) истинная ПЭ — глицериды реагируют между собой или внутри одного глицерида обмениваются радикалами (нейтрализованная смесь без глицерина).

Для того чтобы определить, за счет какой из 4 возможных реакций происходило понижение $T_{пл}$ исследуемой жировой смеси, были изучены жиры, содержащие и не содержащие жирные кислоты (сырая смесь и нейтрализованная), в которые либо вводили глицерин, либо вообще его не добавляли (табл. 3). Из приведенных в таблице данных видно, что $T_{пл}$ жира во всех опытах так или иначе понизилась. Это свидетельствует о том, что исследуемый процесс ПЭ на ОУ сложный: по всей видимости, на углях возможно протекание истинной ПЭ, а также взаимодействие глицеридов как с глицерином, так и со свободными жирными кислотами.

Для выявления роли глицерина в реакции ПЭ в жировую смесь вводили различное количество этого спирта (табл. 4). Как видно из данных таблицы, без глицерина процесс практически не происходит, увеличение же содержания глицерина от 2 до 10 % приводит к значительному (на 9 °С) снижению $T_{пл}$ исследуемой смеси жиров и кислотности (примерно на 80 %). Такое понижение $T_{пл}$ нельзя объяснить простым разбавлением жировой смеси большим количеством глицерина, поскольку опыты показали (табл. 4), что $T_{пл}$ жира, например, с 7 % глицерина, но

без добавления угля после прогрева в течение 2 ч при 448 К не изменилась по сравнению с исходным жиром.

В работе [11] вместо глицерина с успехом был применен близкий по строению к глицерину этиленгликоль (табл. 4). Так, добавление уже 2 % этиленгликоля способствовало понижению $T_{пл}$ жира на 2.0 К; с увеличением концентрации гликоля (до 10 %) $T_{пл}$ жира уменьшилась на 8.3 К. Как и в случае с глицерином, при использовании этиленгликоля без угля реакция ПЭ не идет: $T_{пл}$ жировой смеси оставалась неизменной по сравнению с исходной.

Т а б л и ц а 4

Химическая модификация жировых смесей различным количеством глицерина либо этиленгликоля в присутствии угля СКНО в Na-форме при 493 и 448 К соответственно*

Глицерин, %	$\Delta T_{пл}$, К	КЧ, мг/г КОН	Э, %	Гликоль, %	$\Delta T_{пл}$, К	КЧ, мг/г КОН	Э, %
0	0.7	2.52	43.7	—	—	—	—
2	2.4	1.68	62.5	2	2.0	2.8	37.5
5	4.4	1.10	75.4	5	2.5	2.7	40.5
7	7.2	0.84	81.2	7	4.5	2.5	44.2
10	9.0	0.84	81.2	10	8.3	2.2	50.9
7 **	0.0	4.69	0.0	7 **	0.5	4.69	0.0

* Исходная смесь: $T_{пл}$ = 313.0 К; ** без угля.

Из приведенных данных видно, что для реакций Э и ПЭ жировых смесей на угольно-натриевом катализаторе необходимо присутствие многоатомного спирта. Это дает основание полагать, что в данном случае ПЭ в основном про-

текает по третьему из названных выше путей, то есть за счет обмена радикалами между глицеридом (жиром) и спиртом. Действительно, только этот тип ПЭ требует обязательного присутствия спирта.

Проведенные опыты с этиленгликолем свидетельствуют также о том, что для получения некоторых технических жировых смесей вместо глицерина при ПЭ можно использовать и другие многоатомные спирты [12]. В случае этиленгликоля $T_{пл}$ жира и его кислотность снижается не так быстро, как в присутствии глицерина. Однако при увеличении времени контакта можно добиться такого же эффекта, как и с глицерином.

В целях экономии одного из дефицитных реагентов — глицерина была предпринята попытка его применения в сорбированном состоянии на твердой углеродной поверхности [13]. Предварительно были определены изотермы и кинетика сорбции глицерина из водных растворов различной концентрации, которую находили рефрактометрически [2]. Это позволило выяснить условия иммобилизации многоатомного спирта (концентрацию, время контакта) на угольных катализаторах. Для исследования каталитических свойств были выбраны угли, содержащие глицерин (мг/г): СКН-33, АР-3 — 16 и ДОУ-107 — 4.

Оказалось, что угли с иммобилизованным глицерином в несколько раз лучше ускоряли реакцию Э по сравнению с исходными образцами, однако практически не катализировали реакцию ПЭ. Поэтому для осуществления одновременного прохождения двух процессов были использованы композиции угольных катализаторов: ДОУ-107 с сорбированным глицерином, ускоряющие Э, + ДОУ-108 в Na-форме, проявившие достаточно высокую КА в реакции ПЭ [5–8], и ДОУ-107 с сорбированным глицерином + СКНО-150 в Na-форме [11, 12]. Из полученных данных следовало, что такие композиции углей способствуют ускорению уже двух процессов (рис. 2).

Проведенные исследования могут послужить основой для целенаправленного синтеза и изучения эффективных углеродных катализаторов еще одного важного для практических целей процесса ПЭ рапсового масла — синтеза биодизельного топлива [14–18]. В работе [18] представлены и систематизированы результаты исследований, посвященных катализаторам процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их

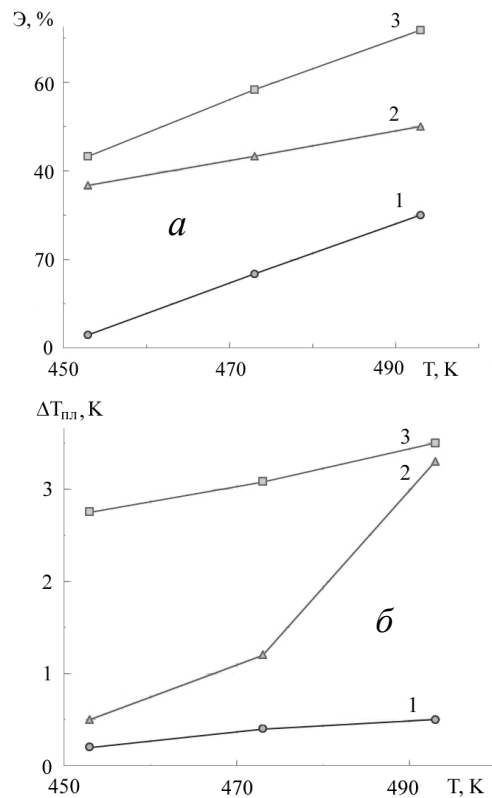


Рис. 2. Влияние температуры на каталитические свойства углей ДОУ в реакциях этерификации (а) и перэтерификации жировых смесей (б). 1 — ДОУ с сорбированным глицерином; 2 — Na-форма СКНО-150; 3 — смесь углей 1 и 2.

производных в углеводороды топливного назначения и, как отмечается, наибольший интерес представляет реакция ПЭ при получении биодизеля на гетерогенных катализаторах.

Способ получения эфиров жирных кислот из соответствующих триглицеридов путем ПЭ известен давно [19–21]. Как правило, в качестве катализаторов ПЭ до последнего времени использовали гомогенные основные или кислотные катализаторы (NaOH, KOH, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, алколяты щелочных металлов NaOMe, KOMe).

Перечисленные в статье недостатки гомогенного способа ПЭ обусловили интерес исследователей к синтезу биодизеля с применением гетерогенных катализаторов. За последние 7–10 лет резко возросло число публикаций, посвященных более экологически чистому способу получения биодизеля на гетерогенных катализаторах основной [22] и кислотной природы [21]. В обзоре описаны каталитические свойства цеолитов, смол,

модифицированных четвертичными аммониевыми основаниями, оксидов магния, кальция, MgO/Al_2O_3 , ZnO с добавкой SrO , силиката натрия, титаносодержащих цеолитов, ионообменных смол производства компании Mitsubishi Chemical в ПЭ соевого масла метанолом, триолеатата этанолом, рапсового масла (смешанные оксиды), La-содержащие катализаторы в ПЭ подсолнечного масла и параллельно этерификации свободных жирных кислот спиртами (Э), алюминатов щелочных металлов и пр., испытываемых в различных условиях: температурных, при разных соотношениях реагентов, без и под давлением, с использованием различных масел (пальмового, кокосового и др.) [23–26].

По мнению авторов работы [18], стабильный и высокоактивный катализатор этерификации может быть получен посредством неполной карбонизации сахаров, крахмала, целлюлозы с последующим сульфатированием. Благодаря повышенной концентрации кислотных центров на поверхности такие углеродные катализаторы проявляют более высокую активность, чем другие кислотные катализаторы реакции этерификации.

Проводимые нами исследования [16, 26] подтверждают эти выводы. Данные углеродные катализаторы можно использовать многократно при более высокой температуре (до 548 К), чем ионообменные смолы (до 393 К), что позволяет уменьшить время достижения высоких выходов биодизеля [16].

Следует отметить, что работы, посвященные улучшению основных качеств пищевых жиров — снижению $T_{пл}$, кислотного числа и пр. (по техническому заданию выполняемого нами хозяйством) с помощью их модификации на гетерогенных углеродных катализаторах, в литературе практически отсутствуют. Справедливость выявленных закономерностей каталитического ускорения промышленно важных процессов была подтверждена нами в дальнейшем и при изучении каталитических свойств модифицированных углей в модельных реакциях этерификации и гидролиза сложных эфиров [16–18].

В настоящее время осуществляется не только поиск эффективных каталитических систем переработки растительного сырья, но и постоянное расширение его спектра. При этом в первую очередь разработчики ориентируются на производство и переработку микроводорослей с

высоким содержанием липидов и, безусловно, на переработку лигниноцеллюлозного как самого распространенного возобновляемого сырья [19].

ВЫВОДЫ. Исследования показали, что На-формы ОУ различного происхождения могут служить эффективными катализаторами химической модификации жировых смесей для пищевых целей. На основании проведенных опытов выяснены основные параметры и условия получения углеродных катализаторов со стабильными каталитическими свойствами.

Изучение влияния различных факторов (количества глицерина, времени контакта, температуры, степени перемешивания и других условий катализа) позволило найти оптимальные условия процесса: температура — 493 К, время контакта — 2 ч, количество глицерина и катализатора — по 2 % вес. Наибольшей КА в изученных процессах переработки пищевых жиров обладали ОУ марки ДОУ и СКНО в натриевой форме. Многочисленные экспериментальные результаты показали, что угольные катализаторы, вероятнее всего, могут быть использованы вместо дефицитного, дорогостоящего и сложного в употреблении катализатора химической модификации пищевых жиров — этилата натрия.

Проведенные исследования должны помочь в дальнейшем при изучении практически важного процесса переэтерификации рапсового масла, лежащего в основе синтеза биодизеля.

РЕЗЮМЕ. Проведено серію дослідів з хімічної модифікації харчових жирів різної якості з метою досягнення покращених показників — зниження їх кислотності (реакція етерифікації Е) і температури плавлення ($T_{пл}$) (реакція переетерифікації ПЕ) у присутності вуглецевих каталізаторів різного походження. Отримано жири необхідної для промисловості якості, а також найбільш ефективні кислотні вуглецеві каталізатори. Знайдено оптимальні умови для досліджуваних реакцій, які використані в подальшому при вивченні практично важливого процесу ПЕ ріпакової олії — синтезу біодизельного палива.

Ключові слова: вуглецеві каталізатори, етерифікація, переетерифікація, каталітичні властивості.

SUMMARY. Described a series of experiments on the chemical modification of dietary fats of different qualities in order to obtain fat products with improved performance — with low acidity (esterification reaction) and temperature melting point T_{melt} (transesterification reac-

tion) in the presence of carbon catalysts of different origin. Obtained fats needed for fat quality of the industry, as well as the most effective carbon acid catalysts. The optimal conditions of the studied reactions have been used to further the crude of practically important process PE rapeseed oil – the synthesis of biodiesel.

Keywords: carbon catalysts, esterification, transesterification, catalytic properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг Г., Щепанская Г. Модифицированные жиры. -М.: Пищ. пром-сть, 1973.
2. Беззубов Л.П. Химия жиров. -М.: Пищепромиздат, 1962.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. -М.: Пищ. пром-сть, 1966.
4. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
5. Ставицкая С.С. Каталитические свойства активных углей. -Saarbrücken: LAP Lambert Academ. Publ., 2012.
6. Селективная сорбция и катализ на активных углях / Под ред. академика НАН Украины В.В.Стрелко. -Киев: Наук. думка, 2008.
7. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Стрелко В.В. и др. // Катализ и катализаторы. -Вып.20. -1982. -С. 72—75.
8. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Ставицкий В.В. и др. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 2. -С. 164—167.
9. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Завьялов А.Н. // Там же. -1984. -**50**, № 11. -С. 1151—1154.
10. А.с. 767085 СССР. -Опубл. 7.06.1980.
11. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Кузнецова И.Р. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 4. -С. 581—588.
12. Ставицкая С.С., Панер Ц.Ф. // Катализ и катализаторы. -1984. -№ 22. -С. 83—85.
13. Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Кузнецова И.Р. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 6. -С. 586—588.
14. Ставицкая С.С. // Журн. прикл. химии. -1998. -**71**, № 7. -С. 1145—1150.
15. Ставицкая С.С., Корвяков С.Г., Давыдов В.И. // Укр. хим. журн. -1992. -**58**, №2. -С. 165—168.
16. Стрелко В.В., Федоришин А.С., Ставицкая С.С. и др. // Журн. прикл. химии. -2010. -**83**, № 2. -С. 282—287.
17. Стрелко В.В., Федоришин А.С., Ставицкая С.С., Денисович В.А. // Катализ и нефтехимия. -2012. -№ 21. -С. 137—142.
18. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтиярова В.И. // Успехи химии. -2011. -№ 80. -С. 955—970.
19. Zheng S., Kates M., Dube M.A., McLean D.D. // Biomass Bioenergy. -2006. -**30**. -P. 267—273.
20. Verziu M., Cojocaru B., Hu J. et.al. // Green Chem. -2008. -№ 10. -С. 373—378.
21. Ma H., Li S., Wang. B. et.al. // J. Amer. Oil Chem. Soc. -2008. -№ 85. -P. 263—269.
22. MacLeod C.S., Harvey A.P., Lee A.F., Wilson K. // Chem. Eng. J. -2008. -**135**. -P. 63—68.
23. Macario A., Giordano G., Onida B. et.al. // Appl. Catal. A. -2010. -**378**. -P. 160—167.
24. Serio M.Di., Tesser R., Dimiccoli M.J. // J. Mol. Catal. A: Chem. -2005. -**239**. -P. 111—119.
25. Zong M.-H., Duan Z.-Q., Lou W.-Y. et. al. // Green Chem. -2007. -№ 9. -P. 434—440.
26. Ставицкая С.С., Пузий А.М., Поддубная О.И., Цыба Н.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -2014. -**50**, № 3. -С. 185—189.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

Поступила 20.10.2015

М.І.Буряк

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В РОЗЧИННИКАХ

За даними спектроскопії встановлено, що у воді, етанолі, етиленгліколі утворюються кристалосольвати $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n]$. Варіюванням відновником та температурою отримано металеві наночастинки Ag^0 , розмір яких (по мікрофотографіям просвічуючої електронної мікроскопії) становить 15—35 нм.

Ключові слова: срібло, кристалосольвати, металеві наночастинки, спектроскопія.

ВСТУП. Розробка нових ефективних методів хімічного відновлення і стабілізації наночастинок благородних металів дозволяє зменшувати їх витрати і підвищує економічні показники технологічних процесів створення наноматеріалів на їх основі [1, 2]. Одержання наночастинок срібла в середовищах різних розчинників при хімічному відновленні або шляхом низькотемпературної деструкції різних комплексних сполук срібла, їх стабілізація і вивчення властивостей є найбільш перспективним напрямком [3—5].

Завдяки своїй високорозвиненій поверхні наночастинки срібла проявляють низку цінних властивостей: оптичну активність, обумовлену поверхневим плазмовим резонансом, каталітичну та біологічну активності, високу ємність подвійного електричного шару [6—8]. Однак незастибілізовані наночастинки срібла зазнають окислення та швидко агрегуються, що утруднює їх застосування в нанотехнологічних процесах. Тому важливою задачею є розробка методів отримання і стабілізації наночастинок срібла з вузьким розподілом за розмірами.

Мета даної розробки — синтез комплексних сполук срібла та пошук методів їх низькотемпературних перетворень до металевих наночастинок.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У дослідженнях були застосовані наступні методи: електронна спектроскопія поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопія (Specord M-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуюча (JEOL-100) електронна спектроскопія. З використанням ЕСП, ІЧ-спектроскопії досліджено стан та поведінку кристалосольватів Ag(I) при хімічному введенні AgNO_3 в розчинники (воду, етанол, етиленглі-

коль) при температурі 20—100 °С. Виміри проводили в кварцевих комірках з товщиною поглинаючого шару 5 мм.

Срібло має електронну структуру $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^1$. Відомі комплекси з металом в стані окислення від I до III [9]. Єдиним стійким катіоном срібла, крім комплексних іонів, є Ag(I) . Інші стани окислення — Ag(II) , Ag(III) — або нестійкі по відношенню до води, або існують лише в нерозчинних чи комплексних сполуках [9]. Нами проведено пошук сполук Ag , які були б розчинні в різних середовищах, у тому числі — воді, етанолі та етиленгліколі. Виявлено, що в різних розчинниках добре розчиняється сполука AgNO_3 , яка і була використана нами в подальшому. Сіль AgNO_3 має іонну природу і тяготіння до лінійної координації (координаційне число 2). Це зумовлено невеликою різницею в енергії між заповненою d -орбітальною і незаповненою s -орбітальною ($4d$, $5s$ для Ag(I)), що приводить до значної гібридизації d_z^2 - і s -орбіталей, як зображено на рис. 1. Пара електронів, яка спочатку знаходилася на d_z^2 -орбі-

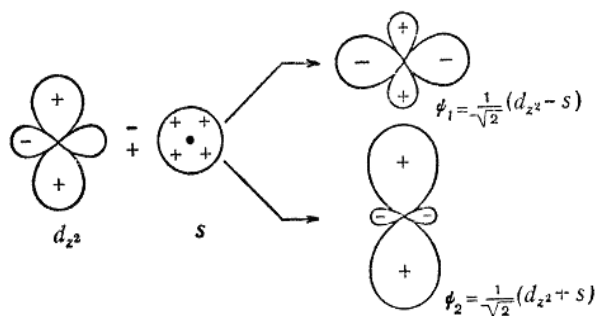


Рис. 1. Схема гібридних орбіталей Ψ_1 та Ψ_2 , утворених d_z^2 - і s -орбіталями. Вісь z направлена вертикально, а дійсну форму кожної орбіталі можна уявити, обертаючи рисунок навколо осі z .

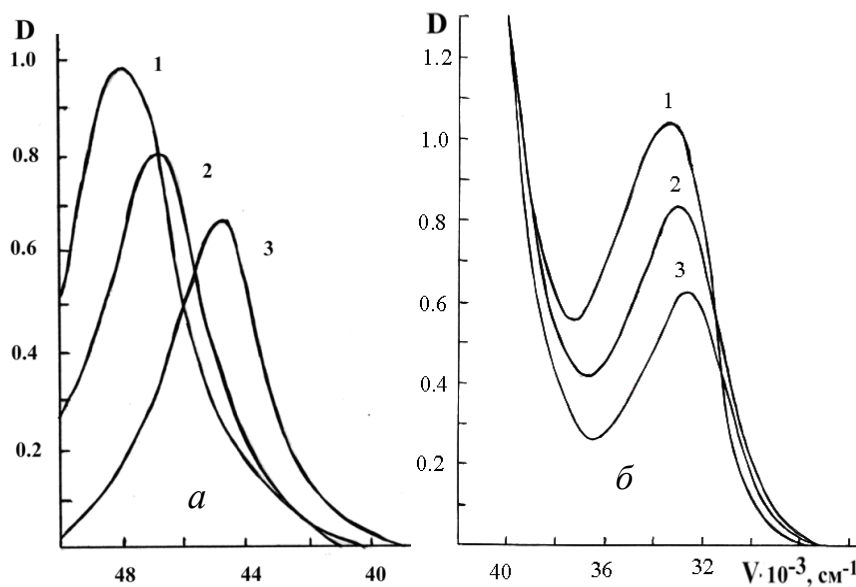
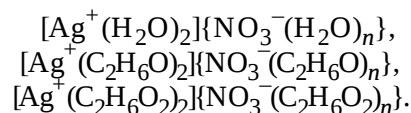


Рис. 2. ЕСП при розчиненні AgNO_3 при 20°C у воді (1), етанолі (2), етиленгліколі (3).

талі, займає орбіталь ψ_1 , створюючи при цьому область з високою електронною густиною, і має кільцеву симетрію, від якої ліганди відштовхуються, а також область вище та нижче цього кільця з відносно низькою електронною густиною: до цих місць ліганди притягуються, утворюючи комплексні сполуки.

В ЕСП при розчиненні солі AgNO_3 у воді, етанолі, етиленгліколі зафіксовані дві області смуг поглинання (рис. 2). Сму́га в області $32500\text{--}33500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б) має гаусівську форму, а її інтенсивність складає $6\text{--}10\text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Сму́га, що спостерігається в області поглинання 33000 см^{-1} , відповідно до літературних даних [10, 11], відноситься до переходу в середині NO_3^- -іона, як внутрішньомолекулярний перехід $n \rightarrow \pi^*$. Цей перехід в іоні NO_3^- симетрії D_{3h} заборонений як електрично дипольний та дозволений як вібронний перехід. На це вказує той факт, що сила осцилятора вказаної вище смуги збільшується з ростом температури. Було виявлено залежність смуг поглинання та їх інтенсивності від розчинника: у воді — 33500 см^{-1} , $\epsilon = 10\text{ л/моль}\cdot\text{см}$; в етанолі — 33000 см^{-1} , $\epsilon = 8\text{ л/моль}\cdot\text{см}$; етиленгліколі — 32500 см^{-1} , $\epsilon = 6\text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Спектроскопічні дані свідчать про те, що розчинник приймає участь у координації іона NO_3^- , утворюючи змішані ліганди $\{\text{NO}_3^-(\text{L})_n\}$, де L — H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$.

Друга сму́га поглинання в області $45000\text{--}48000\text{ см}^{-1}$ з інтенсивністю $\epsilon \sim 10^5\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (рис. 2, а) і, згідно з літературними даними [10, 11], відноситься до спектру переносу заряду (СПЗ). Найбільш стійкою конфігурацією в досліджуваних розчинниках (H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) є утворення кристалосольватів Ag(I) зі змішаною координацією і координаційним числом два [9]. Тобто в загальному вигляді мають бути утворені кристалосольвати такого виду:

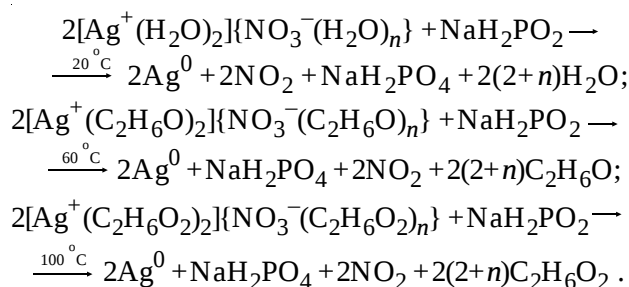


СПЗ для кристалосольватів Ag(I) змінюється в залежності від середовища: у воді $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$ — 48000 см^{-1} , етанолі $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$ — 47000 см^{-1} , етиленгліколі $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$ — 45000 см^{-1} . Вклад у перенос заряду вносять змішані ліганди $\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$, $\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$, $\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$, в яких внутрішньомолекулярний перехід іонів $\text{NO}_3^- n \rightarrow \pi^*$ змінюється в залежності від розчинника. Все це приводить до того, що змінюється і перенос заряду з ліганда $\{\text{NO}_3^-(\text{L})_n\}$ на Ag^+ в такій же послідовності, як і для іона NO_3^- . Міцність у кристалосольватах Ag^+ послаблюється в залежності від розчинника, що видно по СПЗ (рис. 2, а) у такій послідовності: H_2O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Така поведінка в кристалосольватах Ag(I) була нами використана при синтезі наночастинок металу срібла.

Нами був проведений пошук відновлювальних сполук, які б розчинялися у воді та спиртах і відновлювали там утворені кристалосольвати Ag(I) . Виявлено, що найбільше підходить до даних систем відновлення синтезованих кристалосольватів $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n\}$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]\{\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n\}$ у воді і спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 . При кімнатній температурі (20°C) для комплексів Ag(I) в H_2O при внесенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП фіксується цілковите поглинання. Це відбувається через руйнування утворених кристалосольватів $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2]\{\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n\}$.

(H₂O)_n} та відновлення Ag(I) до Ag⁰. Відновлення кристалосольватів Ag(I) в етанолі та етиленгліколі при кімнатній температурі не відбувається. У випадку, коли температура для систем з відновником стає 60 для етанолу і 100 °С — для етиленгліколю, спостерігається цілковите поглинання в ЕСП даних систем, що зумовлено відновленням кристалосольватів Ag(I) до Ag⁰.

Запропоновано схеми відновлення кристалосольватів Ag(I) до Ag⁰ на основі отриманих й ідентифікованих продуктів реакції:



Підтвердженням цих схем процесів відновлення є отримані продукти реакцій — NaH₂PO₄, NO₂, наявність яких зафіксована в ІЧ-спектрах характерними смугами поглинання: NaH₂PO₄ — 1065 см⁻¹ (ν_д(PO)), 565 см⁻¹ (δ_д(OPO)); NO₂ — 1610 см⁻¹ (ν(N—O)), 750 см⁻¹ (δ_α(ONO)), які співпадають з літературними даними [12].

Проведений рентгенофазовий аналіз відмитих осадів, виділених у досліджуваних розчинниках у вигляді ультрадисперсних частинок, засвідчив утворення металічного срібла. Величина частинок срібла, оцінених по фізичному уширенню піків [13], становить ~8 нм, що відповідає розміру наночастинок [3–5]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії, розмір отриманих наночастинок Ag⁰ складає: у воді — 15–25, в етанолі — 17–35; в етиленгліколі — 20–30 нм (рис. 3).

ВИСНОВКИ. Здійснено синтез кристалосольватів Ag(I) та проведено ретельне дослідження їх стану і будови по спектроскопічним даним ЕСП і ІЧ-спектрів в розчинниках — воді, етанолі, етиленгліколі. Розроблено низькотемпературні методи синтезу в рідкому середовищі із кристалосольватів Ag(I) до металевих наночастинок Ag⁰ з розміром 15–35 нм при використанні відновника і температури. Синтезовані металеві наночастинки Ag⁰ можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, оптичних матеріалів, селективних адсорбентів, вигото-

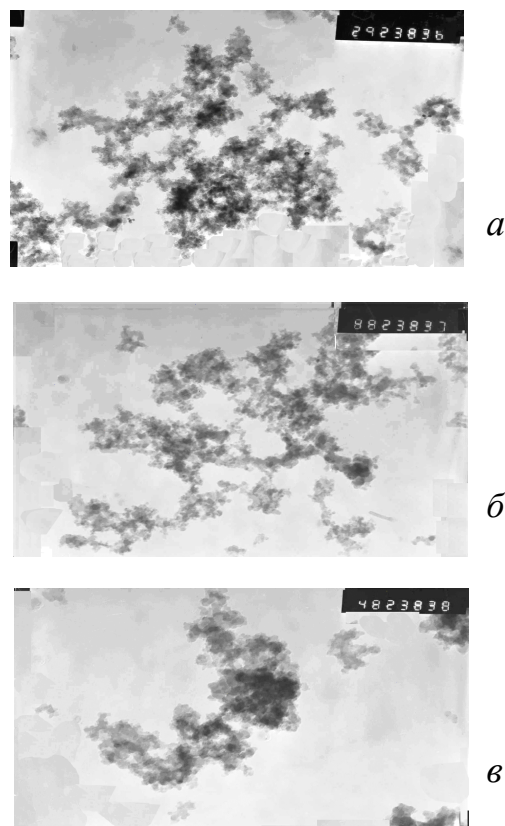


Рис. 3. Мікрофотографії просвічуючої електронної спектроскопії металевих наночастинок срібла, отриманих відновленням кристалосольватів Ag(I) у воді (а), в етанолі (б); в етиленгліколі (в).

вленні медичних препаратів, що розширює межі застосування срібла в нанотехнологіях.

РЕЗЮМЕ. По спектроскопическим данным установлено, что в воде, этаноле, этиленгликоле образуются кристалосольваты $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n]$. Варьированием восстановителем и температурой получены металлические наночастицы Ag⁰, размер которых (по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии) составляет 15–35 нм.

Ключевые слова: серебро, кристалосольваты, металлические наночастицы, спектроскопия.

SUMMARY. It has been found by spectroscopic data that crystallosolvates $[\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n]$, $[\text{Ag}^+(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2][\text{NO}_3^-(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_n]$ are formed in aqua, ethanol and ethylene glycol. Ag⁰ metal nanoparticles, with sizes in diapason of 15–35 nm (viewed from transmission electronic micro-

scopy microphotographies), were obtained by varying of a reductant and temperature.

Keywords: argentum, crystallosolvates, metal nanoparticles, spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайцев С.Ю., Соловьева Д.О., Набиев И.Р. // Успехи химии. -2014. -**83**, № 1. -С. 38—81.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбишев В.В. и др. // Там же. -2013. -**82**, № 4. -С. 303—332.
3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
5. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
6. Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., Попов В.О. и др. // Успехи химии. -2013. -**82**, № 1. -С. 48—76.
7. Zhang J., Malicka J., Gryczynski I., Lakowicz I.R. // J. Phys. Chem. -2005. -**B109**. -P. 7643.
8. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. аналит. химии. -2007. -**62**. -С. 903.
9. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Ч. III.
10. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 20.04.2015

О.П.Перепелиця, Т.В.Петренко, Б.С.Хоменко, М.М.Лазаренко

ВЗАЄМОДІЯ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ З КАРБОНАТНИМ ОСАДОМ

Методами хімічного аналізу вихідних реактивів, рН-метрії фільтраційних розчинів, термогравіметрії та рентгенофазового аналізу вивчено взаємодію фосфатної кислоти з промисловим карбонатним осадом. Встановлено природу сполук в отриманих повітряно-сухих, прожарених при 660 і 850 °С, сумішах продуктів реакції. Визначено температури їх дегідратації, взаємодії і фазових переходів. Показано, що одержані результати можуть бути використані в процесі створення технології переробки карбонатного осаду на фосфатні добрива.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, карбонатний осад, фосфатна кислота, термогравіметрія.

ВСТУП. Реакції утворення фосфатів кальцію використовують у виробництві фосфатних добрив — преципітату CaHPO_4 і подвійного суперфосфату $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [1, 2] та ін. У зв'язку з цим науковий інтерес представляють реакції і продукти взаємодії промислового карбонатного осаду з фосфатною кислотою (літературні дані відсутні). Але відомо, що як сам карбонатний осад [3, 4], так і його суміші з фосфатними добривами [5, 6] покращують якість ґрунтів. У роботах [7, 8] повідомлено про біологічну активність сумішей, одержаних взаємодією промислового карбонатного осаду з фосфатною кислотою. Але хімічна суть процесу і склад продуктів даної реакції не досліджені.

Враховуючи актуальність проблеми утилізації карбонатного осаду як промислового відходу, у даній роботі поставлена мета вивчити таку взаємодію, а також утворені в результаті цієї взаємодії речовини.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Як вихідні речовини використані карбонатний осад встановленого хімічного складу [7], фосфатна кислота, магній хлорид гексагідрат і розчин амоніаку, всі реактиви кваліфікації ч.д.а. Концентрацію фосфатної кислоти у вихідному розчині визначали осадженням NH_4MgPO_4 з наступним прожарюванням.

Для визначення рН фільтраційних розчинів застосовували рН-метр типу И-160 МИ, прокалібрований по трьом буферним розчинам з рН 4.7, 6.86, 9.18, похибка у визначенні рН не перевищувала ± 0.1 . Термогравіметричний аналіз здійснено на дериватографі Q-1500-D системи Паулік–Паулік–Ердей, наважки мали масу $0.2 \cdot 10^{-3}$

кг і поміщались у платинові та корундові тиглі, швидкість нагрівання — 0.167 град/с, ДТА — 250, ДТГ — 500. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконаний на установці ДРОН-ЗМ з мідним випромінюванням і комп'ютерною реєстрацією рентгенограм.

Для дослідження взаємодії карбонатного осаду та фосфатної кислоти готували серію проб, у яких до наважок карбонатного осаду масою 0,001 кг приливали змінні об'єми водного розчину фосфатної кислоти з концентрацією 2.11 моль/л. Після цього загальний об'єм сумішей доводили водою до 0.050 л. Задане співвідношення $[\text{CaCO}_3]$ (в карбонатному осаді, далі — в к.о.): $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ змінювалось від 1.00:0.17 до 1.00:3.00. Реакційні суміші витримували при кімнатній температурі протягом 30 днів, осади відфільтровували, якщо на поверхні гетерогенних сумішей був гель, то його відділяли перед фільтруванням. Протягом цього часу за сумішами вели спостереження, розмішуючи їх через 4–5 днів. Помічено, що утворені у даній серії проб осади неоднорідні за кольором, а на поверхні розчинів, де зазначене вихідне співвідношення було більше 1:2, утворювався шар гелю. Після його відділення від розчину і висушування на повітрі з нього виділено пектиноподібну масу з невеликим виходом від маси карбонатного осаду. Отже, використання водного розчину фосфатної кислоти не дає можливість виділити чистий пектин [9] із промислового карбонатного осаду.

У відфільтрованих від осадів розчинах вимірювали рН. На графіку залежності рН розчинів від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3]$ в

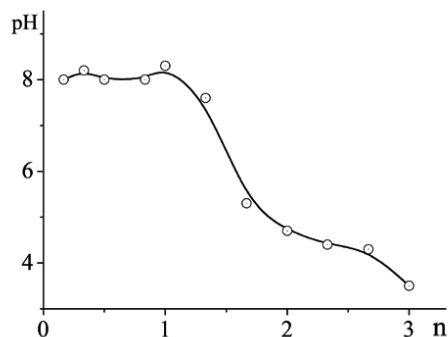


Рис. 1. Залежність рН фільтрату сумішей кальційкарбонатного осаду і фосфатної кислоти від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (n).

к.о.]: $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ при зазначеному співвідношенні, рівному 1:1.62, спостерігається характерний перегин в області від рН 7.6 до 5.8. Це свідчить про утворення продуктів взаємодії різної природи (рис. 1). Цілком очевидно, що таке нестехіометричне значення співвідношення є наслідком утворення суміші декількох фосфатів кальцію. Якщо врахувати, що рН є і кількісною характеристикою залишкової концентрації іонів $[\text{H}^+]$, то тут спостерігається обмеження методу залишкових концентрацій Н.В.Тананаєва для встановлення природи осадів, утворених у гетерогенних багатокомпонентних системах. Навіть екстремальні точки на кривих залежності різних характеристик гетерогенних систем при стехіометричних співвідношеннях вихідних компонентів не є достатнім доказом утворення в осаді індивідуальної хімічної сполуки.

Для встановлення хімічної природи осадів у дослідженій серії проб додатково проводили взаємодію карбонатного осаду і фосфатної кислоти при вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2$ (відповідає утворенню в осаді $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1:1$ ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1:2$ ($\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Вихідний карбонатний осад і одержані продукти взаємодії сушили на повітрі, потім прожарювали при 660°C (при цій температурі, за даними термогравіметричного аналізу, зразки повністю зневоднюються) та 850°C . Всі ці зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА). Рентгенограми досліджених зразків сумішей осадів наведені на рис. 2, РФА виконано з використанням даних робіт [10–12]. На рентгенограмах повітряно-сухого і

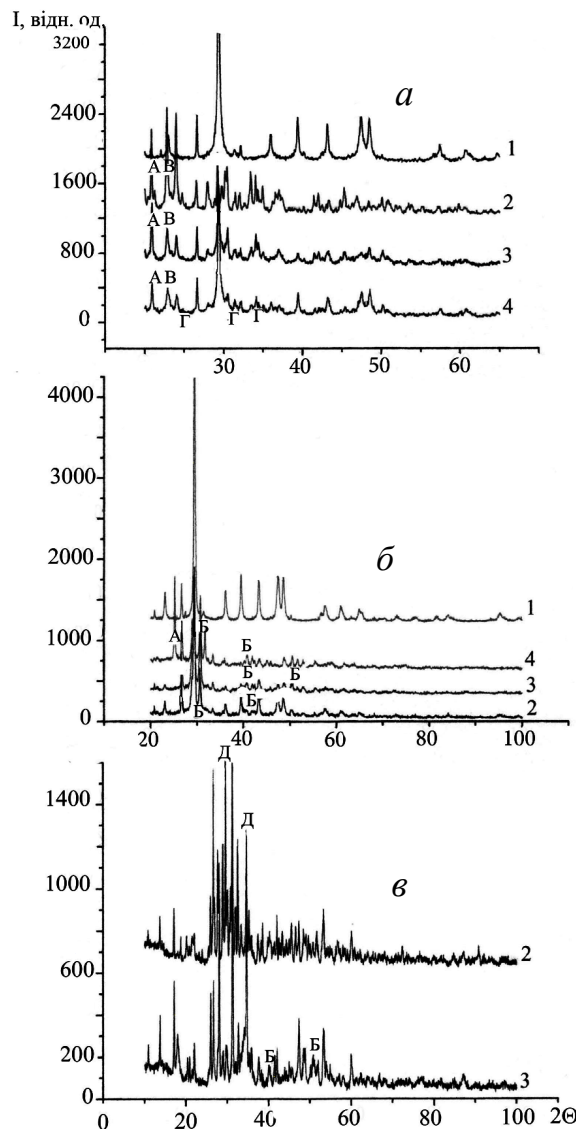


Рис. 2. Рентгенограми карбонатного осаду (1) і одержаних сумішей фосфатів: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (2), CaHPO_4 (3), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (4), відповідно А — CaHPO_4 , Б — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, В — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Г — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Д — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (безводний). Повітряно-сухі зразки (а), витримані при 660°C (б) та 850°C (в).

прожареного при температурі 660°C карбонатного осаду проявляються лінії лише однієї фази — ромбодричного CaCO_3 .

Різниця між формою ліній рентгенограм обох зразків полягає лише в тому, що основи ліній рентгенограм повітряно-сухого зразка помітно розширені і частково розщеплені, що є наслідком пониження симетрії кристалічної ґрат-

ки. В обох зазначених зразках інші рентгеноактивні фази не виявлені, що підтверджує результати авторів роботи [12].

На рентгенограмах повітряно-сухих сумішей продуктів взаємодії карбонатного осаду і розчину фосфатної кислоти при всіх зазначених заданих співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ реєструються лінії CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (цієї сполуки порівняно мало), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тобто тільки неорганічні сполуки утворюють щонайменше чотирикомпонентну систему, не враховуючи органічної складової — пектину, солей кальцію з органічними кислотами та ін. Виходячи з інтенсивності основних ліній рентгенограм (рис. 3, 4), у сумішах продуктів реакції відмічається зменшення CaCO_3 і збільшення вмісту $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при зростанні концентрації фосфатної кислоти у вихідних сумішах, лінії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ реєструються в усіх трьох зразках як домішки. Отже, в дослідних умовах

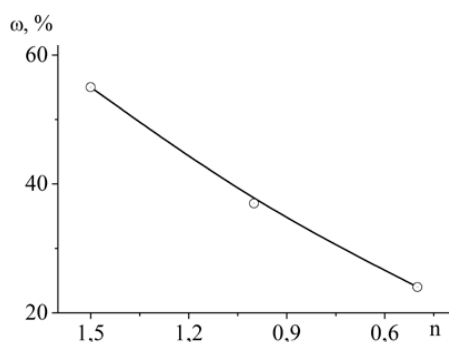


Рис. 3. Залежність вмісту непрореагованого CaCO_3 (у складі карбонатного осаду) від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (повітряно-сухі зразки). Відносна похибка РФА — $\pm 10 \%$.

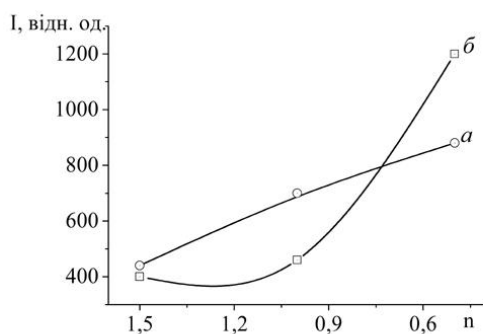
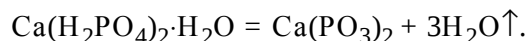
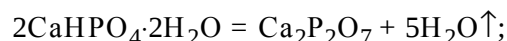


Рис. 4. Залежність відносної інтенсивності основних ліній рентгенограм $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (б) від заданого співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (повітряно-сухі зразки).

основними продуктами реакції є $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ці сполуки розчинні у воді ґрунтів, що позитивно впливає на ріст сільськогосподарських культур [7]. Утворення фосфатів кальцію саме такого складу пояснюється високою стійкістю іонів $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ та HPO_4^{2-} , для яких константи дисоціації відповідно рівні $6.2 \cdot 10^{-8}$ і $5 \cdot 10^{-13}$, тоді як для H_3PO_4 — $7.1 \cdot 10^{-3}$ [13]. З іншого боку, карбонатний осад має густину менше 2 г/см^3 , а тому під час взаємодії створюються локальні зони з підвищеним вмістом фосфатної кислоти, що в свою чергу також сприяє утворенню не середньої, а кислих солей. РФА продуктів взаємодії карбонатного осаду і фосфатної кислоти, витриманих при 660°C протягом години, вказує на вміст у них CaCO_3 і продуктів термічного розкладу $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, які утворюються за реакціями:



При вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 3:2 і 1:1 у продуктах термічного розкладу є CaCO_3 і $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а для вихідного співвідношення 1:2 додатково з'являється ще і $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. У зразках сумішей продуктів реакції, які прожарені при 850°C , при вихідному співвідношенні $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2$ ідентифіковані лінії $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а при вихідному співвідношенні 1:1 — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Зразок при вихідному співвідношенні 1:2 за цієї температури розтоплювався з утворенням суміші продуктів, найімовірніше, триклинної сингонії. На рис. 5 наведені дериватограми усіх трьох досліджених сумішей (вихідні співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2; 1:1; 1:2$). На кривих ДТА всіх трьох зразків є ендоефекти з мінімумами при $111\text{—}117^\circ\text{C}$, які викликані відщепленням слабозв'язаної (адсорбційної) води і другий, менший за площею, ендоефект при $167\text{—}172^\circ\text{C}$, що утворився внаслідок втрати кристалізаційної води; третій (при $310\text{—}320^\circ\text{C}$) і четвертий ($417\text{—}428^\circ\text{C}$) ендоефекти відповідають вигоранню домішок органічних речовин, які залишаються після дії фосфатної кислоти на карбонатний осад.

На кривих ДТА сумішей продуктів, одержаних при всіх трьох вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$, є ендоефекти з мінімумами при $590\text{—}621^\circ\text{C}$, їх походження можна по-

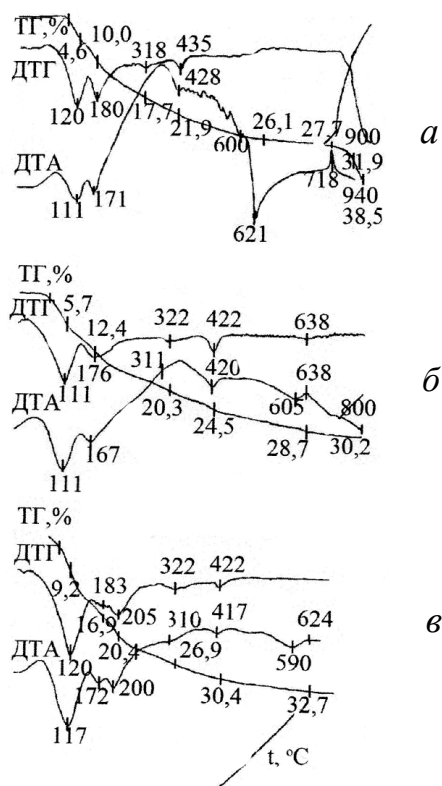


Рис. 5. Дериватограми сумішей, одержаних взаємодією карбонатного осаду і фосфатної кислоти, при їх вихідному співвідношенні $[\text{CaCO}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2$ (а); 1:1 (б); 1:2 (в).

яснити фазовим переходом $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, що утворюється внаслідок термічного розкладу CaHPO_4 . Екзоефект на кривій ДТА з максимумом при 718°C суміші, одержаної за умови вихідного співвідношення $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 3:2$, з одного боку, відповідає початку взаємодії $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і CaCO_3 за реакцією: $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2\uparrow$ (це підтверджує і крива ТГ після 725°C), а з іншого — фазовому перетворенню $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. На кривій ДТА суміші продуктів, одержаних при вихідному співвідношенні $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1:2$, при 200°C з'являється додатковий ендоефект, який викликаний термічним розкладом значної маси $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. У сумішах продуктів реакції, отриманих при вихідних співвідношеннях $[\text{CaCO}_3 \text{ в к.о.}]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 3:2 і 1:1, цієї сполуки рентгенографічно виявлено менше, тому при такій же температурі на відповідних кривих ДТА спостерігається лише плече.

Підсумовуючи отримані результати вивчен-

ня взаємодії карбонатного осаду і фосфатної кислоти, термічного розкладу кислих фосфатів, а також утворення орто-, ди- і метафосфатів кальцію, необхідно зазначити, що вони узгоджуються з даними роботи [10]. Виконана робота доводить, що карбонатний осад може використовуватись не тільки у цукровій промисловості [14], але й у інших галузях, наприклад, у виробництві фосфатних добрив.

ВИСНОВКИ. Методом рН-метрії фільтратів, термогравиметрії та РФА сумішей продуктів реакції досліджено взаємодію карбонатного осаду з водним розчином фосфатної кислоти і встановлено природу сполук у сумішах кінцевих продуктів, біологічна активність яких пов'язана з вмістом у них розчинних у воді фосфатів кальцію — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вивчена взаємодія має практичне значення для створення хімічної технології переробки промислових карбонатних осадів на фосфатні добрива.

РЕЗЮМЕ. Методами химического анализа исходных реактивов, рН-метрии фильтрационных растворов, термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучено взаимодействие фосфорной кислоты с промышленным карбонатным осадком. Установлена природа соединений в полученных воздушно-сухих, прокаленных при 660 и 850°C , смесях продуктов реакции. Определены температуры их дегидратации, взаимодействия и фазовых переходов. Показано, что полученные результаты могут быть использованы в процессе создания технологии переработки карбонатного осадка в фосфатные удобрения.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, карбонатный осадок, фосфатная кислота, термогравиметрия.

SUMMARY. Methods of chemical analysis of initial reagents, pH-measurement of filter solutions, thermogravimetry and X-ray diffraction are studied the interaction inter phosphoric acid and industrial carbonate precipitation. The nature of the compounds are installed in obtained of the dry air, calcined at 660 and 850°C the reaction product mixture. The temperatures of dehydration, interaction and phase transitions are determined. It is shown that the obtained results can be used in the process of creation of technology for recycling of carbonate precipitation on the phosphate fertilizers.

Keywords: X-ray analysis, carbonate sediment, phosphoric acid, thermogravimetry.

ЛІТЕРАТУРА

1. Эвенчик С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений -М.: Химия, 1987.
2. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред. И.Л.Кнунянц. -М.: Совет. энциклопедия, 1983.
3. Заришняк А.С., Сипко А.О., Гончарук Г.С. та ін. // Зб. наук. праць ІБК і ЦБ НАН України. -2012. -№ 13. -С. 316—322.
4. Мазур Г.А., Сімачинський В.М., Медвідь Ю.Г. та ін. // Зб. наук. праць Ін-ту землеробства УААН. -1998. -Вип.1. -С. 3—9.
5. Сипко А.О. // Цукрові буряки. -2014. -№ 2. -С. 17—20.
6. Трофимов И.Т., Ступина Л.А., Толстов М.В. и др. // Вестн. Алтайск. гос. аграрн. ун-та. -2006. -№ 4 (24). -С. 10—13.
7. Перепелиця О.П., Самчук А.І., Пищай І.Я. та ін. // Укр. хим. журн. -2015. -**81**, № 3—4. -С. 88—91.
8. Пат. 103568, Україна, МПК C05D 7/00; C01B 25/32. -Опубл. 25.10.2013; Бюл. № 20.
9. Донченко Л.В., Карпович Н.С., Симхович Е.Г. Производство пектина / Под ред. Н.С.Карповича. -Кишинев: Штиинца, 1993.
10. Плохих Н.В., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. и др. // Журн. неорган. химии. -2013. -**58**, № 10. -С. 1289—1297.
11. Картоотека ASTM, США.
12. Классен В.К., Классен А.Н., Беляева М.В. и др. // Успехи совр. естествознания. -2009. -№ 5. -С. 23—26.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. -М.: Химия, 1979.
14. Бобровник Л.Д. Физико-химические основы очистки в сахарном производстве -Киев: Высш. шк., 1994.

Національний університет харчових технологій, Київ

Надійшла 03.07.2015

УДК 574.63:544.723[546.562+546.732+546.742]

Г.Н.Пшинко, Л.Н.Пузырная, Б.П.Яцик, А.А.Косоруков, В.Я.Демченко

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
Zn/Al-СЛОИСТЫМ ДВОЙНЫМ ГИДРОКСИДОМ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ИОНАМИ**

Исследована эффективность сорбционного извлечения $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ из индивидуальных и многокомпонентных водных растворов цинк-алюминиевым слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионами. На основании полученных результатов и данных литературы сделан вывод, что сорбция ионов тяжелых металлов (II) из водных растворов на указанном сорбенте обусловлена несколькими механизмами сорбции: комплексообразованием, ионным обменом и осаждением гидроксидов металлов. Установлено, что цинк-алюминиевый слоистый двойной гидроксид, интеркалированный $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионами, является наиболее эффективным и селективным для извлечения $\text{Cu}(\text{II})$ из водных растворов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, сорбция, комплексообразование, ионный обмен, очистка воды, слоистые двойные гидроксиды, гексацианоферрат(II)-ион.

ВВЕДЕНИЕ. Загрязнение водных ресурсов планеты ионами тяжелых металлов (ТМ), обладающих токсичностью по отношению к живым организмам, является следствием технологических и промышленных достижений современного общества. Указанные загрязняющие компоненты из-за их значительной растворимости в водной среде обладают способностью к высокой степени биоаккумуляции и биомagniфикации [1]. Поэтому важной задачей экологической безопасности является извлечение этих неорганических токсикантов для предотвращения загрязнения ими поверхностных и подземных вод и снижения негативного влияния на функционирование водных экосистем. Для удаления ионов ТМ из водных сред традиционно используют химическое осаждение (перевод в гидроксиды, сульфиды, карбонаты и фосфаты), ионный обмен, сорбцию на природных и синтетических материалах, а также мембранные и электрохимические методы [2–8].

Сорбционный метод является распространенным и достаточно эффективным, в особенности на стадии доочистки. Среди востребованных сорбционных материалов для очистки водных сред от ионов ТМ ведущее место, благодаря большому разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысо-

кой стоимости занимают неорганические слоистые двойные гидроксиды (СДГ) или гидроталькитоподобные материалы. Указанные сорбенты относятся к двумерным супрамолекулярным системам [9] и представляют собой соединения следующего состава: $[(\text{Me}^{\text{II}})_{1-x}(\text{Me}^{\text{III}})_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, где Me^{II} и Me^{III} — катионы в степенях окисления 2+ и 3+ соответственно; A^{n-} — анион (органический или неорганический); n — валентность аниона; x — стехиометрический коэффициент, обозначающий молярное соотношение $[\text{Me}^{\text{II}}]/[\text{Me}^{\text{III}}]$ [10–12]. Лабильность анионов в межслоевом пространстве без разрушения структуры и гомогенное распределение катионов в бруситоподобных слоях материала является преимуществом СДГ по сравнению с другими слоистыми сорбентами.

Авторами [13] исследована сорбционная способность синтетических магний-алюминиевых СДГ, интеркалированных цитрат-, малат- и тартрат-анионами, по отношению к $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$. В работах [14–16] показано, что СДГ, содержащие в межслоевом пространстве анионы гуминовых кислот и лигнин сульфонат, являются весьма перспективными для удаления токсичных соединений $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$.

Ранее нами [17, 18] были предложены сорбенты на основе цинк-алюминиевых СДГ, интер-

калированных анионами комплексонов (этилендиаминтетрауксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислот) для извлечения Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pb(II) из водных растворов.

Известно [19–21], что ионы ТМ, в частности, Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II), проявляют высокую реакционную способность к гексацианоферрат (II)-иону и образуют прочные неорганические комплексные соединения в виде малорастворимых ферроцианидов. Однако недостатком образующихся микрокристаллических осадков является их склонность к пептизации, что усложняет их использование на практике для очистки загрязненных вод [19]. Поэтому создание композиционных сорбционных материалов путем иммобилизации гексацианоферрат (II)-ионов на различных матрицах является более целесообразным.

Имеются данные об интеркаливании СДГ гексацианоферрат (II)-ионами различными методами [22–26] и применении полученных материалов для извлечения таких радионуклидов, как цезий-137 [25, 26]. Локализация анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ интеркалированием в межслоевом пространстве СДГ обеспечивает более надежное извлечение ионов ТМ вследствие их прочного связывания внутри структуры материала.

Цель данной работы — исследование сорбционной способности цинк-алюминиевого СДГ, интеркалированного $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионами, по отношению к Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II) в водных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования проводили с образцами синтетического неорганического сорбента — Zn/Al-СДГ, интеркалированного анионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, состава $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.5} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Zn/Al-FeCN). Синтез Zn/Al-FeCN осуществляли соосаждением из растворов солей 2 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ при pH 10.2 в инертной атмосфере (N_2) согласно работам [26, 27]. Методика проведения химического анализа полученного сорбционного материала приведена в статье [26].

Фазовый состав исследуемого сорбента определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Для приготовления водных растворов ионов ТМ применяли их соли: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

$\text{CdSO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. Ионную силу (I) в модельных растворах ТМ создавали добавлением 1 М раствора NaCl.

Сорбционные эксперименты проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании образцов на аппарате АБУ-6С в течение 3 ч. Объем водной фазы составлял 50 см^3 , навеска сорбента — 0.100 г, фракция сорбента — ≤ 0.25 мм, исходные концентрации ионов для всех исследуемых ионов ТМ в модельных растворах — 10^{-4} и 10^{-6} М.

После сорбции водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней концентрации ионов металлов. Для растворов ТМ с исходной концентрацией 10^{-4} М определение проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115-М1 при длинах волн λ , нм: для Cu(II) — 324.7, для Pb(II) — 283.3, для Mn(II) — 280.1, для Co(II) — 240.7, для Ni(II) — 232.0, для Cd(II) — 228.8 и для Zn(II) — 213.9.

Результаты при исходной концентрации ионов ТМ в модельных растворах 10^{-6} М получены методом ICP-MS на спектрометре ICP-QMS Agilent 7500 CE; градуировочные растворы приготовлены из международного стандартного образца (МСО) 2.74473.0100 ICP Multi Element Standard Solution XXI CertiPUR®.

Необходимые значения pH раствора создавали растворами 0.1 М HNO_3 и NaOH. Значения pH исходных растворов (pH_0) и после сорбции ($\text{pH}_{\text{равн}}$) измеряли с помощью иономера И-160 М.

Формы нахождения ионов двухвалентных ТМ в водном растворе рассчитывали на основании констант образования гидроксидов [28].

Сорбционные свойства Zn/Al-FeCN оценивали по величине сорбции (a_s), мкмоль/г; коэффициенту распределения (K_d), $\text{см}^3/\text{г}$ и степени очистки (СО), %, которые рассчитывали следующим образом:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot V/m,$$

$$K_d = [(C_0 - C_p)/C_p] \cdot V/m,$$

$$\text{СО} = [(C_0 - C_p)/C_0] \cdot 100,$$

где C_0 , C_p — исходная и равновесная концентрации ионов металлов (II) в водном растворе, мкмоль/дм³; V — объем водной фазы, дм³ и см³ (при расчете a_s и K_d соответственно); m — навеска сорбента, г.

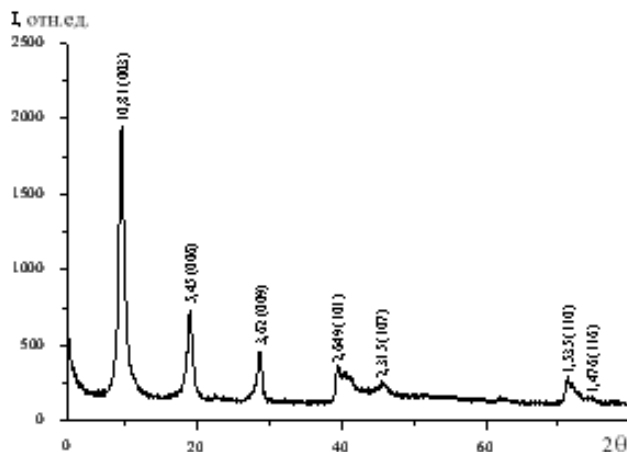


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма сорбента Zn/Al-FeCN.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Рентгенографические исследования сорбента. На рис. 1 представлена порошковая рентгенограмма полученного синтетического продукта Zn/Al-FeCN, на которой в области углов двойного отражения 2–38 2θ наблюдаются три интенсивных рефлекса, отношение значений межплоскостных расстояний которых (10.81, 5.45, 3.62 Å) образуют близкую к целочисленной серии — 3:2:1. Эти базальные рефлексы характерны для слоистых двойных гидроксидов ромбоэдрической структуры с индексами Миллера 003, 006 и 009 соответственно (в гексагональной установке). При больших углах наблюдается ряд размытых дифракционных пиков, также типичных для гидроталькитоподобных фаз с турбостратической структурой. Из этих дифракционных полос выделяется достаточно интенсивная линия с индексом Миллера 110 и межплоскостным расстоянием 1.535 Å. Параметры гексагональной элементарной ячейки оценены на осно-

вании следующих соотношений: $c = 3(2d_{006} + 3d_{003})/2$ и $a = 2d_{110}$ равны 32.63, 3.072 Å соответственно, и близки к полученным в работе [24] $c = 32.56$ и $a = 3.066$ Å гексацианоферратной формы цинк-алюминиевого слоистого двойного гидроксида с соотношением Zn/Al=2/1. На дифрактограмме отсутствуют дифракционные линии, которые могут быть отнесены к другим кристаллическим соединениям, что указывает на однофазность полученного продукта.

Влияние pH водного раствора на сорбцию ионов тяжелых металлов. Известно, что значение pH водного раствора является одним из наиболее важных параметров, влияющих на процесс сорбции. На рис. 2, 3 приведена зависимость величин сорбции Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II) на образце Zn/Al-FeCN от pH модельной водной среды с ионной силой, равной 0.01. Как видно, сорбция ионов двухвалентных ТМ на указанном сорбенте в разной степени за-

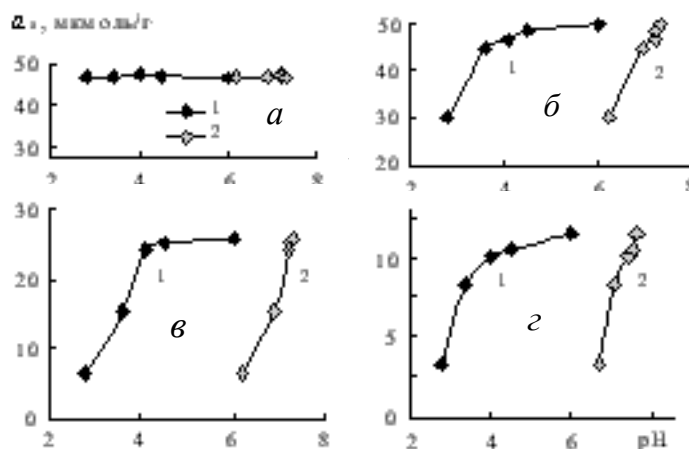


Рис. 2. Влияние pH водного раствора на величины сорбции Cu(II) (а), Cd(II) (б), Pb(II) (в) и Mn(II) (г) на Zn/Al-FeCN: 1 — pH_0 ; 2 — $pH_{равн}$. Здесь и на рис. 3 $V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.100 \text{ г}$, $C_0^{Me(II)} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $I = 0.01$, $t_{сорб} = 3 \text{ ч}$.

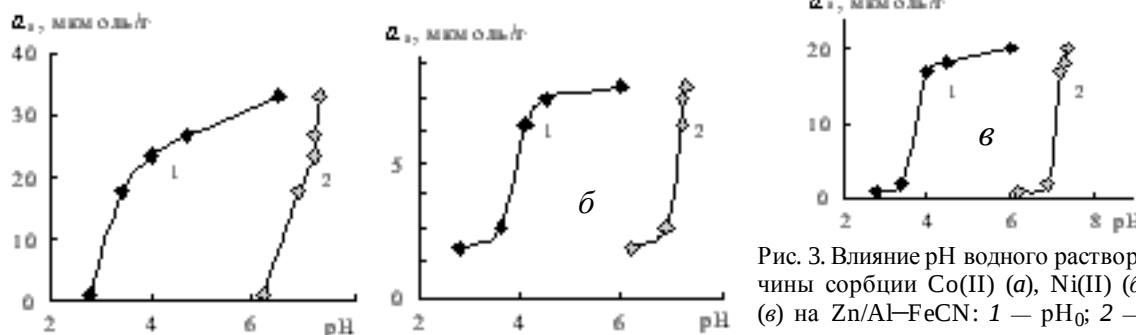


Рис. 3. Влияние pH водного раствора на величины сорбции Co(II) (а), Ni(II) (б) и Zn(II) (в) на Zn/Al-FeCN: 1 — pH_0 ; 2 — $pH_{равн}$.

зависит от pH. Практически полное удаление гексацианоферратной формой Zn/Al–СДГ из раствора характерно для Cu(II) уже при $\text{pH}_0 > 2.8$ ($\text{pH}_{\text{равн}} 6.2$) и для Pb(II) при $\text{pH}_0 > 3.5$ ($\text{pH}_{\text{равн}} 6.9$). Максимальные величины сорбции других исследуемых ионов двухвалентных металлов на Zn/Al–FeCN наблюдаются в диапазоне $\text{pH}_0 4.0\text{--}6.0$ ($\text{pH}_{\text{равн}} 7.2\text{--}7.3$). Следует отметить, что в указанной области pH наблюдаются незначительная сорбция Ni(II), Zn(II) и Mn(II) из водных растворов по сравнению с Cu(II), Co(II), Cd(II) и Pb(II).

В кислой и нейтральной областях pH водного раствора исследуемые ионы двухвалентных ТМ, за исключением свинца, преимущественно

находятся в виде катионов и мономерных катионных гидроксоформ [18, 28, 29] (рис. 4, 5). Вероятно, основным механизмом сорбции ионов ТМ на Zn/Al–FeCN является образование их комплексных соединений с гексацианоферрат (II)-ионами в межслоевом пространстве сорбента. Например, для Cu(II) (при его исходной концентрации в растворе 10^{-4} М) это подтверждается окрашиванием твердой фазы сорбента в красноватый цвет, характерный для гексацианоферрата меди (II). Кроме того, извлечение исследуемых ионов металлов в указанной области pH происходит, по-видимому, вследствие связывания их с гидроксильными группами на поверхности бруситоподобных слоев, а также возможного изоморфного замещения Me(II) на Zn(II) в структуре Zn/Al–СДГ [15], в особенности для Co(II), Ni(II) и Cu(II), размеры ионных радиусов которых близки с размерами цинка (II) ($r_{\text{Zn(II)}} = 83$, $r_{\text{Co(II)}} = 82$, $r_{\text{Ni(II)}} = 78$, $r_{\text{Cu(II)}} = 72$ пм [30]).

Однако для Pb(II) сорбция на указанном сорбенте, очевидно, происходит также за счет осаждения Pb(OH)_2 [31] (константа образования осадков $\lg K_s = 15.2$ [28, 29]), вызванного смещением $\text{pH}_0 2.8$ водного раствора к значению $\text{pH}_{\text{равн}} 6.2$. Следует отметить, что для Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) и Mn(II) при исследованных концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$ М начало осаждения нерастворимых гидроксидов происходит при $\text{pH} \approx 7.5\text{--}8.0$ (для Cu(OH)_2 — $\lg K_s = 14.7$, Co(OH)_2 — $\lg K_s = 14.8$, Ni(OH)_2 — $\lg K_s = 14.5$, Cd(OH)_2 — $\lg K_s = 14.61$, Zn(OH)_2 — $\lg K_s = 15.0$ и Mn(OH)_2 — $\lg K_s = 12.9$ [28]), поэтому полного их гидролиза не наблюдается. Это подтверждается рассчитанными форма-

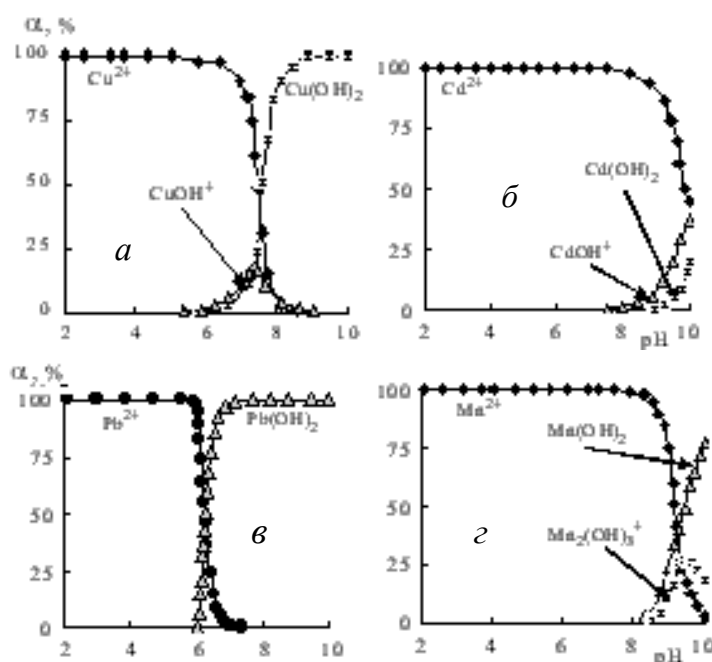


Рис. 4. Формы нахождения Cu(II) (а), Cd(II) (б), Pb(II) (в) и Mn(II) (г) в водных растворах. $C_0^{\text{Me(II)}} = 10^{-4}$ моль/дм³.

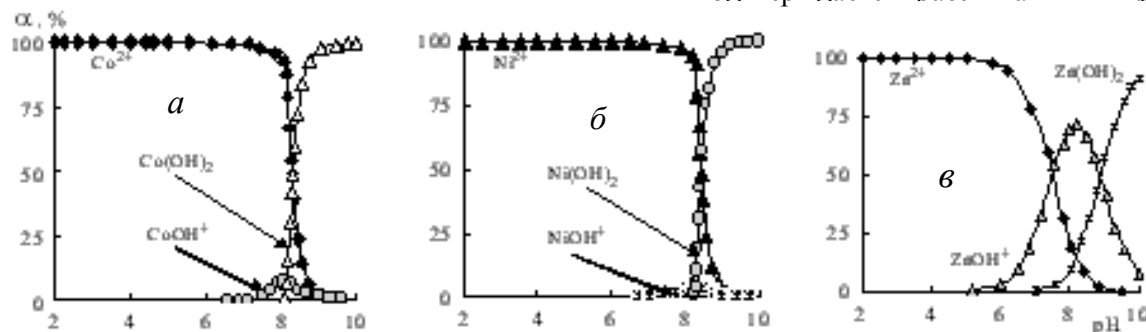


Рис. 5. Формы нахождения Co(II) (а), Ni(II) (б) и Zn(II) (в) в водных растворах. $C_0^{\text{Me(II)}} = 10^{-4}$ моль/дм³.

ми нахождения металлов в водных растворах (рис. 4). Гидроксид свинца (II), выпадая в осадок, согласно данным [15, 32], может осаждаться в виде отдельной фазы на поверхности материала СДГ.

Наличие в составе исследуемого сорбента амфотерных элементов Zn(II) и Al(III) придает ему буферные свойства, характерные и для других представителей Zn/Al-СДГ [17, 18], в результате которых наблюдается смещение значений $pH_{равн}$ в слабокислой и щелочной областях pH.

Влияние продолжительности сорбции на извлечение ионов тяжелых металлов. С целью определения времени, необходимого для установления сорбционного равновесия, изучено влияние продолжительности сорбции ионов тяжелых металлов из водного раствора на Zn/Al-FeCN в течение 6 ч. Как видно из рис. 6, величины сорб-

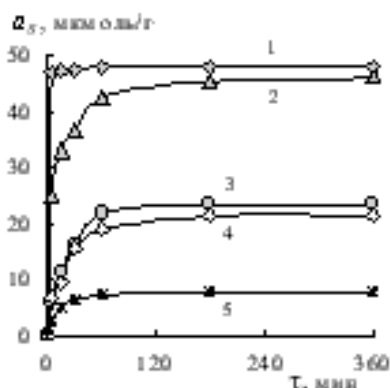


Рис. 6. Влияние продолжительности сорбции на извлечение Cu(II) (1), Pb(II) (2), Cd(II) (3), Co(II) (4), Ni(II) (5) из водных растворов сорбентом Zn/Al-FeCN. Здесь и на рис. 7 pH_0 4.0, $C_0^{Me(II)} = 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0.100$ г, $I = 0.1$.

ции резко возрастают для Cu(II) уже через 5 мин и достигают максимальных значений, что свидетельствует о высокой селективности этого сорбента по отношению к исследуемому иону металла. Величины сорбции других исследуемых ионов двухвалентных ТМ увеличиваются в первые 15 мин, далее постепенно повышаются и в течение 3 ч достигается сорбционное равновесие.

Влияние ионной силы водного раствора и дозы сорбента на извлечение ионов тяжелых металлов (II). На примере Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) изучена зависимость коэффициентов распределения ионов металлов на Zn/Al-FeCN от ионной силы водного раствора при pH_0 4.0

Т а б л и ц а 1

Влияние ионной силы водного раствора на коэффициенты распределения ионов тяжелых металлов (II) на Zn/Al-FeCN (pH_0 4.0, $C_0^{Me(II)} = 10^{-4}$ моль/дм³, $V = 50$ см³, $m = 0.100$ г)

Ион металла	I	K_d , см ³ /г	Ион металла	I	K_d , см ³ /г
Cu(II)	0	13140	Co(II)	0.1	200
	0.01	13140		0.01	440
	0.1	7400		0.1	420
Pb(II)	0	9500	Ni(II)	0	320
	0.01	9200		0	75
	0.1	2215		0.01	70
Cd(II)	0	470		0.1	30
	0.01	460			

(табл. 1). Как видно, значение $I = 0.01$ практически не влияет на эффективность сорбции Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II), что свидетельствует об их связывании за счет комплексообразования с гексацианоферрат-ионами (II), а для Pb(II) извлечение происходит также за счет осаждения, что обусловлено сильным смещением $pH_{равн}$ раствора после внесения в него сорбента, как уже отмечалось выше. Только при увеличении ионной силы до 0.1 коэффициенты распределения исследуемых ионов металлов уменьшаются. Это свидетельствует о том, что в данном случае преобладающим механизмом сорбции исследуемых металлов является ионный обмен на поверхности бруситоподобных слоев указанного сорбента [31].

Для оценки эффективности извлечения Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II) из многокомпонентных водных растворов гексацианоферратной формой СДГ нами исследована сорбция указанных ионов ТМ при дозе сорбента 2–14 г/дм³ (рис. 7). Как видно, при введении Zn/Al-FeCN в количестве 2 г/дм³ степень очистки воды от ионов меди (II) составляет 99.7 %. Повышение дозы сорбента до 6–14 г/дм³ приводит практически к полному извлечению Pb(II), что обусловлено осаждением свинца в виде гидроксида ($pH_{равн}$ 7.4–7.6), наблюдается также существенное повышение степени очистки для Cd(II) — 78–93 % и Co(II) — 53–79 %. При максимальном количестве Zn/Al-FeCN удаляется до 62 % Ni(II) и 52 % Zn(II), а также 46 % Mn(II).

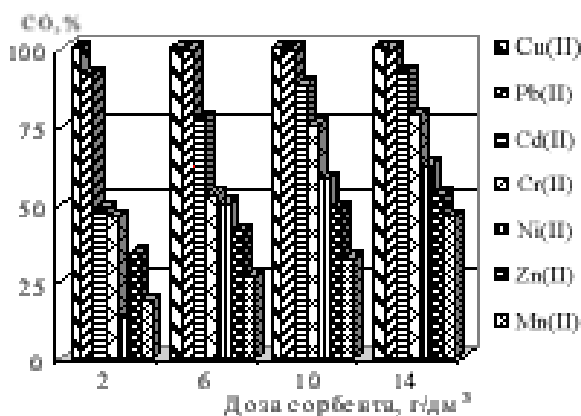


Рис. 7. Влияние дозы сорбента Zn/Al-FeCN на степень очистки (CO) многокомпонентных водных растворов от ионов тяжелых металлов (II).

Влияние pH многокомпонентного водного раствора на извлечение ионов тяжелых металлов (II). В табл. 2 представлены результаты сравнительного исследования сорбционной эффективности Zn/Al-FeCN при pH_0 4.0 и 6.5 многокомпонентного водного раствора и исходной концентрации ионов тяжелых металлов (II) 10^{-6} моль/дм³.

Т а б л и ц а 2

Влияние pH многокомпонентного водного раствора на степень очистки от ионов тяжелых металлов (II) сорбентом Zn/Al-FeCN ($V=50$ см³, $m=0.100$ г, $C_0^{Me(II)}=10^{-6}$ моль/дм³, $I=0.01$, $t_{сорб}=3$ ч)

Ион металла (II)	pH_0	$pH_{равн}$	CO, %	C_p , мкг/дм ³	ПДК		
					[33]*, мкг/дм ³	[34]	[35]
					мг/дм ³		
Cu(II)	4.0	6.9	99.7	0.2	<1	1	≤1
	6.5	7.4	99.7	0.2			
Zn(II)	4.0	6.9	39.3	39.7	<10	1	<1
	6.5	7.4	47.6	34.3			
Co(II)	4.0	6.9	46.0	31.8	<10	0.1	≤0.1
	6.5	7.4	63.0	21.8			
Mn(II)	4.0	6.9	18.3	44.9	<10	0.05	≤0.05
	6.5	7.4	20.5	43.6			
Ni(II)	4.0	6.9	12.9	51.1	<20	0.02	≤0.02
	6.5	7.4	35.5	37.7			
Pb(II)	4.0	6.9	91.8	17.0	<5	0.01	≤0.01
Cd(II)	4.0	6.9	48.4	58.0	<0.1	0.001	≤0.001
	6.5	7.4	56.6	49.0			

* Нормативные показатели приведены для I класса качества вод.

Как видно, для гексацианоферратной формы СДГ характерна высокая степень извлечения Cu(II), позволяющая достигать значений, соответствующих нормативным показателям для I класса качества поверхностных вод источников централизованного питьевого водоснабжения [33]. Применение Zn/Al-FeCN для удаления Co(II) и Zn(II) также предоставляет возможность достигать при очистке нормативных показателей [34, 35] при указанных значениях pH. При повышении pH_0 с 4.0 ($pH_{равн}$ 6.9) до 6.5 ($pH_{равн}$ 7.4) наблюдается незначительное увеличение степени очистки, обусловленное, вероятно, началом осаждения гидроксидов двухвалентных ионов металлов.

ВЫВОДЫ. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что цинк-алюминиевый слоистый двойной гидроксид, интеркалированный $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионами, является эффективным сорбентом для извлечения соединений ионов тяжелых металлов (II) из водных растворов в слабокислой и нейтральной областях pH. Установлено, что удаление Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II) из водных растворов на указанном сорбенте происходит за счет комплексообразования с $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионами, ионного обмена и осаждения гидроксидов металлов. Показано, что при дозе сорбента 14 г/дм³ извлекается 99.7 % Cu(II), 99.5 Pb(II), 93 Cd(II), 79 Co(II), 62 Ni(II) и 52 % Zn(II), а также 46 % Mn(II) из многокомпонентного водного раствора. Особенно перспективным является применение указанного сорбента с целью селективного извлечения Cu(II) при его исходной концентрации в воде более 300 мкг/дм³, позволяющее достигать значений, соответствующих нормативным показателям для питьевой воды.

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження ефективності сорбційного вилучення Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) та Mn(II) з індивідуальних і з багатокомпонентних водних розчинів цинк-алюмінієвим шаруватим подвійним гідроксидом, інтеркальованим $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -іонами. На основі експериментальних результатів та даних літератури зроблено висновок, що сорбція іонів важких металів (II) з водних розчинів на зазначеному сорбенті обумовлена декількома механізмами сорбції — комплексоутворенням, іонним обміном та осадженням гідроксидів мета-

лів. Встановлено, що цинк-алюмінієвий шаруватий подвійний гідроксид, інтеркальований $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонами, є найбільш ефективним і селективним для вилучення $\text{Cu}(\text{II})$ з водних розчинів.

Ключові слова: важкі метали, сорбція, очищення води, шаруваті подвійні гідроксиди, гексаціаноферат(II)-іон.

SUMMARY. The efficiency of sorption removal $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ and $\text{Mn}(\text{II})$ of both individual and from multicomponent aqueous solutions zinc-aluminum layered double hydroxides intercalated with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ions was studied. Based on these results and the literature concluded that the sorption of ions that the sorption of heavy metal ions (II) from aqueous solutions on mentioned sorbent due to several sorption mechanisms: complexation, ion exchange and precipitation of metal hydroxides. It has been established that zinc-aluminum layered double hydroxide intercalated $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ions is more effective and selective removal of $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solutions.

Keywords: heavy metals, sorption, water purification, layered double hydroxides, hexacyanoferrate (II)-ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка их влияния / Пер. с англ. -М.: Мир, 1987.
2. Fu F., Wang Q. // J. Environ. Manag. -2011. -**92**. -P. 407—418.
3. Hashim M.A., Mukhopadhyay S., Sahu J.N., Sengupta B. // Ibid. -2011. -**92**. -P. 2355—2388.
4. Clearfield A. // Ind. Eng. Chem. Res. -1995. -**34**, № 8. -P. 2865—2872.
5. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. -Киев: Наук. думка, 1981.
6. Тарасевич Ю.И., Климова Г.М. // Теорет. и эксперимент. химия. -1999. -**35**, № 3. -С. 167—170.
7. Ritchie S.M.C., Bhattacharyya D. // J. Hazard. Materials. -2002. -**92**. -P. 21—32.
8. Li Y., Zeng X., Liu Y. et al. // Sep. Purif. Technol. -2003. -**31**. -P. 91—95.
9. Muller A., Reuter H., Dillinger S. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1995. -**34**, № 21. -P. 2328—2361.
10. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of Layered Materials. -New York: Marcel Dekker Inc., 2004.
11. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. // Catal. Today. -1991. -**11**. -P. 173—301.
12. Miyata S. // Clays Clay Miner. -1980. -**28**, № 1. -P. 50—56.
13. Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T. // Colloids and Surfaces A. -2010. -**355**. -P. 172—177.
14. Gonzalez M.A., Pavlovic I., Rojas-Delgado R., Barriga C. // Chem. Eng. J. -2014. -**254**. -P. 605—611.
15. Gonzalez M.A., Pavlovic I., Barriga C. // Ibid. -2015. -**269**. -P. 221—228.
16. Huang G., Wang D., Ma S. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2015. -**445**. -P. 294—302.
17. Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N. et al. // J. Water Chem. and Technol. -2011. -**33**, № 5. -P. 288—292.
18. Puzyrnaya L.N., Kosorukov A.A., Pshinko G.N., Demchenko V.Y. // Ibid. -2014. -**36**, № 2. -P. 62—69.
19. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. -М.: Наука, 1971.
20. Harrache Z., Mecherri M.O., Hadioui M. et al. // J. Environ. Eng. Manage. -2009. -**19**, № 1. -P. 29—38.
21. Pekarek V., Vesely V. // Talanta. -1972. -**19**, № 11. -P. 1245—1283.
22. Carpani I., Berrettoni M., Ballarin B. et al. // Solid State Ionics. -2004. -**168**. -P. 167—175.
23. Bocclair J.W., Braterman P.S., Brister B.D. et al. // J. Solid State Chem. -2001. -**161**. -P. 249—258.
24. Crespo I., Barriga C., Rives V., Ulibarri M.A. // Solid State Ionics. -1997. -**101—103**, Pt 2. -P. 729—735.
25. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Грехина И.В., Румер И.А. // Радиохимия. -2009. -**51**, № 6. -С. 536—540.
26. Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N., Kobets S.A. et al. // Radiochemistry. -2015. -**57**, № 3. -P. 259—265.
27. Beres A., Palinko I., Kiricsi I. et al. // Appl. Catal. A: General. -1999. -**182**, № 2. -P. 237—247.
28. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
29. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. -Л.: Гидрометеиздат, 1986.
30. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
31. Liang X., Zang Y., Xu Y. et al. // Colloids and Surfaces A. -2013. -**433**. -P. 122—131.
32. Komarneni S., Kozai N., Roy R. // J. Mater. Chem. -1998. -**8**. -P. 1329—1331.
33. ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. -Київ: Держспоживстандарт України, 2007.
34. ДСТУ 7525:2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. -Київ: Мінекономрозвитку України, 2014.
35. ДСанПіН 2.2.4-171-2010. // Офіц. вісн. України. -2010. -№ 51. -С. 99.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 11.06.2015

И.Б.Захаркив, М.Ф.Зуй**ТВЕРДОФАЗНОЕ МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ C_1-C_5 В ФОРМЕ ПРОИЗВОДНЫХ
o-(2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРБЕНЗИЛ)ГИДРОКСИЛАМИНА**

Разработана чувствительная методика парового твердофазного микроэкстракционного концентрирования алифатических альдегидов C_1-C_5 из водных растворов в форме производных *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)-гидроксиламина с последующим газохроматографическим определением с пламенно-ионизационным детектором. В качестве покрытия для извлечения использовано коммерческое волокно из полидиметилсилоксана—дивинилбензола. В оптимальных условиях достигнуты достаточно высокие значения коэффициентов распределения аналитов между акцепторной и донорной фазами, которые составляют 2490—19400, а пределы обнаружения альдегидов – 0.14—0.41 мкг/л.

Ключевые слова: альдегиды, пентафторбензилгидроксиламин, твердофазная микроэкстракция, концентрирование, газовая хроматография, анализ воды.

ВВЕДЕНИЕ. Обеззараживание водопроводной воды перед использованием является важнейшей частью водоподготовки. В результате дезинфекции питьевой воды могут образовываться токсичные побочные продукты, например, низкомолекулярные альдегиды из гумусовых веществ [1]. Альдегиды характеризуются широким спектром токсического действия на организм человека, которое уменьшается при увеличении их молекулярной массы. Также известным фактом является то, что насыщенные альдегиды более токсичны, чем ненасыщенные [2, 3]. Содержание альдегидов лимитируется государственными нормативными документами (ГСанПиН 2.2.4-171-10), согласно которым концентрация формальдегида в питьевой воде не должна превышать 0.05 мг/л [4].

Прямое хроматографическое определение короткоцепочечных альдегидов представляет собой достаточно сложную задачу из-за их высокой полярности, летучести и небольшого размера молекул. Поэтому при пробоподготовке необходимо использование реакции дериватизации — перевода соединений в производные с лучшими аналитическими характеристиками: меньшей полярностью, большей термостабильностью и молекулярной массой. Для извлечения альдегидов перед их хроматографическим определением разработаны различные экстракционные методы с предварительной дериватизацией. Наиболее известными из них являются дерива-

тизация с 2,4-динитрофенилгидразином с последующей жидкостной экстракцией дихлорметаном или твердофазной экстракцией и определением высокоэффективной жидкостной хроматографией [5], а также дериватизация с *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламином (ПФБГА) с последующей жидкостной экстракцией гексаном и газохроматографическим (ГХ) определением [6, 7]. Эти методы пробоподготовки альдегидов предложены министерством по охране окружающей среды США (US EPA). Преимущество применения дериватизации для газохроматографического определения соединений с низкой молекулярной массой состоит в том, что производные обладают меньшей гидрофильностью, а увеличение молекулярной массы дериватов способствует повышению чувствительности и селективности [8]. Однако известные методы жидкостной или твердофазной экстракции альдегидов являются дорогостоящими, поскольку используют различные сорбенты, устройства для сорбции и большие объемы органических растворителей, а также имеют низкие коэффициенты концентрирования.

Современными тенденциями пробоподготовки в аналитической химии являются миниатюризация и упрощение аналитической процедуры, которые включают минимизацию потребления реагентов и стоимости анализа, достигая при этом высоких значений коэффициентов концентрирования. Одним из таких методов является

Т а б л и ц а 1

Результаты расчета коэффициентов липофильности и констант Генри для производных алифатических альдегидов C₁—C₅ с ПФБГА в программе EPI Suite (T=25 °C)

Дериваты альдегидов	logP	K _H ·10 ³ , атм·м ³ /моль
ПФБГА-C ₁	2.21	0.25
ПФБГА-C ₂	2.63	0.33
ПФБГА-C ₃	3.12	0.40
ПФБГА-C ₄	3.61	0.58
ПФБГА-C ₅	4.10	0.77

ся твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), которая на сегодняшний день находит широкое применение в аналитической химии и хорошо сочетается с методом ГХ [9].

Были рассчитаны в программе EPI Suite и приведены в табл. 1 значения коэффициентов липофильности (logP) и константы Генри (K_H) для производных алифатических альдегидов C₁—C₅ с ПФБГА. Основываясь на этих данных, можно сделать два вывода. Первый — в результате дериватизации альдегидов сильно увеличивается гидрофобность аналитических форм: значения коэффициентов липофильности алифатических альдегидов C₁—C₅ составляют от –0.47 до 1.21, а для ПФБГА-производных — от 2.2 до 4.1, что дает возможность для извлечения и определения аналитов. Второй — значения констант Генри для рассмотренных производных указывают на то, что эти соединения относятся к летучим, поэтому перспективным является их паровое извлечение, которое минимизирует загрязнение и повреждение ТФМЭ-покрытия.

Цель данной работы — разработка методики парового ТФМЭ-концентрирования алифатических альдегидов C₁—C₅ в форме ПФБГА-производных из водных растворов с последующим ГХ-определением с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, бутаналь и пентаналь фирмы Sigma Aldrich, *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)гидроксиламин гидрохлорид (ПФБГА) фирмы Fluka, коммерческое волокно для ТФМЭ из полидиметилсилоксана—дивинилбензола (ПДМС—

ДВБ) фирмы Supelco. pH водного раствора создавали с помощью 1.0 М ацетатного буферного раствора с pH 4.0.

Определения проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890N в таких условиях: капиллярная колонка HP-5, 30 м×0.32 мм×0.25 мкм; скорость потока газа-носителя гелия 2.5 мл/мин; температурная программа печи 50 °C (1 мин), 50–150 (10 °C/мин), 150–300 (20 °C/мин), 300 °C (5 мин); температура испарителя 250 °C; режим без деления потока splitless, температура детектора 300 °C.

Исходные стандартные растворы альдегидов с концентрацией 1 г/л получали последовательным растворением формальдегида, ацетальдегида, пропанала, бутанала и пентанала в метаноле, хранили в холодильнике. Стандартный раствор смеси альдегидов с концентрацией 0.1 ммоль/л готовили непосредственно в день проведения исследований, разбавляя исходные стандартные растворы бидистиллированной водой, растворы с концентрациями 0.5–50 мкг/л — последующим разбавлением водой. Разработку методики выполняли с помощью водного раствора с концентрацией каждого альдегида 0.2 ммоль/л. Стандартный раствор ПФБГА с концентрацией 0.5 г/л готовили растворением 5.0 мг навески реагента в 10.0 мл бидистиллированной воды.

ТФМЭ осуществляли следующим образом. К водному раствору альдегидов объемом 5.0 мл добавляли 0.5 мл буфера с pH 4.0, 55 мкл стандартного раствора ПФБГА с концентрацией 0.5 г/л, перемешивали, оставляли на 30 мин. Далее к раствору добавляли 0.479 г хлорида натрия, перемешивали, устанавливали скорость перемешивания 1000 об/мин, термостатировали 10 мин при 40 °C. Затем в паровую фазу над раствором образовавшихся дериватов вводили иглу ТФМЭ-устройства, с помощью плунжера выдвигали фибер (волокно) с покрытием и проводили микроэкстракцию в течение 30 мин. Далее вынимали шприц и выполняли термодесорбцию в инжекторе газового хроматографа 2 мин при 250 °C.

Масса извлеченного на покрытие аналита связана с равновесием аналита в трехфазной системе покрытие—паровая фаза—водный раствор образца. Поскольку общая масса аналита остается постоянной в процессе извлечения, справедливым будет следующего уравнение материального баланса:

$$C_0 \cdot V_s = C_f \cdot V_f + C_h \cdot V_h + C_s \cdot V_s, \quad (1)$$

где C_0 — исходная концентрация аналита в водном растворе образца; C_f , C_h , C_s — равновесные концентрации аналита на покрытии (f), в паровой фазе (h) и в пробе (s); V_f , V_h , V_s — объемы покрытия (f), паровой фазы (h) и пробы (s).

Учитывая, что константа распределения паровая фаза / проба выражается как $K_{hs} = C_h / C_s$, а константа распределения покрытие / проба — как $K_{fs} = C_f / C_s$ (поскольку константа распределения покрытие / паровая фаза $K_{fh} = C_f / C_h$, константу распределения покрытие / проба можно записать: $K_{fs} = K_{fh} \cdot K_{hs}$), по уравнению (1) можно вычислить количество аналита, извлеченное покрытием ($n = C_f \cdot V_f$), по этим константам распределения:

$$n = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_s}{K_{fs} \cdot V_f + K_{hs} \cdot V_s + V_s}. \quad (2)$$

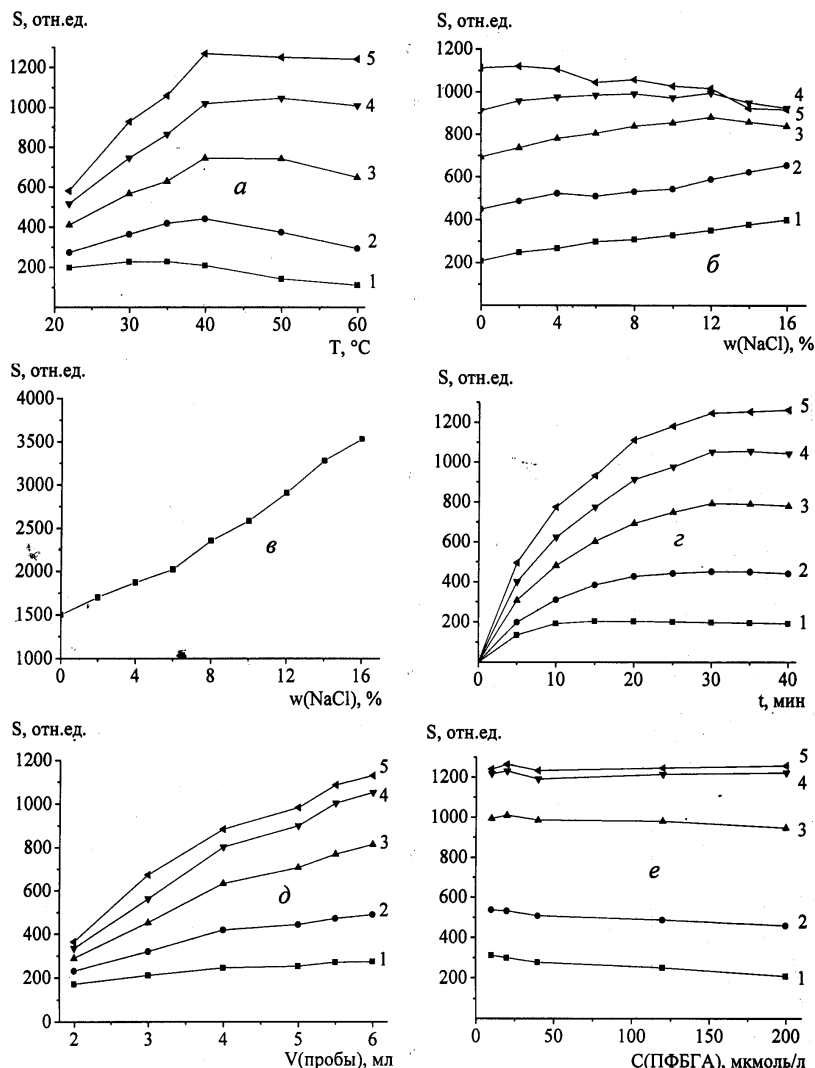
Главным параметром, который отвечает за эффективность извлечения в ТФМЭ, является константа распределения целевого аналита (K_{fs}) между покрытием (фаза, в которую извлекаются аналиты) и водным раствором образца (пробой). Этот параметр зависит от химического состава экстракционной фазы и определяет величину коэффициентов концентрирования исследуемых соединений [10].

В работе применили коммерческое волокно с ПДМС–ДВБ–покрытием. Данный полимер обладает высокой степенью мезопористости, имеет также микропоры, средний размер которых составляет 16 Å. Поэтому этот сорбент в основном используют для извлечения полелетучих и летучих аналитов с большой молекулярной массой. Имея в своем составе винилбензолный фрагмент, покрытие более селективно и воспроизводимо может сорбировать производные ПФБГА за счет π -стэкингового взаимодействия.

Исследовано влияние основных параметров на процесс микроэкстракции образовавшихся дериватов алифатических альдегидов. Температура является основным параметром в парофазном извлечении. В этом варианте ТФМЭ увеличение температуры влияет на две константы распределения: K_{hs} (между паровой и водной фазами) и K_{fh} (между покрытием и паровой фазой), при этом, как правило, улучшается первый коэффициент и ухудшается последний. С одной сто-

роны, ее повышение ускоряет (из-за возрастания коэффициента диффузии) и улучшает (благодаря увеличению константы Генри) перенос веществ в паровую фазу, а с другой, ухудшает сорбцию из паровой фазы за счет увеличения давления насыщенного пара. Таким образом, важно выбрать оптимальную температуру сорбции, которая учитывает летучесть целевых аналитов по отношению к матрице образца, а также к покрытию. На рисунке, а можно увидеть, что оптимальной температурой для получения максимального аналитического сигнала дериватов альдегидов является 40 °С. При дальнейшем увеличении температуры аналитический сигнал заметно уменьшается для производных формальдегида и ацетальдегида, которые имеют более низкую температуру кипения, а следовательно, большее значение давления насыщенного пара по сравнению с другими исследуемыми производными, для которых такого уменьшения не наблюдается.

Следующим шагом было исследование влияния сильного электролита. Содержание хлорида натрия варьировали от 0 до 16 %. Вследствие эффекта высаливания растворимость органических соединений в воде уменьшается. Это сопровождается повышением константы Генри (которая прямо пропорционально связана с константой распределения между паровой и водной фазами), из-за чего аналитический сигнал растет. Но при высоком содержании соли такой эффект может перекрываться увеличением вязкости раствора, следствием чего является уменьшение скорости диффузии исследуемых соединений. Из рисунка, б видно, что благодаря эффекту высаливания в наибольшей степени уменьшается растворимость более полярных производных алифатических альдегидов C_1 и C_2 , сигнал которых растет при увеличении содержания хлорида натрия до 16 %. То же самое наблюдается для дериватизирующего реагента, который обладает еще большей полярностью (рисунок, в). При высоком содержании высаливателя (более 8–10 %) хроматографический пик ПФБГА вследствие увеличения площади уширяется и частично перекрывается с пиком деривата ацетальдегида. Также при увеличении содержания хлорида натрия выше 4 % наблюдается уменьшение аналитического сигнала для наименее полярного и наибольшего по размеру деривата валериано-



Влияние температуры (*a*), содержания NaCl (*b, в*), времени проведения ТФМЭ (*г*), объема водной пробы (*д*), концентрации дериватизирующего реагента (ПФБГА) (*е*) на площади пиков производных альдегидов (*a, б, г, д, е*) и ПФБГА (*в*): 1 — ПФБГА-С₁, 2 — ПФБГА-С₂, 3 — ПФБГА-С₃, 4 — ПФБГА-С₄, 5 — ПФБГА-С₅.

вого альдегида из-за ухудшения его массопереноса в водном растворе. С учетом всех рассмотренных выше факторов оптимальным для дальнейших исследований было выбрано массовое содержание хлорида натрия 8 %.

Далее исследован временной профиль ТФМЭ. Время экстракции, при котором достигается равновесное состояние, зависит от ряда факторов — температуры пробы, коэффициента распределения аналита между фазами, интенсивности перемешивания пробы. Для всех исследуе-

мых соединений равновесие ТФМЭ достигается за 30 мин (рисунок, *г*). Причем, чем меньше константа распределения аналита K_{fs} (об ее относительном значении для разных аналитов можно судить по значениям их аналитического сигнала), тем быстрее устанавливается экстракционное равновесие. Как видно из исследуемой зависимости, для производного формальдегида, аналитический сигнал которого имеет наименьшее значение по сравнению с другими производными ряда алифатических альдегидов, достаточно всего 15 мин для достижения состояния равновесия.

Объем образца также является важным параметром, влияющим на эффективность ТФМЭ. Уравнение (2) показывает, что количество извлеченного аналита пропорционально объему образца, что свидетельствует о возможности повышения чувствительности метода за счет увеличения количества пробы. Как упоминалось ранее, в паровой ТФМЭ аналит распределяется между тремя фазами — образец, паровая фаза и сорбент. В этом случае эффективность извлечения зависит также от объема паровой фазы. Он должен быть как можно меньше, чтобы предотвратить чрезмерное разбавление аналитов в этой фазе, так как это существенно влияет на пределы обнаружения методики. Из рисунка, *д* следует, что с увеличением объема водной про-

бы, взятой для анализа, при постоянном общем объеме водной и паровой фаз (10.4 мл) аналитический сигнал производных альдегидов растет. Оптимальным был избран объем пробы 5.5 мл, поскольку при объеме 6.0 мл твердофазное волокно находится слишком близко к пробе, и это может повлиять на надежность и воспроизводимость методики.

В оптимизированных условиях проведения ТФМЭ изучено влияние содержания ПФБГА (в диапазоне концентраций 10–200 мкмоль/л) на

аналитический сигнал производных ПФБГА. Во всех ранее проведенных исследованиях концентрация ПФБГА составляла 40 мкмоль/л (200-кратный избыток по отношению к каждому альдегиду). Результаты исследования приведены на рисунке, *е*. При содержании дериватизирующего реагента 10–20 мкмоль/л аналитический сигнал для всех исследуемых соединений оставался постоянным. При дальнейшем увеличении концентрации ПФБГА наблюдалось уменьшение количества сорбированных дериватов, в первую очередь, для наиболее летучих по отношению к экстракционному покрытию. Это может быть следствием конкурирующей парофазной сорбции ПФБГА с его производными за место на твердофазном волокне. Так, при увеличении концентрации ПФБГА с 20 до 40 мкмоль/л аналитический сигнал производного альдегида C_1 уменьшился на 8 %, альдегида C_2 — на 5 %, а при увеличении до 200 мкмоль/л аналитический сигнал производного альдегида C_1 уменьшился на 31, альдегида C_2 — на 14, альдегида C_3 — на 5 %. Для производных альдегидов C_4 и C_5 снижения аналитического сигнала не наблюдалось. Таким образом, исходя из полученных данных, оптимальной для дальнейших исследований выбрана концентрация ПФБГА 20 мкмоль/л.

В разработанных условиях проведения ТФМЭ изучено распределение исследуемых оксимов алифатических альдегидов C_1 – C_5 в трехфазной системе экстракционное покрытие—паровая фаза—водная проба. Из уравнения (2) путем простых математических операций получаем:

$$\frac{V_s}{V_h} = V_f \left(\frac{C_0}{n} \cdot \frac{V_s}{V_h} - \frac{1}{V_h} \right) \cdot K_{fs} - K_{hs}. \quad (3)$$

Применив линеаризованное уравнение (3) и построив линейную функцию

$$\frac{V_s}{V_h} = f \left(\left(\frac{C_0}{n} \cdot \frac{V_s}{V_h} - \frac{1}{V_h} \right) \cdot V_f \right)$$

(в пределах V_s от 4.0 до 6.0 мл) для каждого производного ПФБГА, рассчитали линейные уравнения. С помощью этих функций по значениям тангенса угла наклона и свободного члена получены константы распределения данных соединений между фазами в состоянии равновесия в исследуемой системе K_{fs} и K_{hs} соответственно (табл. 2). Также, основываясь на полученных значениях

Т а б л и ц а 2

Константы распределения производных алифатических альдегидов C_1 – C_5 с ПФБГА в трехфазной системе экстракционное покрытие—паровая фаза—водная проба ($T=40^\circ\text{C}$)

Дериваты альдегидов	K_{fs}	K_{hs}	K_{fh}	$K_H \cdot 10^3$, атм·м ³ /моль
ПФБГА– C_1	2490	0.236	10600	6.1
ПФБГА– C_2	7490	0.328	22800	8.4
ПФБГА– C_3	15300	0.388	39300	10.0
ПФБГА– C_4	19400	0.441	43900	11.3
ПФБГА– C_5	18100	0.392	46200	10.1

K_{hs} , рассчитаны константы Генри по формуле $K_H = K_{hs} \cdot RT$. Сравнивая значения константы Генри при 40 (содержание хлорида натрия 8 %) и 25 °С (табл. 1), можно заметить, что повышение температуры и применение эффекта высаливания увеличило константы Генри для производных алифатических альдегидов C_1 – C_5 с ПФБГА более чем в 10 раз.

По градуировочным графикам в линейном диапазоне концентраций альдегидов 0.5–50 мкг/л рассчитаны пределы обнаружения (по 3 σ -критерию) методики ТФМЭ с ГХ/ПИД-определением, которые составляют: для формальдегида — 0.41, ацетальдегида — 0.14, пропаналя — 0.17, бутаналя — 0.24, пентаналя — 0.19 мкг/л.

Разработана чувствительная гибридная методика ТФМЭ-извлечения и концентрирования альдегидов с последующим их ГХ/ПИД-определением в водных пробах. В оптимальных условиях достигнуты достаточно высокие значения коэффициентов распределения аналитов между акцепторной и донорной фазами, что позволяет обнаруживать алифатические альдегиды в воде на уровне ниже 1 мкг/л.

РЕЗЮМЕ. Розроблено чутливу методику парофазного твердофазного мікроекстракційного концентрування алифатичних альдегідів C_1 – C_5 з водних розчинів у формі похідних *o*-(2,3,4,5,6-пентафторбензил)-гідроксиламіну з подальшим газохроматографічним визначенням з полуменево-іонізаційним детектором. В якості покриття для вилучення використано комерційне волокно з полідиметилсилоксану-дивінілбензолу. В оптимальних умовах досягнуті досить високі

значення коефіцієнтів розподілу аналітів між акцепторною і донорною фазами, які складають 2490—19400, а межі виявлення альдегідів становлять 0.14—0.41 мкг/л.

Ключові слова: альдегіди, пентафторбензилгідроксил-амін, твердофазна мікроекстракція, концентрування, газова хроматографія, аналіз води.

SUMMARY. Headspace solid-phase microextraction procedure followed by gas chromatography with flame ionization detection has been developed for the determination of aliphatic aldehydes C_1 — C_5 in form of its *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine derivatives in water samples. Commercial polydimethylsiloxane-divinylbenzene fiber was used as preconcentration coating. Under optimal conditions, distribution constants between acceptor and donor phases of analytes were in the range 2490—19400, and limits of detection were 0.14—0.41 $\mu\text{g/L}$.

Keywords: aldehydes, solid-phase microextraction, pentafluorobenzylhydroxylamine, preconcentration, gas chromatography, water analysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hebert A., Forestier D., Lenes D. et al. // Water Res. -2010. -**44**. -P. 3147—3165.
2. Richardson S., Plewa M., Wagner E. et al. // Mutation Res. -2007. -**636**. -P. 178—242.
3. O'Brien P., Siraki A., Shangari N. // Critical Rev. Toxicology. -2005. -**35**. -P. 609—662.
4. Закон України “Про питну воду та питне водопостачання” від 10.01.2002, № 2918-III.
5. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Method 8315A: determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC), Rev. 1, December 1996.
6. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Method 556: determination of carbonyl compounds in drinking water by pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and capillary gas chromatography with electron capture detection, Rev. 1.0, June 1998.
7. Rivero R., Topiwala V. // J. Chromatogr. A. -2004. -**1029**. -P. 217—222.
8. Neng N., Nogueira J. // Anal. Bioanal. Chem. – 2010. – **398**. -P. 3155—3163.
9. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. // Журн. аналит. химии. -2014. -**69**, № 8. -С. 787—800.
10. Pawliszyn J. Handbook of Solid Phase Microextraction. -London: Elsevier Inc., 2012. -P. 496.

Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 01.07.2015

О.И.Юрченко, В.И.Ларин, Н.П.Титова, Т.В.Черножук, О.В.Новак

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В НЕФТЕПРОДУКТАХ *

Проведена пробоподготовка образцов нефтепродуктов с помощью поверхностно-активных веществ, микроволновой и ультразвуковой обработки. Методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой спектроскопии (АЭС-ИСП) определено содержание марганца, с использованием ацетилацетоната марганца в качестве стандартного образца состава. Установлено, что наиболее полно марганец извлекается из нефтепродуктов водным раствором Тритон X-100 (на стадии пробоподготовки), с последующей ультразвуковой обработкой. Применение ацетилацетоната марганца позволяет приблизить по химическому составу градуировочные растворы к анализируемым образцам, повысить прецизионность и правильность результатов определения марганца.

Ключевые слова: марганец, ААС- и АЭС-ИСП-спектроскопия, нефтепродукты, ацетилацетонат марганца, Тритон X-100, ультразвуковая пробоподготовка, метрологические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время водные, водно-органические и неводные растворы в химическом анализе заменяют организованными средами на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2]. В литературе описано использование ПАВ в пламенной и электротермической спектроскопии. Действие ПАВ, главным образом, обусловлено диспергирующим и эмульгирующим эффектами. Вторичный эффект от применения мицелл ПАВ связан с концентрированием ионов металлов в мицеллах и увеличением восстановительных свойств пламени. Показано, что при росте концентрации ПАВ до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) количество капель с малым диаметром незначительно возрастает, а выше ККМ — резко увеличивается [3–7]. В последние годы организованные среды на основе ПАВ начали использовать в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для снижения влияния матрицы и стабилизации образования гидридов.

Определение металлов в нефтепродуктах — одна из важнейших задач в аналитической химии. Достоверность атомно-абсорбционного (ААС) и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) определения металлов зависит от полноты их извлечения и способов выполнения градуировки [8–10]. Для пробоподго-

товки применяют микроволновую и ультразвуковую обработки. Эффективным оказалось также использование эмульсий, стабилизированных ПАВ, как сред для анализа образцов нефтепродуктов [11–14]. В качестве градуировочных применяют растворы определяемых металлов в соответствующем растворителе или растворы комплексов металлов с органическими лигандами. Однако при этом возникают трудности, связанные с полнотой извлечения определяемых металлов и стандартными образцами состава.

Цель данной работы — подбор оптимального способа пробоподготовки нефтепродуктов с использованием ПАВ для полного извлечения марганца из анализируемых образцов и применение ацетилацетоната марганца в качестве стандартного образца состава, растворенного в водном растворе ПАВ, позволяющем максимально приблизить по химическому составу анализируемый и градуировочный растворы.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали следующие ПАВ: Твин-20 (содержание основного компонента не меньше 97 %, $M_r = 1233.5$; ККМ = $1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л); Тритон X-100 ($M_r = 646$; ККМ = $2.9 \cdot 10^{-4}$ – $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л); Бридж-35 ($M_r = 1000$; ККМ = $9.1 \cdot 10^{-5}$ – $2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л), а также водные растворы ПАВ ($\omega = 4\%$). Анализируемые объекты: автомобильные масла от раз-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (№ госрегистрации 0110 У 006009).

Т а б л и ц а 1

Результаты ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца (в мг/кг) в эмульсиях, полученных с использованием ПАВ ($n=5$, $p=0.95$)

Образец	Тритон X-100		Твин-20		Бридж-35	
	ААС	АЭС-ИСП	ААС	АЭС-ИСП	ААС	АЭС-ИСП
ВАМП “Standart M-8B”	4.21 ± 0.07	4.28 ± 0.05	3.33 ± 0.06	3.40 ± 0.06	3.20 ± 0.06	3.23 ± 0.05
ВАМП “Diesel Turbo”	4.30 ± 0.05	4.32 ± 0.06	3.36 ± 0.05	3.40 ± 0.03	3.21 ± 0.06	3.27 ± 0.06
ТНК “Мотор 20w-50”	4.47 ± 0.07	4.50 ± 0.07	3.50 ± 0.08	3.60 ± 0.08	3.19 ± 0.06	3.25 ± 0.06
Лукойл “Мото 2Т”	4.40 ± 0.07	4.45 ± 0.07	3.50 ± 0.08	3.55 ± 0.08	3.30 ± 0.07	3.34 ± 0.07
Окко “Exol 20w-50 economic”	4.30 ± 0.06	4.36 ± 0.05	3.40 ± 0.06	3.41 ± 0.07	3.15 ± 0.06	3.19 ± 0.06
Окко “Exol diesel city 15w-40”	4.20 ± 0.07	4.22 ± 0.06	3.22 ± 0.08	3.30 ± 0.08	3.15 ± 0.07	3.21 ± 0.07
Бензин А-76	4.21 ± 0.07	4.28 ± 0.07	3.68 ± 0.08	3.73 ± 0.08	3.29 ± 0.07	3.33 ± 0.07
Бензин А-80	4.35 ± 0.08	4.41 ± 0.08	4.00 ± 0.10	4.09 ± 0.10	3.30 ± 0.09	3.35 ± 0.09
Бензин А-95	4.45 ± 0.07	4.53 ± 0.07	4.00 ± 0.09	4.05 ± 0.09	3.40 ± 0.08	3.45 ± 0.08

личных производителей — ТНК “Мотор 20w-50”, Лукойл “Мотто 2Т”, Окко “Exol 20w-50 economic” (Россия); Окко “Exol diesel city 15w-40” (Германия); ВАМП diesel, ВАМП mineral, бензин А-76, А-80, А-95 (Россия).

Марганец в нефтепродуктах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 (Украина) и атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой TRACE SKAN Advantage (США). Микроволновое разложение проб осуществляли при помощи системы MDS-2000 производства SEM Corporation (США), по предварительно заданным программам. Время пробоподготовки — 1.5–2 ч.

Образец нефтепродукта массой 0.5–1 г, взвешенный с погрешностью не более 0.0002 г, помещали в тефлоновые чашки, прибавляли 9 мл концентрированной HNO_3 . Чашки закрывали, помещали в микроволновую печь и проводили разложение по соответствующей программе “Oil”/“Gasoline”. После охлаждения содержимое патронов количественно переносили в мерные колбы вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрированную HNO_3 подвергали тем же процедурам и использовали в качестве холостого раствора.

Для создания стабильных эмульсий нефтепродуктов использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. К образцу массой 0.2 г масла или 1 г бензина, взвешенного с погрешностью не более 0.0002 г, добавляли 0.5 мл концентрированной HNO_3 и перемешивали на магнитной мешал-

ке до однородного состояния, вносили 0.5 мл водного раствора ПАВ с массовой долей 4 % и продолжали перемешивание. После этого добавляли 7 мл H_2O и перемешивали 5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В качестве холостого раствора использовали водный раствор ПАВ с добавлением 0.5 мл концентрированной HNO_3 . Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы подвергали воздействию ультразвука. Эмульсии, полученные с Тритон X-100, стабильны на протяжении 5 сут, а приготовленные с Твин-20 и Бридж-35 расслаиваются в течение 3–5 мин.

Градуировочные растворы готовили, добавляя исходный водный раствор ацетилацетоната марганца с концентрацией марганца 1 г/л. В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 мл раствора марганца с концентрацией 0.01 г/л, 0.2 мл раствора ПАВ, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Полученные растворы содержали 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 мг/л марганца.

В последнее время для пробоподготовки нефтепродуктов широко используют ПАВ, что исключает необходимость применения токсичных органических растворителей, дорогостоящего оборудования и сокращает время пробоподготовки. Эта простая и перспективная процедура получения эмульсий проб нефтепродуктов с

применением ПАВ позволяет легко вводить образец в камеру сгорания измерительного прибора вследствие снижения вязкости раствора и увеличения эффективности распыления. Так, было установлено, что при использовании Твин-20 образуются нестабильные эмульсии, которые после прекращения перемешивания разделяются и не восстанавливаются при дополнительном перемешивании. С Бридж-35 получаются более стабильные эмульсии, но они также через несколько минут разделяются (появляются капли масла) и во время повторного перемешивания не восстанавливаются. В случае Тритон X-100 эмульсии однородны, но стабильны 2–3 мин. Анализ проб, проводимый методами ААС и АЭС-ИСП, показал, что марганец максимально извлекается водным раствором Тритон X-100 (табл. 1).

Микроволновое разложение проб позволяет свести к минимуму содержание органических растворителей, проводить градуировку приборов по стандартным образцам состава растворов ионов марганца. Однако этот способ пробоподготовки небезопасен из-за возможности взрыва при высоком давлении. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы обрабатывали ультразвуком. Эмульсии стабильны на протяжении 5 сут. Полученные данные приведены в табл. 3. Использование ультразвуковой обработки значительно увеличивает стабильность и гомогенность эмульсий вследствие диспергирующего и перемешивающего действия ультразвука.

Ниже приведены результаты проверки правильности ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца (в мг/кг) в эмульсиях масла ВМП “Standart M-8B”, стабилизированных УЗ-обработкой методом “введено–найденно”. Оценка произведена по уравнению

$$\bar{c} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (n=5, p=0.95).$$

Т а б л и ц а 2

Результаты ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца в нефтепродуктах с предварительной микроволновой обработкой ($n=5$, $p=0.95$)

Образец	Содержание марганца, мг/кг			
	ААС	s_r	АЭС-ИСП	s_r
ВМП “Standart M-8B”	3.51 ± 0.08	0.02	3.46 ± 0.08	0.02
ВМП “Diesel Turbo”	4.03 ± 0.07	0.02	3.95 ± 0.06	0.02
ТНК “Мотор 20w-50”	4.25 ± 0.06	0.02	4.17 ± 0.07	0.02
Лукойл “Мото 2Т”	4.98 ± 0.06	0.02	5.07 ± 0.05	0.01
Окко “Exol 20w-50 economic”	4.34 ± 0.06	0.02	4.29 ± 0.06	0.02
Окко “Exol diesel city 15w-40”	4.07 ± 0.06	0.02	4.12 ± 0.06	0.02
Бензин А-76	5.31 ± 0.06	0.02	5.28 ± 0.06	0.02
Бензин А-80	5.42 ± 0.06	0.02	5.36 ± 0.05	0.02
Бензин А-95	5.17 ± 0.06	0.02	5.26 ± 0.07	0.02

Т а б л и ц а 3

Результаты ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца (мг/кг) в эмульсиях нефтепродуктов, содержащих Тритон X-100 и стабилизированных ультразвуковой обработкой ($n=5$, $p=0.95$)

Образец	ААС		АЭС-ИСП	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r
ВМП “Standart M-8B”	6.22 ± 0.06	0.02	6.28 ± 0.06	0.02
ВМП “Diesel Turbo”	6.20 ± 0.08	0.01	6.25 ± 0.07	0.01
ТНК “Мотор 20w-50”	6.47 ± 0.07	0.01	6.53 ± 0.07	0.01
Лукойл “Мото 2Т”	6.30 ± 0.07	0.01	6.34 ± 0.06	0.01
Окко “Exol 20w-50 economic”	6.49 ± 0.06	0.01	6.50 ± 0.06	0.01
Окко “Exol diesel city 15w-40”	6.35 ± 0.07	0.01	6.40 ± 0.06	0.01
Бензин А-76	5.00 ± 0.04	0.01	5.05 ± 0.04	0.01
Бензин А-80	1.10 ± 0.04	0.01	1.05 ± 0.04	0.01
Бензин А-95	1.20 ± 0.04	0.01	5.18 ± 0.04	0.01

Метод	Мп, мг/кг	Введено	Найдено	s_r
ААС	6.22	6.00	12.25 ± 0.03	0.02
АЭС-ИСП	6.28	6.00	12.27 ± 0.03	0.02

ВЫВОДЫ. Таким образом, показано, что более полное извлечение марганца из проб нефтепродуктов достигается при использовании водного раствора Тритон X-100 с последующей ультразвуковой обработкой. Применение в качестве стандартного образца состава ацетилацетоната

марганца в водном растворе Тритон-100 позволяет максимально приблизить по химическому составу анализируемый и градуировочный растворы, что повышает прецизионность и правильность определения содержания марганца.

РЕЗЮМЕ. Проведено пробопідготовку зразків нафтопродуктів з допомогою поверхнево-активних речовин, мікрохвильової та ультразвукової обробки. Методами атомно-абсорбційного та атомно-емісійної з індуктивно зв'язаною плазмою спектроскопії визначено вміст мангану, з використанням ацетилацетонату мангану як стандартного зразку складу. Встановлено, що найбільш повно манган вилучається з нафтопродуктів водним розчином Тритон Х-100 (на стадії пробопідготовки), з подальшою ультразвуковою обробкою. Застосування ацетилацетонату мангану дозволяє наблизити за хімічним складом градуювальні розчини до аналізованих зразків, підвищити прецизійність та правильність результатів визначення мангану.

Ключові слова: манган, ААС- і АЕС-ІСП-спектроскопія, нафтопродукти, ацетилацетонат мангану, Тритон Х-100, ультразвукова пробопідготовка, метрологічні характеристики.

SUMMARY. The sample preparation of petrochemicals was conducted with the help of surface active compounds, microwave and ultrasound treatment. The manganese content was estimated by the atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma methods using the manganese acetylacetonate as a standard composition sample. The most complete extraction of manganese from petrochemical products was achieved at their ultrasound treatment with aqueous Triton X-100 solution. Application of manganese acetylacetonate as a sample composition standard allows to make chemical composition of the analyzed and calibration solutions closer one to another, to increase the precision and correctness of the manganese detection.

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

Keywords: manganese, atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma spectrometry, petroleum products, manganese acetylacetonate, Triton X-100, ultrasound sample preparation, metrology characteristics.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 7. -С. 679—686.
2. Штыков С.Н. // Там же. -2002. -57, № 10. -С. 1018—1028.
3. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П. // Журн. прикл. спектроскопии. -2005. -72, № 4. -С. 546—550.
4. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Коряченко О.О. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2005. -Вип. 13(36), № 669. -С. 100—106.
5. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Соловьева С.Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. -2006. -72, № 1. -С. 12—15.
6. Юрченко О.И., Харенко И.П., Титова Н.П. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2006. -Вип. 14(37), № 731. -С. 120—125.
7. Юрченко О.И., Харенко И.П. // Журн. прикл. спектроскопии. -2007. -74, № 2. -С. 263—266.
8. Юрченко О.И., Титова Н.П., Курочкина Е.С. // Там же. -2010. -77, № 2. -С. 316—320.
9. Юрченко О.И., Титова Н.П., Мандрыка Т.С. и др. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2011. Хімія. Вип. 20 (43), № 976. -С. 216—221.
10. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. // Методы и объекты химического анализа. -2006. -1, № 2. -С. 90—104.
11. Liu L.H., Deng W., Yang B. // Spectroscopy and Spectral Analysis. -2002. -22, № 1. -P. 165—167.
12. Liu L.H., Shen C.Y. // Ibid. -2002. -22, № 4. -P. 687—688.
13. Roseli M. de Souza, Mathias B.M., Scarminio I.S. // Microchim. Acta. -2006. -153, № 3—4. -P. 219—225.
14. Aucelio R.Q. T. // Spectrochim. Acta. -2007. -№ 62. -P. 1033—1042.

Поступила 12.11.2015

УДК 678.01:547.458

С.М.Кобилінський, С.В.Рябов, І.А.Кошець, З.І.Казанцева, Т.В.Козлова**СЕНСОРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОХІДНИХ ЦИКЛОДЕКСТРИНУ**

Проведено синтез похідних циклодекстрину (ЦД), які були одержані шляхом заміщення первинних гідроксильних груп кремнійвмісним фрагментом, а також вторинних гідроксилів різними функціональними групами — метильною, ацетильною, фураноїльною, бензоїльною. Методом кварцевого мікробалансу досліджено сенсорні характеристики отриманих похідних відносно парів ряду органічних сполук, кінетику зв'язування, розраховано їх чутливість та межу виявлення. Встановлено, що шари похідних ЦД проявили високу чутливість до парів хлороформу, толуолу, бензолу та бутилацетату. Межа виявлення для цих аналітів становила 30—100 ppm. Показано, що зміна розміру та природи замісників в другому та третьому положеннях ЦД суттєво впливає на чутливість шарів до парів досліджених аналітів.

Ключові слова: похідні β -циклодекстрину, синтез, кремнійвмісні фрагменти, кварцевий мікробаланс, сенсорні характеристики, детекція парів органічних речовин.

ВСТУП. Останнім часом все більша увага приділяється створенню ефективних, надійних, малогабаритних та швидкодіючих газоаналітичних систем, які могли б застосовуватися для контролю навколишнього середовища, в харчовій промисловості, парфумерії, медицині [1, 2]. У таких сенсорних системах використовуються принципи реєстрації параметрів, що базуються на зміні провідності [3], оптичних характеристик (плазмонний поверхневий резонанс — ППР), частоти (кварцевий мікробаланс) [4–6] порогової напруги (газові польові транзистори) [7–9]. Проте для всіх їх обов'язковим є наявність чутливої поверхні, на якій відбувається адсорбція молекул газу, що аналізується. Вимоги, що висуваються до чутливих шарів, різнопланові і навіть суперечливі: з одного боку, вони мають забезпечувати достатню амплітуду відгуку (висока чутливість) на введення молекул аналіту, з другого — сенсори повинні швидко відновлюватись. Крім того, адекватний підбір чутливих покриттів для сенсорних елементів відіграє важливу роль у чіткому функціонуванні сенсорної системи.

Циклодекстрини (ЦД) відносяться до природних макроциклів, що складаються з циклічно зв'язаних α -1,4-*D*-глюкопіранозних фрагментів. Так, молекула β -ЦД представляє собою зрізаний конус, що має 7 первинних гідроксильних

груп на поверхні вузького вінця та 14 вторинних груп на поверхні широкого вінця, має гідрофільну поверхню та гідрофобну внутрішню порожнину. Наявність останньої надає ЦД здатність утворювати комплекси включення з різними неполярними сполуками, особливо ароматичними. Стабільність таких комплексів залежить від гідрофобності молекули гостя та відповідності його розмірів величині порожнини (0.65 нм). Завдяки цьому ЦД та його похідні знаходять широке використання, зокрема, в технології молекулярного розпізнавання [10–13] та створення чутливих шарів сенсорів [14–17]. Модифікація ЦД гідрофільними або гідрофобними групами змінює комплексоутворюючі властивості макроциклу (перерозподіл впливу різних межмолекулярних взаємодій) та дає змогу досягнути селективності до певних сполук.

У даній роботі представлені результати досліджень циклодекстринів, функціоналізованих різними типами груп, як чутливих шарів для газоаналітичних сенсорних систем на основі кварцевого мікробалансу.

Метод кварцевого мікробалансу (КМ) полягає у вимірюванні зсуву частоти коливань кварцевого резонатора внаслідок адсорбції або десорбції молекул навколишнього середовища на поверхні кварцу [18]. Залежність між зміною

частоти коливань кварцу Δf та маси Δm , адсорбованої на його поверхні, описується співвідношенням Зауербрея [19]:

$$\Delta f \approx - \frac{2 f_0^2}{A \sqrt{\rho_q \mu_q}} \Delta m,$$

де f_0 — фундаментальна частота кварцу; ρ_q — щільність кварцу; μ_q — модуль пружності кварцу; A — площа ефективної поверхні.

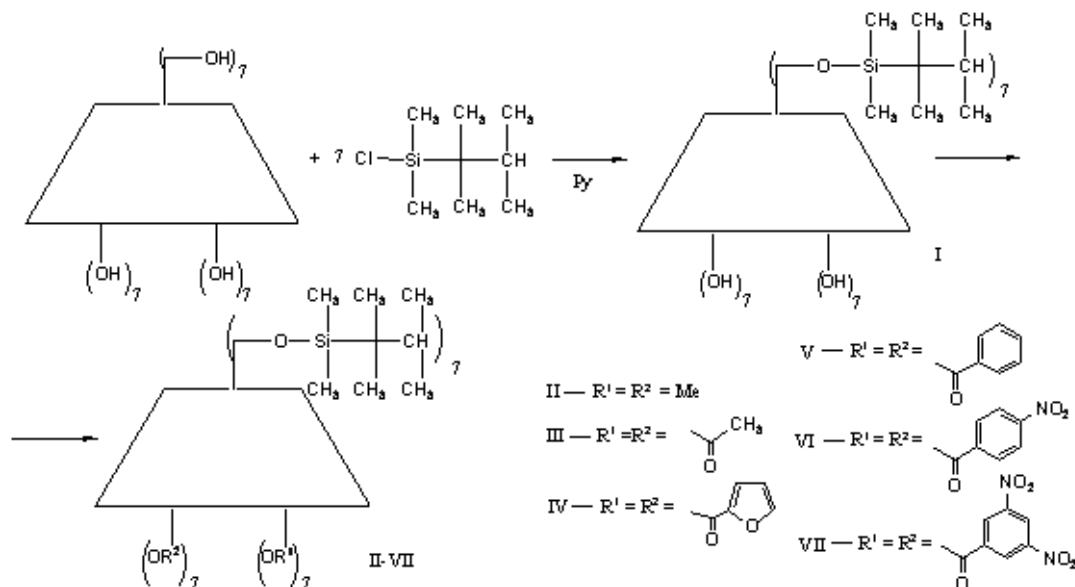
Для стандартного радіотехнічного кварцевого резонатору (АТ-зріз, 10 МГц — фундаментальна частота, 4 мм — переріз ефективної поверхні), якщо підставити значення $\rho_q = 2.65 \text{ г/см}^3$ та $\mu_q = 2.95 \cdot 10^{11} \text{ г/см} \cdot \text{с}^2$, то $\Delta m \approx k \Delta f$, де $k = 0.55 \text{ нг/Гц}$. Тобто чутливість метода досить висока, що робить його застосування поширеним у різних галузях науки та техніки, зокрема в сенсоріці [19, 20]. Співвідношення Зауербрея виконується до 1% зсуву частоти відносно фундаментальної частоти, чутлива плівка має бути тонкою та щільною, досліджуване середовище не має бути в'язким.

Для проведення досліджень адсорбційних властивостей синтезованих зразків нами використовувалася восьмиканальна газоаналітична сенсорна система непроточного типу ("електронний ніс") з необхідним набором устаткування (газова камера, газопостачальна система, система очищення), електронною частиною (електронні плати вимірювання частоти, інтерфейс з ПК, генератори для збудження кварцевих резонаторів) і програмним забезпеченням, що було розробле-

но в Інституті фізики напівпровідників НАН України. Між послідовними інжекціями аналіту камера з сенсорним масивом продувалася чистим сухим повітрям до відновлення частоти сенсорів до її вихідного значення. Детальний опис та принцип дії хемосенсорної системи можна знайти в роботі [21]. Досліджувані шари похідних ЦД наносились на кварцеву поверхню методом "дипінга" із 0.5—1.0%-х розчинів. Товщина нанесеного шару вимірювалася методом еліпсометрії на кремнієвих зразках-супутниках. Середня товщина шару складала 100—140 нм (на кожній стороні кварцевого сенсору), що сприяло частотному зсуву в $5000 \pm 500 \text{ Гц}$. Після нанесення сенсор піддавали сушці в потоці сухого повітря для видалення залишків парів розчинників.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували такі реагенти: β -циклодекстрин, диметил-(2,3-диметил-2-бутил)хлорсилан (ДДБ-ХС), хлорангідриди 2-фуранкарбонової, бензойної, *n*-нітробензойної та 3,5-динітробензойної кислот, MeI, NaN, 4-диметиламінопіридин (ДМАП), триетиламін фірми Fluka застосовували без попередньої очистки. Піридин та диметилформамід сушили та переганяли згідно зі стандартними методиками. Синтез похідних β -циклодекстину здійснювали в дві стадії, заведеною нижче схемою.

Спочатку було проведено реакцію ЦД з ДДБ-ХС, в результаті якої одержано продукт з повністю заміщеними ОН-групами в шостому положенні — гепта(6-О-диметил-(2,3-диметил-2-бу-



тил)силіл)- β -циклодекстрин (I). Методику синтезу та сенсорні властивості цієї сполуки приведено в попередніх роботах [22, 23]. На другій стадії проводили модифікацію ОН-груп у другому та третьому положенні, що знаходяться на широкому вінці ЦД. ЦД II (гепта(2,3-ди-О-метил-6-О-ДДБсиліл)- β -циклодекстрин) отримано за реакцією з MeI в ДМФА при попередній обробці ЦД I NaH. ЦД III (гепта(2,3-ди-О-ацетил-6-О-ДДБсиліл)- β -циклодекстрин) одержували взаємодією ЦД I з оцтовим ангідридом у ДМФА в присутності ДМАП. Сполуки ЦД IV (гепта(2,3-ди-О-(2-фураноїл)-6-О-ДДБсиліл)- β -циклодекстрин, ЦД V (гепта(2,3-ди-О-бензоїл-6-О-ДДБсиліл)- β -циклодекстрин, ЦД VI (гепта(2,3-ди-О-(4-нітробензоїл)-6-О-ДДБсиліл)- β -циклодекстрин та ЦД VII (гепта(2,3-ди-О-(3,5-динітробензоїл)-6-О-ДДБсиліл)- β -циклодекстрин отримували при взаємодії ЦД I з NaH в ДМФА та подальшою реакцією з відповідним хлорангідридом.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ІЧ-спектри одержаних сполук приведено на рис. 1. Наявність диметил-(2,3-диметил-2-бутил)силільної групи підтверджується появою сильних смуг поглинання симетричних деформаційних коливань груп Si-CH₃ 1260 см⁻¹, асиметричних деформаційних коливань C-CH₃ 1470 см⁻¹. Сильне поглинання в ІЧ-спектрах усіх зразків в області 750–900 см⁻¹ пов'язано з валентними коливаннями груп Si-CH₃, C-(CH₃)₂ [24]. В ІЧ-спектрах ЦД III–VII з'являються характерні для цього класу сполук смуги, які відносяться до коливань естерного фрагменту — ν C=O та ν C-O, в області 1728–1757 та 1250–1300 см⁻¹ відповідно. Для сполук ЦД VI та VII смуги при 1530, 1350 та 1546, 1346 см⁻¹ відносяться до $\nu_{\text{асим}}$ та $\nu_{\text{сим}}$ коливань NO₂-групи. Також у спектрах ароматичних похідних присутні відповідні смуги ν C=C (1602–1627 см⁻¹) та δ C-H_{позапл} (705–725 см⁻¹).

Молекулярна маса за даними спектрів MALDI-ToF: ЦД I — 2131.195, II — 2327.33, III — 2523.45, IV — 23687.304, V — 3588.83 VI — 4218.79, VII — 4848.74.

Методом КМ було досліджено чутливість плівки функціоналізованих циклодекстринів по відношенню до молекул легких органічних сполук різних груп: метанолу, етанолу, ізопропанолу, ацетону, ацетонітрилу, амоніаку, гексану, толуолу, бензолу, бутилацетату, хлороформу. На рис. 2 приведені гістограми відгуків сенсорної си-

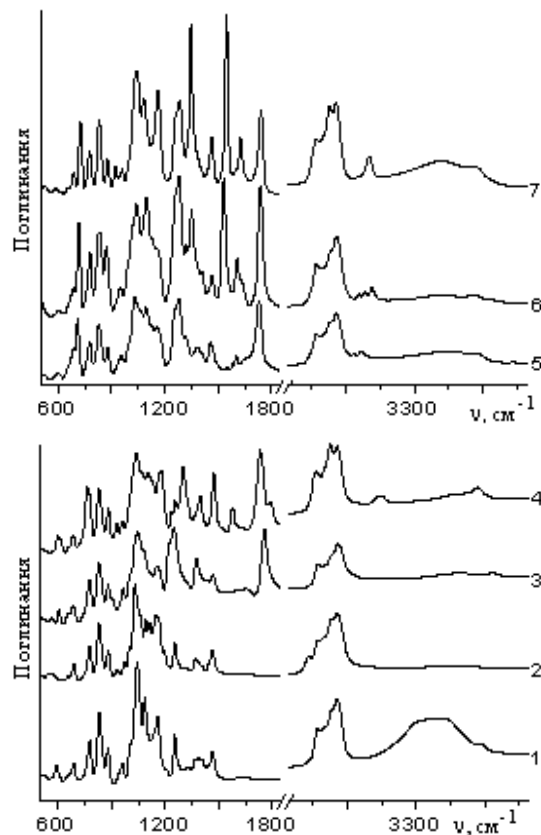


Рис. 1. ІЧ-спектри похідних циклодекстрину ЦД I–VII (1–7).

стеми на інжекцію 3000 ppm парів вищевказаних аналітів. Для більш зручного порівняння відгуків від різних аналітів їх було розташовано в порядку збільшення молекулярної маси, від 32 для метанолу до 119 для хлороформу. Оскільки в загальному випадку збільшення відгуку, згідно з рівнянням Зауербрея, пропорційне зростанню маси адсорбованих молекул аналіту. Як видно з рис. 2, хоча і спостерігали збільшення відгуків сенсора, при переході від легких аналітів до важких, проте воно не було пропорційним, що обумовлено кращим зв'язуванням молекул аналіту або наявністю більшої кількості адсорбційних центрів у певних чутливих шарів. Так, для ЦД II можна відмітити високі відгуки для толуолу, хлороформу, бутилацетату та бензолу. Збільшення відгуку на толуол порівняно з метанолом було в 13.2 рази, тоді як молекулярна маса аналіту збільшувалась лише в 2.9 рази, для хлороформу — в 9.5 та 3.7 рази відповідно.

Для ЦД III досить високий відгук, з огляду на невелику молекулярну масу, був для ацетоні-

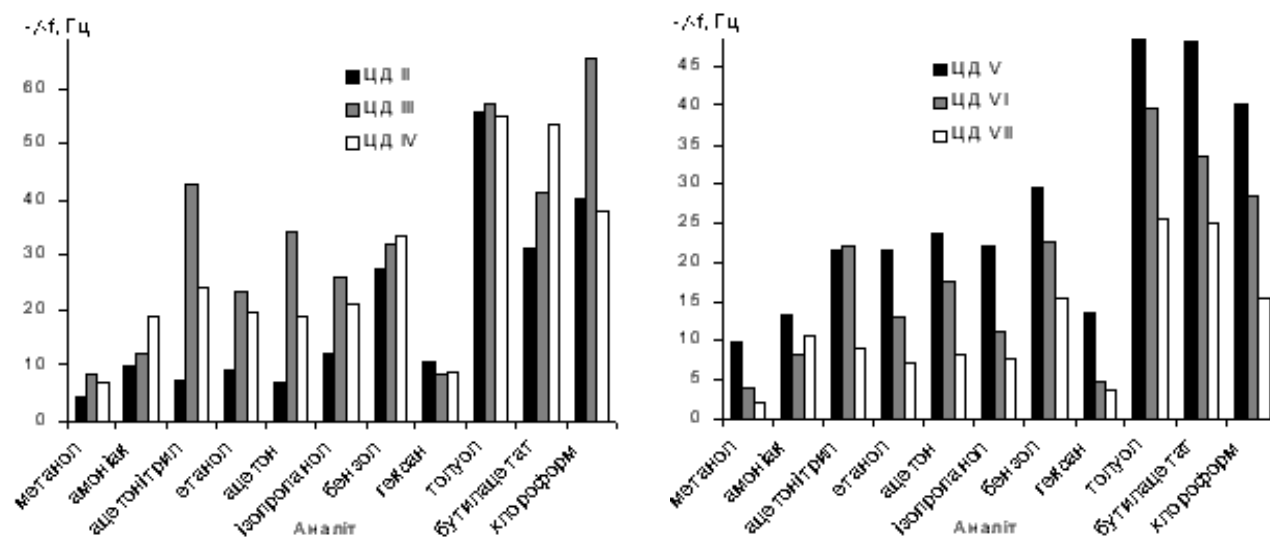


Рис. 2. Гістограми відгуків сенсорної системи на інжекцію парів різних аналітів з концентрацією 3000 ppm.

Чутливість (S , Гц/ppm) та мінімальні концентрації аналітів (DL , ppm), що реєструються сенсорами, покритими відповідними чутливими шарами (ЦД II—VII)

Аналіт	ЦД II		ЦД III		ЦД IV		ЦД V		ЦД VI		ЦД VII	
	$S \cdot 10^{-3}$	DL	$S \cdot 10^{-3}$	DL	$S \cdot 10^{-3}$	DL	$S \cdot 10^{-3}$	DL	$S \cdot 10^{-3}$	DL	$S \cdot 10^{-3}$	DL
Метанол	1	500	2.8	1500	2.2	2500	1.8	800	1.2	5000	0.6	>5000
Амоніак	1.3	800	2	700	3	200	2	600	2	2000	2	800
Ацетонітрил	1.2	1700	6.8	100	4.1	800	4.2	1000	4.8	800	2	1500
Етанол	1.8	700	3.5	400	3.5	700	3.5	500	2.6	800	1.4	1800
Ацетон	1	1500	4.9	200	3.8	500	3.6	300	3.7	600	1.8	1500
Ізопропанол	3	600	4.6	400	4.4	600	4.4	300	2.8	1000	1.6	1800
Бензол	6.1	200	5.8	100	5.9	100	5.7	80	4.7	400	2.9	600
Гексан	2.6	1000	2.5	1300	1.9	1200	2.6	500	1.4	5000	1.2	>5000
Толуол	13.9	50	13.2	30	12.3	30	11.6	50	9.4	80	5.9	300
Бутилацетат	6.9	200	9.4	150	11.6	70	11.1	100	7.2	300	5.9	500
Хлороформ	9.4	200	12.4	30	8.8	250	8.5	150	6.5	500	3.9	800

трилу, а також для більш важких аналітів — хлороформу та толуолу. Що стосується шару на основі ЦД IV, то варто відмітити його чутливість до ацетонітрилу, а також до амоніаку, по-перше, як самої малої молекули після метанолу, а по-друге, як найбільш ефективного шару серед досліджених сполук. Для шарів на основі ЦД V—VII відбувалось поступове зменшення відгуків, порівняно з попередніми сполуками, до всіх досліджених аналітів. Проте варто відмітити чутливість ЦД V до толуолу, бензолу та бутилацетату,

а також те, що для ЦД VI і VII може бути покращена селективність для толуолу та бутилацетату в присутності метанолу та гексану. Так, наприклад, співвідношення відгуків бутилацетат/метанол для ЦД VII становить 12.5, що є найбільшим серед досліджених сполук.

Дані по мінімальним концентраціям аналітів та чутливості, що реєструються сенсорами, приведені в таблиці. Найбільш чутливими виявились шари по відношенню до парів таких важких аналітів, як толуол та хлороформ. Низькі зна-

чення мінімальних концентрацій аналітів, DL (до 100 ppm) виявлено для толуолу майже для всіх досліджуваних шарів, для хлороформу та ацетонітрилу — для ЦД III, бутилацетату — IV, бензолу — III–V. Досить низьку чутливість виявлено до парів метанолу та гексану, особливо, як вже зазначалось вище, для шарів на основі ЦД VI та VII, які майже не чутливі до них ($DL > 5000$).

Кінетика відгуків сенсорів з чутливими шарами похідних ЦД на послідовну інжекцію парів хлороформу, толуолу, ізопропанолу з концентраціями 1000–6000 ppm приведена на рис. 3. Криві мали дві суттєво різні форми: зтягнута кінетика з виходом на полицку (ізопропанол — всі представлені ЦД; хлороформ, низькі концентрації (1000, 2000 ppm) — всі ЦД, окрім VII) та доволі стрімке наростання сигналу з максимумом та наступним спадом (толуол — всі представлені ЦД). Така форма кінетики зумовлена як особливостями роботи хемосенсорної системи (непроточний режим), так і адсорбційними властивостями конкретних пар аналіт–чутливий шар. Більш детально з цими аспектами можна ознайомитись у роботах [21, 25]. Повільне або навіть неповне відновлення системи (ЦД II–ізопропанол, II, V–толуол) при продувці чистим повітрям свідчить про більш сильні енергії зв'язку (теплоту адсорбції) цих пар. Для повного відновлення сенсорів потрібне підвищення температури ($E_{\text{зв'язку}} \sim kT$). Відзначимо, що такий вид кривих є характерним і для інших аналітів.

Серед можливих механізмів взаємодії аналітів з чутливими шарами на основі похідних ЦД можна виділити диполь-дипольні (сили Ван-дер-Ваальса) та гідрофобні взаємодії, які виникають, коли аналіт розташований у середині порожнини циклодекстрину, що приводить до зтягнутої кінетики відгуку сенсора (рис. 3,б). Збільшення відгуків для естерів ЦД (III–VII) порівняно з ЦД II (рис. 2) може свідчити про зростання вкладу диполь-дипольних взаємодій аналіту з молекулою ЦД за рахунок полярної групи $C=O$ та водневих зв'язків у випадку спиртів та амоніаку. Серед досліджених аналітів найбільші дипольні моменти мають ацетонітрил та ацетон.

Що стосується гідрофобної взаємодії, то всі досліджені шари проявляють високу чутливість до неполярних аналітів. Найменш чутливим до полярних сполук виявився шар з ЦД II, що вказує як на його найбільшу гідрофобність, так і на

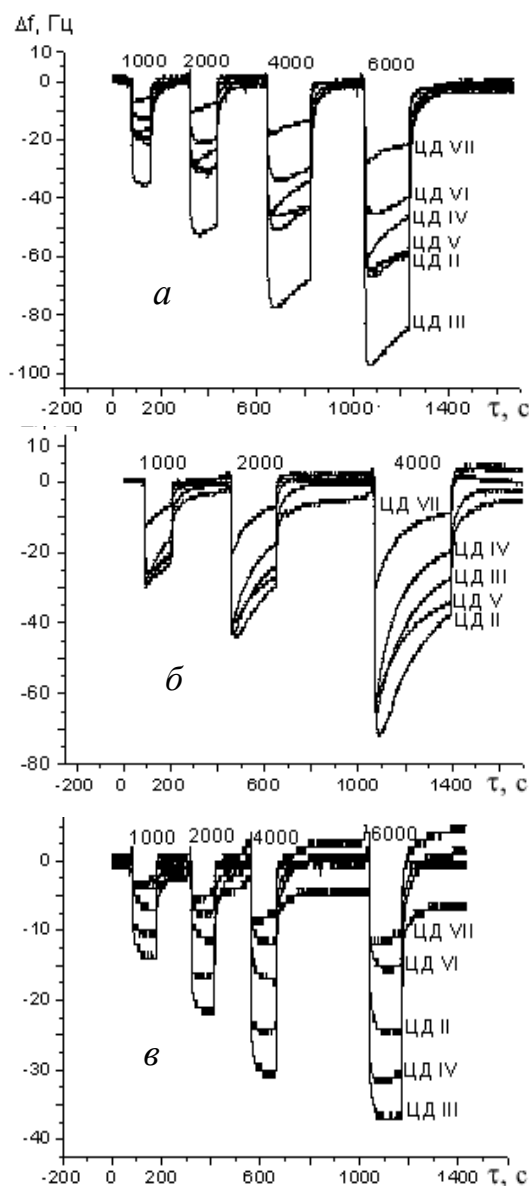


Рис. 3. Кінетика відгуків сенсора на інжекцію парів хлороформу (а), толуолу (б), ізопропанолу (в). Числами позначені концентрації аналітів в ppm.

меншу кількість сайтів для зв'язування полярних сполук, порівняно з естерами. Про вплив розміру замісників на здатність до зв'язування молекул органічних сполук можуть, наприклад, свідчити більші значення відгуків для ЦД III, в якому присутня найменша за розміром ацетильна група. Певною мірою про це може свідчити зниження відгуків для сполук ряду ЦД V–VII, в яких збільшується кількість NO_2 -груп (рис. 3,б).

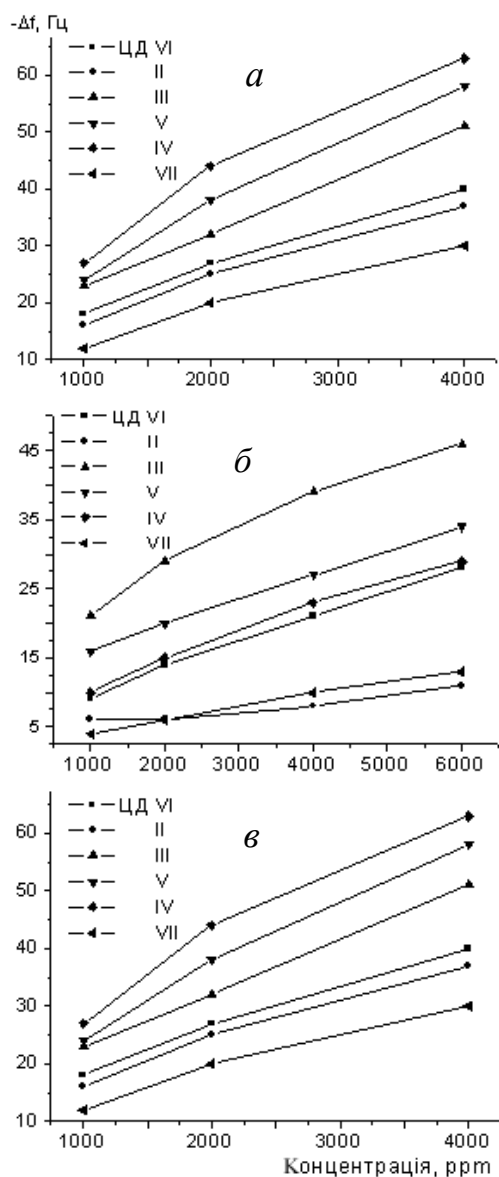


Рис. 4. Залежність частоти коливань сенсора від концентрації парів бензолу (а), ацетону (б), бутилацетату (в).

На рис. 4 приведено концентраційні залежності відгуків сенсорів для бензолу, ацетону та бутилацетату. В більшості випадків спостерігали лінійну залежність частоти сенсора від концентрації, що дає змогу використовувати їх для визначення концентрацій парів органічних сполук.

ВИСНОВКИ. Таким чином, при вивченні сенсорних властивостей встановлено, що синтезовані похідні циклодекстрину чутливі до присутності парів органічних молекул — хлороформу,

толуолу, бензолу, бутилацетату. Ці матеріали можуть знайти застосування як елементи сенсорних систем для детекції вищевказаних органічних сполук у присутності метанолу та гексану, а для метоксильованого ЦД (II) також і в присутності ацетонітрилу й ацетону. Для детекції ацетонітрилу найбільш чутливим виявився сенсор з шаром ацетильованого ЦД (III). Показано, що варіюванням замісників у другому та третьому положеннях ЦД можна змінювати чутливість сполук до аналітів та реєструвати їх на рівні 30–100 ppm.

РЕЗЮМЕ. Проведен синтез производных циклодекстрина (ЦД), полученных путем замещения первичных гидроксильных групп кремнийсодержащими фрагментами, а также вторичных гидроксильных различными функциональными группами — метильной, ацетильной, фураноильной, бензольной. Методом кварцевого микробаланса исследованы сенсорные характеристики полученных производных относительно паров ряда органических соединений, изучена кинетика связывания, рассчитана их чувствительность и предел обнаружения. Установлено, что слои производных ЦД проявили высокую чувствительность к парам хлороформа, толуола, бензола и бутилацетата. Предел обнаружения для этих аналитов составлял 30–100 ppm. Показано, что изменение размера и природы заместителей во втором и третьем положении ЦД существенно влияет на чувствительность слоев к парам исследованных аналитов.

Ключевые слова: производные β -циклодекстрина, кварцевый микробаланс, сенсор, детекция паров органических соединений.

SUMMARY. A synthesis of the cyclodextrin derivatives (CD) obtained by replacement of the primary hydroxyl groups by silicon containing fragment and secondary hydroxyls by various organic groups, such as methyl, acetyl, furanoyl, benzoyl were carried out. Sensory characteristics of the cyclodextrin derivatives were examined by eight-channel gas sensing system based on a Quartz Crystal Microbalance (QCM) technique. The kinetics of binding, sensitivity and detection limit (DL) have been studied. It was revealed that the greatest response observed for chloroform, toluene, benzene and butyl acetate vapors. The detection limit for these analytes was in the range of 30–100 ppm. It is shown that changing of the size and nature of substituents at the CD upper rim affects significantly on the layers' sensitivity towards analyte vapors.

Keywords: β -cyclodextrin derivatives, quartz crystal microbalance (QCM), sensor, volatile organic compounds.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ide J., Nakamoto T., Moriizumi T. // *Sensors and Actuators B*. -1993. -**13–14**. -P. 351—354.
2. Zieger Ch. // *Biosensors and Bioelectronics*. -1998. -P. 539—571.
3. Hatfield J.F., Neaves P., Hiks P.J. et al. // *Sensors and Actuators B*. -1994. -**18–19**. -P. 221—228.
4. Sasaki I., Tsuchiya H., Nishioka M. et al. // *Ibid.* -2002. -**86**. -P. 26—33.
5. Nanto H., Douguchi Y., Yokoi K. et al. // *Proc. ISOEN*. -1999. -№ 99. -P. 45—48.
6. Nanto H., Yokoi Y., Mukai T. et al. // *Material Science and Eng. C*. -2000. -**21**. -P. 43—48.
7. Price G.J., Clifton A.A., Burton V.J., Hunter T.C. // *Sensors and Actuators B*. -2002. -**84**. -P. 208—213.
8. Mielle P., Marquis F. // *Ibid.* -1999. -**58**. -P. 526—535.
9. Matz G., Hunte T., Dohren S. et al. // *Proc ISOEN*. -1999. -**99**. -P. 49—52.
10. Cera E.D. // *Chem. Rev.* -1998. -**98**. -P. 1563—1591.
11. Asanuma H., Akiyama T., Kajiya K. et al. // *Anal. Chim. Acta*. -2001. -**435**. -P. 25—33.
12. Szente L., Szeman J. // *Anal. Chem.* -2013. -**85**. -P. 8024—8030.
13. Liu Y., You C.-C., Wada T., Inoue Y. // *J. Org. Chem.* -1999. -**64**, № 10. -P. 3630—3634.
14. Ju J.-F., Syu M.-J., Teng H.-S. et al. // *Sensors and Actuators B*. -2008. -**132**. -P.319—326.
15. Palaniappan A.I., Li X., Tay F.E.H. et al. // *Sensors and Actuators B*. -2006. -**119**. -P. 220—226.
16. Asano A., Maeyoshi Y., Watanabe S. et al. // *Radiation Physics and Chemistry*. -2013. -**84**. -P. 196—199.
17. Palaniappan A., Lia X., Tay F.E.H. et al. // *Sensors and Actuators B*. -2006. -**119**. -P. 220—226.
18. Hall E.A.H. // *Open University Press*. -1990. -P. 339—341.
19. Sauerbrey G. // *Z. Physik*. -1959. -**155**. -P. 206—222.
20. King W.H. // *Anal.Chem.* -1964. -**36**. -P. 1735—1741.
21. Kalchenko V.I., Koshets I.A., Matsas E.P. et al. // *Materials Science*. -2002. -**20**, №3. -P. 73.
22. Рябов С.В., Казанцева З.И., Кошец И.А. и др. // *Вопросы химии и хим. технол.* -2006. -№ 4. -С. 73—77.
23. Рябов С.В., Шмиголь И.В., Кобылинский С.Н. и др. // *Полімер. журн.* -2007. -**29**, № 4. -С. 317—319.
24. Сильверстейн Р., Бесслер Г., Моррил Г. и др. // *Спектроскопическая идентификация органических соединений*. -М.: Мир, 1972.
25. Ширинов Ю.М., Кошец И.А., Копылов О.Н. // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. -2002. -№ 37. -С. 153—168.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ
Інститут фізики напівпровідників
НАН України, Київ

Надійшла 26.06.2015

УДК 678.742.046:541.14

В.П.Гордиенко, О.Н.Мустьяца, Г.Н.Ковалева

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО КАРБИДЫ Si, Ti И Mo *

Исследована молекулярная, надмолекулярная структура и физико-механические свойства композиционных материалов, полученных совместным диспергированием линейного полиэтилена и дисперсных карбидов кремния, титана и молибдена на эксцентриковой вибромельнице. Установлена корреляция между структурой, твёрдостью и теплостойкостью композиционных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, линейный полиэтилен, карбиды кремния, титана, молибдена, физико-химические свойства, совместное диспергирование.

ВВЕДЕНИЕ. Одним из наиболее перспективных аспектов механохимического воздействия на термопластичные материалы, содержащие добавки неорганической природы, следует считать модифицирование структуры и свойств полученных композиционных материалов. Такое модифицирование наиболее эффективно при вальцевании и вибропомоле термопластичных систем [1].

Ранее [2] было установлено, что при вибрационном измельчении ряда неорганических веществ в присутствии некоторых мономеров происходит их полимеризация. При этом осуществляется химическая прививка макромолекул на поверхности дисперсных частиц неорганических субстратов [2, 3]. Это взаимодействие возможно вследствие образования макрорадикалов при механической деструкции компонентов системы полимер—неорганическая добавка [4, 5]. В работе [6] показано, что при совместном диспергировании полиэтилена с сажей методом вибропомола возможна сополимеризация этих компонентов с образованием более эластичного продукта в сравнении с механической смесью полиэтилена и сажи. Нами было показано [7], что введение в расплав линейного полиэтилена наноразмерных карбидов кремния, титана и молибдена сопровождается изменением молекулярной и кристаллической структуры композиций, что нашло свое отражение в изменении термомеханических свойств и повышении твердости и теплостойкости термопластичных материалов.

В данной работе исследовано влияние совместного диспергирования линейного полиэтилена и дисперсных карбидов на структуру (на различных уровнях ее организации) и физико-механические свойства полученных термопластичных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. Объектом исследования служил порошкообразный полиэтилен (ПЭ) высокой плотности (средневязкостная молекулярная масса $9.5 \cdot 10^4$, степень кристалличности 54 %). В качестве добавок использовали дисперсные карбиды кремния, титана и молибдена (размер частиц 3—10 мк, удельная поверхность $< 20 \text{ м}^2/\text{г}$). Для сравнения был взят наноразмерный карбид кремния, наиболее эффективно влияющий на структуру и свойства линейного полиэтилена [7].

Совместное диспергирование ПЭ и всех указанных карбидов производили с помощью лабораторной эксцентриковой вибромельницы [8] при комнатной температуре по методике, аналогичной изложенной в работах [2, 6]. Добавки карбидов в ПЭ составляли 0.2—7.0 % об.

Из композиций, полученных совместным диспергированием и гомогенизацией расплава полимера с добавками карбидов в пластографе Бребендера (40 мин при 453 К), методом горячего прессования (давление 35 МПа при температуре 443 К в течение 20 мин) изготавливали образцы толщиной 1 ± 0.05 и 3 ± 0.1 мм. В аналогичном режиме обрабатывали полимер, не содержащий до-

* Работа выполнена согласно договору о творческом сотрудничестве между Национальным транспортным университетом МОН Украины (Киев) и Институтом природно-технических систем РАН (Сочи).

бавок карбидов. Содержание гель-фракции (сшитых макромолекул) и количество привитого полимера на частицах карбидов устанавливали, экстрагируя несвязанные макромолекулы ПЭ и свободные частицы карбидов кипящим толуолом до постоянного веса остатка, как в работе [7]. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры образцов ПЭ (степень кристалличности и высота складки кристаллитов) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3.

В качестве физико-механических свойств композиций ПЭ с карбидами определяли твердость по Бринеллю (ГОСТ 4870-91) и теплостойкость по Вика при нагрузке 1 кг на индентор площадью 1 мм² и скорости нагревания 2 К/мин [9]. Для расчета физико-механических характеристик композиций ПЭ использовали значения 7 параллельных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Влияние добавок дисперсных карбидов на молекулярную структуру ПЭ можно обнаружить, исходя из количества привитого полимера на частицах добавок и содержания гель-фракции в композициях, не подвергавшихся и подвергавшихся совместному диспергированию компонентов, так же, как были найдены эти параметры в работе [7] для систем ПЭ — наноразмерные карбиды. Для композиций ПЭ, содержащих исходные дисперсные карбиды (SiC-д, TiC-д, MoC-д), не подвергавшиеся совместному диспергированию с полимером, количество привитых макромолекул ПЭ и содержание гель-фракции весьма незначительно — 2–5 %. В то же время после совместного диспергирования ПЭ и исходных дисперсных карбидов Si, Ti и Mo наблюдается эффективная прививка макромолекул полимера к поверхности частиц карбидов и образование пространственной сетки, обуславливающей гель-фракцию в композиционных материалах (табл. 1).

После сжигания гель-фракции при температуре 873 К установлено, что количество привитого полимера растет с повышением концентрации наноразмерных карбидов, достигая 33–36 % в зависимости от их природы, при 7 %-м содержании добавок. Подобная тенденция соблюдается для содержания гель-фракции ПЭ в этих компози-

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации добавок (φ) карбидов Si, Ti, Mo на количество привитого полимера (P) и содержание гель-фракции (G) в композициях после совместного диспергирования компонентов

φ	P, %				G, %			
	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д	SiC-н	SiC-д	TiC-д	MoC-д
0.2	7	5	3	3	5	4	2	2
0.5	12	14	13	12	10	12	11	10
1.0	18	20	19	18	14	16	14	12
3.0	22	25	23	21	18	21	18	17
5.0	28	30	28	26	23	25	23	21
7.0	35	36	34	33	28	31	30	28

циях. Причем содержание гель-фракции ПЭ во всех случаях ниже, чем количество привитого полимера на частицах карбидов, а эффективность этих процессов имеет тенденцию к снижению в ряду SiC-д > TiC-д > MoC-д.

Максимальные значения привитого полимера и гель-фракции ($P=35$, $G=31$ %) наблюдаются для ПЭ, содержащего 7 % об. дисперсного SiC-д. Такие значения привитого полимера и содержания гель-фракции не достигаются даже при введении в ПЭ такого же количества наноразмерного карбида кремния [7]. Кроме того, совместное диспергирование ПЭ с наноразмерным карбидом кремния (SiC-н) также показывает более низкие значения P и G в интервале концентраций добавки 0.5–7.0 % об. в сравнении с этими параметрами композиций после совместного диспергирования систем: ПЭ—дисперсный SiC-д. Такие изменения в молекулярной структуре композиций ПЭ, содержащих карбиды, в процессе совместного диспергирования компонентов может быть обусловлено образованием более мелких, вплоть до наноразмерных, частиц карбидов, обладающих свежесформированной поверхностью. По-видимому, при совместном вибропомоле ПЭ с карбидами выше температуры стеклования и ниже температуры плавления полимера происходит химическая прививка макромолекул на свежей поверхности частиц карбидов. Этот эффект может усиливаться в процессе дальнейшего термомеханического воздействия в расплаве ПЭ с образованием пространственной сетки полимера, включающей химически привитые частицы карбидов [7].

Было сделано предположение [10], что кристаллизация линейного ПЭ может начаться с макромолекул, химически связанных с поверхностью твердых дисперсных частиц, в частности диоксида титана. Это было доказано при кристаллизации линейного ПЭ с наноразмерными частицами карбидов и диоксида кремния [7, 11, 12]. Влияние совместного диспергирования полимера и карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭ показано в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Влияние концентрации добавок (φ) карбидов на параметры кристаллической структуры ПЭ (числитель — без, знаменатель — после совместного диспергирования компонентов)

Добавка	φ, %						
	0	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0	7.0
Степень кристалличности, %							
SiC-н	<u>54</u>	<u>58</u>	<u>65</u>	<u>64</u>	<u>63</u>	<u>62</u>	<u>61</u>
	54	58	66	66	65	63	62
SiC-д	<u>54</u>	<u>56</u>	<u>56</u>	<u>56</u>	<u>56</u>	<u>54</u>	<u>52</u>
	54	60	60	66	68	64	64
TiC-д	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>55</u>	<u>56</u>	<u>54</u>	<u>53</u>	<u>52</u>
	54	58	65	67	65	63	63
MoC-д	<u>54</u>	<u>54</u>	<u>54</u>	<u>54</u>	<u>53</u>	<u>52</u>	<u>52</u>
	54	56	63	65	63	61	60
Высота складки кристаллитов, нм							
SiC-н	<u>20.0</u>	<u>23.5</u>	<u>24.0</u>	<u>23.0</u>	<u>23.0</u>	<u>22.5</u>	<u>22.0</u>
	20.0	23.0	24.0	24.0	24.0	23.0	23.0
SiC-д	<u>20.0</u>	<u>20.0</u>	<u>20.5</u>	<u>21.0</u>	<u>20.5</u>	<u>20.5</u>	<u>20.0</u>
	20.0	21.0	22.0	24.5	23.0	23.0	22.0
TiC-д	<u>20.0</u>	<u>20.0</u>	<u>20.0</u>	<u>20.5</u>	<u>20.0</u>	<u>20.0</u>	<u>19.5</u>
	20.0	21.0	22.0	23.0	22.5	22.0	21.5
MoC-д	<u>20.0</u>	<u>20.0</u>	<u>20.0</u>	<u>20.5</u>	<u>20.0</u>	<u>19.5</u>	<u>19.0</u>
	20.0	21.0	22.0	22.5	22.0	21.5	21.0

Видно, что совместное диспергирование ПЭ, содержащего SiC-н, мало влияет на параметры кристаллической структуры полимера. В обоих случаях для систем ПЭ—SiC-н на значения степени кристалличности и высоты складки кристаллитов полимера повышаются в области концентраций добавки карбида 0.5—1.0 % об. наиболее эффективно, а при увеличении содержания SiC-н до 7 % об. указанные параметры несколько снижаются, не доходя до значений исходного полимера. Практически SiC-н в диспергированном и

недиспергированном с ПЭ виде играет роль структурно-активного наполнителя [13]. Исходные дисперсные карбиды Si, Ti и Mo такими наполнителями не являются (табл. 2).

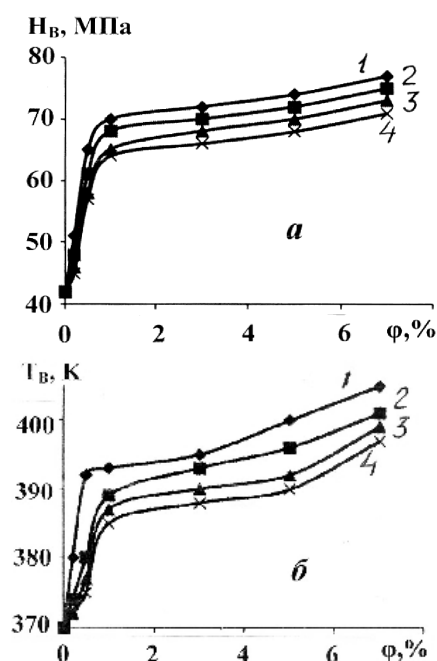
В то же время при кристаллизации полимера в присутствии добавок карбидов кремния, титана и молибдена, диспергированных с ПЭ, происходит одновременное повышение степени кристалличности полимера и высоты складки его кристаллитов. Наиболее эффективное увеличение параметров кристаллической структуры ПЭ наблюдается при содержании 1.0 % об. добавок карбидов в полимере. Повышение содержания карбидов снижает эффективность воздействия этих частиц на кристаллическую структуру ПЭ. По эффективности воздействия на кристаллическую структуру полиэтилена диспергированные с полимером карбиды распределяются в такой последовательности: SiC-д > TiC-д > MoC-д, что коррелирует со степенью прививки макромолекул ПЭ на поверхности частиц добавок и содержанием гель-фракции полимера (ср. табл. 1 и 2). Так, максимальное увеличение степени кристалличности (на 14 %) и высоты складки кристаллитов (на 4.5 нм) имеет место в образцах ПЭ, содержащих 1.0 % об. диспергированного SiC-д. По-видимому, действие частиц карбидов в качестве инициаторов кристаллизации ПЭ реализуется только в случае химической прививки макромолекул на поверхности частиц добавок. Инициаторы кристаллизации способствуют образованию более термодинамически равновесной и совершенной кристаллической структуры полимера. Следует также учесть, что диспергированные частицы карбидов могут быть соизмеримы с высотой складки кристаллитов ПЭ. Это в значительной мере должно влиять на кинетику и термодинамику кристаллизации полимера и его надмолекулярную структуру. Повышение в полимере содержания гель-фракции (сшитых макромолекул), локализуемых в аморфных областях ПЭ, должно затруднять кристаллизацию термопластичного материала, что и наблюдается при увеличении концентрации карбидов в полимере (табл. 1, 2). Сопоставляя данные табл. 2 и результаты табл. 3 из работы [7], можно видеть, что диспергированные с ПЭ карбиды Si, Ti и Mo не уступают по эффективности модифицирования кристаллической структуре полимера в сравнении с наноразмерными частицами тех же карбидов.

Изменение молекулярной и кристаллической структуры ПЭ, которые произошли при совместном диспергировании полимера с карбидами, нашли свое отражение в изменении твердости и теплостойкости термопластичных материалов (рисунок). Твердость термопластичных материалов при содержании карбидов до 1.0 % об. резко возрастает, в особенности для SiC — на 26–28 МПа, что обусловлено более высокими параметрами кристаллической структуры ПЭ (табл. 2). Дальнейшее увеличение содержания карбидов в полимере до 7 % об. повышает значение твердости термопластичных материалов менее значительно — на 7–8 МПа, несмотря на некоторое понижение параметров кристаллической структуры ПЭ (табл. 2).

Такой эффект, вероятнее всего, связан с тем, что при повышении содержания карбидов в полимере на увеличении твердости композиционных материалов сказывается наличие сшитых макромолекул, химически привитых на поверхности высокодисперсных частиц, которые концентрируются, в основном, в аморфных участках кристаллизующегося термопласта. Этот вклад в повышение твердости термопластичных материалов оказывается более значимым, чем некоторое снижение параметров кристаллической структуры ПЭ, так как связан с армирующим влиянием аморфных областей кристаллизующихся полимеров [13].

Изменение теплостойкости термопластичных материалов в зависимости от содержания карбидов имеет характер, похожий на изменение твердости этих материалов (рисунок). Наиболее эффективно на повышение температуры размягчения ПЭ влияет карбид кремния: введение 1.0 % об. SiC повышает теплостойкость на 19–23 К, а в диапазоне 1.0–7.0 % об. — только на 12 К. Повышение теплостойкости линейного полиэтилена при введении исследованных высокодисперсных карбидов, в основном, коррелирует с изменением молекулярной и кристаллической структуры полимера.

ВЫВОДЫ. Из приведенных выше данных следует, что совместное диспергирование ПЭ и карбидов кремния, титана и молибдена позволяет изменить молекулярную и кристаллическую структуру типичного термопластичного полимера в направлении, необходимом для повышения физико-механических характеристик компози-



Зависимость твердости по Бринеллю H_B (а) и теплостойкости по Вика T_B (б) материалов от содержания (ϕ) карбидов: SiC-н (1), SiC-д (2), TiC-д (3), MoC-д (4).

ционных материалов. Максимальное повышение твердости на 33 МПа и теплостойкости на 31 К наблюдается при введении в полимер 7 % об. SiC-д. Первичным фактором, определяющим увеличение твердости и теплостойкости термопластичных композитов, служит образование химических связей между компонентами системы: макромолекулы полимера—высокодисперсные карбиды. Такие связи возникли под влиянием механохимического воздействия при вибропомоле добавок карбидов с ПЭ и введении их в расплав полимера. В связи с этим кристаллизация химически привитых макромолекул инициируется при более высокой температуре, чем в исходном ПЭ, и завершается образованием более совершенной кристаллической структуры полимера. При этом образуются также межмолекулярные сшивки и пространственная сетка в полиэтилене. Эти превращения в структуре кристаллизующегося термопласта сопровождаются повышением твердости и теплостойкости композиционных материалов. Детальный сравнительный анализ данной работы и опубликованной ранее [7] говорит о том, что получение композиционных материалов на основе термопластов методом со-

вместного диспергирования компонентов более предпочтительно, чем путем непосредственного введения в расплав полимеров наноразмерных добавок неорганической природы.

Результаты нашей работы следует использовать при получении полимерных композитов на основе кристаллизующихся термопластов для повышения их физико-механических характеристик. Можно предположить, что наиболее эффективным изменением структуры термопластичных материалов при совместном диспергировании компонентов будет образование “монолитных композитов”, базирующихся на образовании своеобразных “минерально-органических сополимеров” [1]. Такие материалы должны иметь уникальные свойства.

РЕЗЮМЕ. Досліджено молекулярну, надмолекулярну структуру і фізико-механічні властивості композиційних матеріалів, отриманих сумісним диспергуванням лінійного поліетилену та дисперсних карбідів кремнію, титану і молібдену на ексцентриковому вібраторі. Встановлено кореляцію між структурою, твердістю і теплостійкістю композиційних матеріалів.

Ключові слова: композиційні матеріали, лінійний поліетилен, карбіди кремнію, титану, молібдену.

SUMMARY. The molecular, supramolecular structure and physico-mechanical properties of composite materials obtained by dispersing the combined linear polyethylene and particulate silicon carbide, titanium and mo-

lybdenum vibrating mill. The correlation between the structure, hardness and heat resistance of composite materials has been established.

Keywords: composite materials, linear polyethylene, silicon, titanium and molybdenum carbides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1978.
2. Платэ Н.А., Прокопенко В.В., Каргин В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1959. -№ 11. -С. 1713—1720.
3. Каргин В.А., Платэ Н.А. // Там же. -1959. -№ 2. -С. 330—331.
4. Бутягин П.Ю., Берлин А.А., Калмансон А.Э., Блюменфельд Л.А. // Там же. -1959. -№ 6. -С. 865—868.
5. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. -М.: Химия, 1980.
6. Каргин В.А., Платэ Н.А., Журавлева В.Г., Шибеев В.П. // Высокомолекуляр. соединения. -1961. -№ 4. -С. 650—654.
7. Гордиенко В.П., Касперский А.В., Ковалёва Г.Н. // Пласт. массы. -2014. -№ 9—10. -С. 7—10.
8. Аронов М.Н. // Приборы и техника эксперимента. -1959. -№ 1. -С. 153—154.
9. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. -М.: Химия, 1978.
10. Акутин М.С., Озеров Г.М., Каргин В.А. // Пласт. массы. -1966. -№ 12. -С. 32—33.
11. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -2013. -№ 6. -С. 5—10.
12. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. // Там же. -2014. -№ 5—6. -С. 9—13.
13. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. -Киев: Наук. думка, 1980.

Институт природно-технических систем РАН, Сочи
Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев

Поступила 02.06.2015