

Викладено дані про особливості будови та застосування нових неорганічних, органічних та полімерних матеріалів та закономірності сорбційних взаємодій в аналітичній хімії.

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів.

Data on the peculiarities of structure and application of new inorganic, organic and polymer materials, nature of sorption interactions and new aspects of surfactants application in analytical chemistry are presented in the bulletin.

For lecturers, scientists, aspirants and students.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	М.С. Слободяник, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ	С.А. Куліченко, канд. хім. наук, доц. (відп. секр.); В.В. Сухан, д-р хім. наук, проф.; В.К. Яцимирський, д-р хім. наук, проф.; М.Ю. Корнілов, д-р хім. наук, проф.; В.Г. Сиромятніков, д-р хім. наук, проф.; В.П. Хиля, д-р хім. наук, проф.; В.М. Зайцев, д-р хім. наук, проф.; І.В. Комаров, д-р хім. наук, проф.
Адреса редколегії	01030, Київ, вул. Володимирська, 60, хімічний факультет ☎ (38044) 239 33 98
Затверджено	Вченою радою хімічного факультету 14.02.07 (протокол № 7)
Атестовано	Вищою атестаційною комісією України. Постанова Президії ВАК України № 1-05/7 від 9.06.99
Зареєстровано	Міністерством інформації України. Свідоцтво про державну реєстрацію КІ № 251 від 31.10.97
Засновник та видавець	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет". Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02
Адреса видавця	01601, Київ-601, 6-р Т.Шевченка, 14, кімн. 43; ☎ (38044) 239 31 72, 239 32 22; факс 239 31 28

ВИПУСК 45

Олексенко Л., Вербецька Т. Каталітична активність Mn-вмісних нанесених систем у реакції окиснення монооксиду вуглецю.....	4
О. Іщенко, Прилуцький Е., Яцимирський А., Гайдай С., Шкода Т. SiC як носій для оксидних Cu-Co-Fe каталізаторів реакції окиснення CO	6
Матушко І., Максимович Н., Яцимирський А., Силенко П., Нікітіна Н., Каскевич О., Деркаченко Н. Дослідження стабільності довготривалої роботи адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню	8
Ананьєва В., Трохименко О., Хворов М., Голуб О. Визначення різних форм йоду у високомінералізованих геотермальних водах Кримського півострова	10
Лелюшок С., Куліченко С., Дорошук В. Закономірності розподілу аліфатичних амінів у міцелярно-екстракційних системах при температурі помутніння.....	12
Гонта Н., Дорошук В., Куліченко С., Федорчук О. Склад і ліофільні властивості фенол-індукованих міцелярних фаз неіонної пар Triton X-100	16
Зайцев В., Трохименко О., Самусева В. Іонообмінні характеристики етилсульфокремнезему	18
Березина Н., Сиром'ятников В., Гребенюк-Морозова К., Лисова І. Кополімери N-вінілкарбазолу з антраценвмісними метакрилатами та фотонапівпровідникові шари на їхній основі.....	20
Савчук О., Вретік Л., Загній В., Сиром'ятников В. Радикальна полімеризація метакрилоїламінонафтилметакрилатів	22
Зайцева Г., Коноплицька О., Зайцев В. Сорбційно-твердофазно-фотометричне визначення ртуті на пропілтіоетиламінокремнеземі	24
Лисенко О., Зайцев В., Мірза Н. Сорбційно-десорбційно-фотометричне визначення мікрокількостей феруму в сульфосаліциловій кислоті з використанням 3-(метиламоній)-пропілкремнезему	27
Костенко Є. Комплексоутворення Zr (IV) з твердофазним ксиленоловим оранжевим і його аналітичне застосування.....	29
Радченко Є., Кудренко В., Давиденко М. Педь Л., Голуб, О. Металовмісні супрамолекулярні композити фулерену C ₆₀	31
Лещенко В., Циганович О., Трохимчук А. Взаємодія оловохлоридних комплексів паладію з силікагелями, що містять сірковмісні функціональні групи.....	33
Рожанчук Т., Мазуренко Є., Наджафова О. Модифікування вуглесталового електрода плівкою на основі оксиду силіцію та гемоглобіну методом електроосадження	35
Неділько С., Ничипорук О. Синтез і властивості систем складу Eu _{1-x} Pt _x Ba ₂ Cu ₄ O _y (0≤x≤0,5) та Eu _{1-x} Tb _x Ba ₂ Cu ₄ O _y (0≤x≤0,5)	38
Бойченко І., Трохимчук А. Сорбція оловохлоридних комплексів платини, родію та іридію на силікагелі з прищепленими N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами.....	39
Левицька К., Войтенко Т., Неділько С. Синтез та властивості системи Y _x YBa _{2-x} Cu ₄ O _{8+Δ} , (0.05≤x≤0.2)	42
Федорчук О., Дорошук В., Куліченко С. Вплив модифікуючих добавок на фазоутворення в розчинах неіонної ПАР ОП-7 при температурі помутніння.....	44
Дорошук В., Горбачевський А., Куліченко С., Кущевська Н. Міцелярна екстракція талію фазами неіонних поверхнево-активних речовин при температурі помутніння	46
Карманов В., Тараборкін Л., Слободяник М. Оцінка невизначеності для рентгенофлуоресцентного аналізу речовини.....	48
Костюк Т., Куліченко С. Низькотемпературна міцелярна екстракція для концентрування біомолекул.....	50
Слободяник М., Лабунська І., Брігден К. Визначення речовин, що потрапляють до навколишнього середовища в місцях переробки відходів електроніки. Частина 1. Метали.....	53
Амірханов О., Смалій Р., Шишкіна С., Овчинников В., Слива Т., Фрицький І. Синтез і структура комплексу нітрату уранілу з біс(N,N'-диетиламід) (N''-α-метилпірол-карбоксамід)-триамідофосфатом.....	57

CONTENTS

ISSUE 45

Oleksenko L., Verbezakaya T. Catalytic activity of Mn-containing loaded systems in reaction of carbon monooxide oxidation	4
Ischenko E., Prilutskiy E., Yatsimirsky A., Gaidai S., Shkoda T. SiC as carrier for oxide Co-Cu-Fe catalysts in CO oxidation	6
Matushko I., Maksymovych N., Yatsimirsky A., Sylenko P., Nikitina N., Kaskevych O., Derkachenko N. Study of stability of long-term operation of H ₂ adsorption semiconductor sensors	8
Anan'eva V., Trokhymenko O., Khvorov M., Golub O. Determination of various form of iodine in high mineralised geothermal waters of Crimean peninsula	10
Lelyushok S., Kulichenko S., Doroschuk V. The distribution of aliphatic amines in the cloud point extraction systems	12
Honta N., Doroschuk V., Kulichenko S., Fedorchuk O. The composition and the lyophilic properties of the phenol-induced surfactant-rich phases of the non-ionic surfactant Triton X-100	16
Zaitsev V., Trokhymenko O., Samuseva V. Ion-exchange properties of silikagel with immobilised ethylsulphonic acid	18
Berezina N., Siromyatnikov V., Grebenyuk-Morozova K., Lysova I. Anthracenecontaining methacrylates and N-vinylcarbazole copolymers and photoconductive layers based on	20
Savchuk O., Vretik L., Zagniy V., Syromyatnikov V. The radical polymerization of dimethacryloylaminonaphthyl methacrylates	22
Zaitseva G., Konopliiska O., Zaitsev V. Solidphase-photometry determination of mercury by propylthioethyleamine silica	24
Lysenko O., Zaitsev V., Mirza N. Sorption-desorption-photometric determination of iron in sulphosalicylic acid with use 3-(methylammonium)-propylsilica	27
Kostenko Ye. Complexation of Zr (IV) with solid-phase xylenol orange and their analytical application	29
Radchenko E., Kudrenko V., Davidenko M., Ped L., Golub A. Metal containing supramolecular composites with fullerene C ₆₀	31
Leschenko O., Tsyganovich O., Trokhymchuk A. Interaction of tin-chloride complexes of palladium with silica gels, which contain sulfur-containing functional groups	33
Rozhanchuk T., Mazurenko Ye., Nadzhafova O. Modification of pyrolytic graphite electrode with film based on silica and haemoglobin using method of electrodeposition	35
Nedilko S., Nichiporuk O. Synthesis and properties of the systems Eu _{1-x} Pr _x Ba ₂ Cu ₄ O _y (0≤x≤0,5) and Eu _{1-x} Tb _x Ba ₂ Cu ₄ O _y (0≤x≤0,5)	38
Boichenko I., Trokhymchuk A. Sorption of tin-chloride complexes of platinum, rhodium and iridium on the silica gel with grafted n-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-n'-propylurea groups	39
Levytska K., Voitenko T., Nedilko S. Synthesis and properties the system of Y _x YBa _{2-x} Cu ₄ O _{8±δ} , (0.05≤x≤0.2)	42
Fedorchuk O., Doroschuk V., Kulichenko S. The influence of modified addition on phase separation in the non-ionic surfactant solution OP-7 at the cloud point temperature	43
Doroschuk V., Horbachevskyy A., Kulichenko S., Kushevskaya N. Cloud point extraction of thallium by phases of nonionic surfactant	45
Karmanov V., Taraborkin L., Slobodyanyk M. The estimation of uncertainty for X-ray fluorescence analysis of compounds	47
Kostuk T., Kulichenko S. Low-temperature micellar extraction for the concentration of biomolecules	50
Slobodyanyk M., Labunska I., Brigden K. Determination of compounds from electronic wastes conversion in environment	52
Amirkhanov O., Smaliy R., Shishkina S., Ovchynnikov V., Sliva T., Fritsky I Synthesis and structure of Uranyl nitrate with bis(N,N'-diethylamide) (N''-α-methylpirol-carboxamide)-threamidephosphate	57

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ Мн-ВМІСНИХ НАНЕСЕНИХ СИСТЕМ У РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

Досліджено каталітичну активність у реакції окиснення монооксиду вуглецю Мн-вмісних нанесених систем на носіях різної хімічної природи. Установлено, що різниця в активності нанесених каталізаторів Мн-носіїв з високим вмістом металу (10 мас.% Мн), що сформовані при 500 °С, може зумовлюватися температурними інтервалами розкладу прекурсору в ході каталітичної реакції та різним характером розкладання $Mn(NO_3)_2$ за певної температури. Виявлено, що найвищу активність серед каталізаторів 10 % Мн-носіїв, що сформовані при 500 °С, має система 10 % Мн-ZSM-5.

Catalytic activity in CO oxidation of Mn-containing systems, loaded at the carriers of various chemical nature was investigated. It was established, that the difference in activity of catalysts with high metal content (10 wt.% Mn, formed at 500 °C) can results by temperature interval of precursor's decomposition during catalytic reaction and various character of $Mn(NO_3)_2$ decomposition at the definite temperature. It was found that 10 % Mn-ZSM-5 system has the higher activity among catalysts 10 % Mn-carriers, formed at 500 °C.

Вступ. Створення ефективних каталітичних систем для окиснення монооксиду вуглецю на носіях різної хімічної природи й дослідження їхніх фізико-хімічних і каталітичних властивостей є актуальною задачею як для вирішення екологічних проблем очищення атмосфери від газових викидів промисловості та автотранспорту, так і для вивчення природи активних центрів нанесених каталізаторів окиснення СО. Носії гетерогенних каталізаторів повинні мати розвинену поверхню, високу термічну, механічну і хімічну стійкість [3; 4]. Велику роль відіграє хімічна будова носія, пориста структура та наявність на поверхні функціональних груп, що можуть впливати на адсорбцію реагентів і продуктів. Найбільш уживаним і вивченим носієм для металів платинової групи є оксид алюмінію. Перспективними носіями для одержання нанесених каталітичних систем є також цеоліти. Їхня кристалічна структура з однорідним діаметром пор і розгалуженою каналіною структурою, в якій напрямок та розміри пор строго визначені [1; 10] дозволяє досягнути певного розподілення і дисперсності активного компонента, а також стабілізації певних валентних станів металу в матриці і в поверхневому шарі цеоліту [6; 11; 13; 16]. Тому цікавим є дослідження в реакції окиснення СО металовмісних каталізаторів на основі цеолітів і порівняння їх з активністю металовмісних систем на основі Al_2O_3 та SiO_2 , оскільки кремнійокисневі та алюмоокисневі тетраедри є основними структурними елементами цеолітів.

Найбільш вивченими системами в реакції окиснення СО є каталізатори на основі Pt і Pd [8; 9; 15]. Останнім часом велика увага приділяється дослідженню каталітичних властивостей систем на основі 3d-металів, нанесених на різноманітні носії [12]. При цьому перспективною є розробка високоефективних нанесених каталізаторів реакції окиснення СО, що базується на оптимальному використанні каталітично активного металу або його сполук при нанесенні на поверхню носія. Практично не вивченим на сьогоднішній день залишається вплив модифікації цеолітних систем перехідними d-металами на активність цеолітних контактів у каталітичних процесах окиснення та природу їхніх активних центрів. Каталітична активність нанесених систем, що містять d-метали, у гетерогенно-каталітичних реакціях може визначатися природою носія, кількістю нанесеного активного компонента, умовами формування каталізаторів і ступенем взаємодії активних центрів з поверхнею носія [2; 7].

Оскільки одними з найактивніших у реакції окиснення СО серед масивних оксидних каталізаторів є оксиди марганцю, цікаво було дослідити активність Мн-каталізаторів і встановити особливості формування їх на оксидних носіях – Al_2O_3 і SiO_2 та на основі висококремнеземних цеолітів, які відрізняються за силікатним модулем і каналіною структурою – ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=42$) і ERI ($SiO_2/Al_2O_3=6$).

Об'єкти й методи дослідження. Для одержання нанесених Мн-вмісних каталізаторів як носії використовували SiO_2 (силохром С-120), $\alpha-Al_2O_3$ і цеоліти ZSM-5, ERI (фракція 0,5–1 мм). Нанесені каталізатори з вмістом 10 мас.% мангану на Al_2O_3 , SiO_2 , ZSM-5 та ERI готували методом просочування попередньо гранульованих носіїв розчином $Mn(NO_3)_2$.

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю вивчали у проточному реакторі з хроматографічним контролем складу реакційної суміші. Аналіз газів проводили з використанням детектора з теплопровідності. Розділення газів (O_2 , СО, CO_2) здійснювали на колонці, заповненій активованим вугіллем СКТ з нанесеним $NiSO_4$ (як газ-носій використовували гелій). Активність досліджували при атмосферному тиску в інтервалі температур 20–300 °С у реакційній газовій суміші з надлишком кисню (1 % $CO+20$ % O_2+79 % He). Швидкість газового потоку – 0,1 л/хв, наважка зразка – 0,25 г, насипний об'єм каталізатора – 1 см³. Мірою каталітичної активності була температура практично повного перетворення монооксиду вуглецю (T_{100}). Каталітичну активність одержаних каталізаторів вивчали після формування їх в інтервалі температур 20–350 °С та 20–500 °С з лінійною швидкістю нагріву 2,5 °С/хв.

Дериватографічне дослідження металовмісних каталізаторів проводили на дериватографі Паулік Ф., Паулік Д. і Ердей А. Температуру печі підвищували з лінійною швидкістю нагріву 2,5 °С/хв в інтервалі температур 25–700 °С. Термограми реєструвалися при ТГ = 200, 500; ДТА=100; ДТГ = 500. Для кривої втрати маси шкала вибиралася в межах 100–200 мг. Наважка зразків становила 0,5 г.

Результати та їх обговорення. Для встановлення оптимальної кількості металу в мангановмісних каталізаторах, що необхідна для приготування нанесених систем, були одержані каталізатори на основі оксиду алюмінію ($\alpha-Al_2O_3$), що містять 5, 10, 15 та 20 мас.% Мн. Дослідження каталітичної активності систем Мн– Al_2O_3 після попередньої термообробки в інтервалі температур 20–350 °С і в реакційній газовій суміші показало, що найвищу активність у I-му і II-му циклах каталітичної реакції має каталізатор, що містить 10 мас.% Мн. Температура практично повного перетворення СО для нього становить 196 і 212 °С відповідно в I-му і II-му циклі каталізу. Збільшення величини ΔT_{100} для зразків, що містять 5, 15 та 20 мас.% Мн порівняно з температурами повного перетворення для 10 % Мн– Al_2O_3 становлять відповідно 99, 84 і 74 °С в I-му та 85, 63 і 56 °С в II-му циклі каталізу. Найвища активність каталізатора 10 % Мн– Al_2O_3 може бути зумовленою як найбільш однорідним розподіленням частинок оксидної фази, так і оптимальною кількістю активних центрів у поверхневому шарі каталізатора.

Для вивчення впливу природи носія на активність мангановмісних каталізаторів було одержано системи

Мп-носії з оптимальною кількістю металу – 10 % Мп та проведено формування зразків у інтервалі температур 20–500 °С за умови лінійного підйому температури зі швидкістю 2,5 °С/хв.

Дослідження каталітичної активності Мп-вмісних систем показало, що найвищу активність серед нанесених каталізаторів має зразок 10 % Мп-ZSM-5 (табл. 1). Тем-

пература повного перетворення для 10 % Мп – ZSM-5 нижча на 33, 40 і 53 °С порівняно із значеннями T_{100} в І циклі каталізу для систем 10 % Мп-ERI, 10 % Мп – Al_2O_3 і 10 % Мп – SiO_2 відповідно. Установлено, що активність мангановмісних систем у реакції окиснення СО зменшується в ряду: 10 % Мп – ZSM-5 > 10 % Мп – ERI > 10 % Мп – Al_2O_3 > 10 % Мп – SiO_2

Таблиця 1. Каталітична активність і дані термічного аналізу 10 % Мп-вмісних систем

Система Мп-носій	T ₁₀₀ , °C		Ширина гістерезису ΔT, °C		T _{max} за ДТА, °C	Δm _{заг} , мг (T=300–500 °C)
	каталіз					
	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл		
10 %Mn-ZSM-5	250	265	5	10	130 620	19
10 %Mn-ERI	283	277	10	16	130; 180 300 560	17
10 %Mn-Al ₂ O ₃	290	291	–	–	110, 160 550	5,5
10 %Mn-SiO ₂	303	297	–	–	115; 180 250 510; 560	3,3

Слід відзначити наявність гістерезису "проти годинникової стрілки" на температурних залежностях ступеня перетворення монооксиду вуглецю для цеолітних каталізаторів 10 % Мп-ZSM-5 і 10 % Мп-ERI, що мають найбільш високу активність серед досліджених нанесених каталізаторів (рис.1).

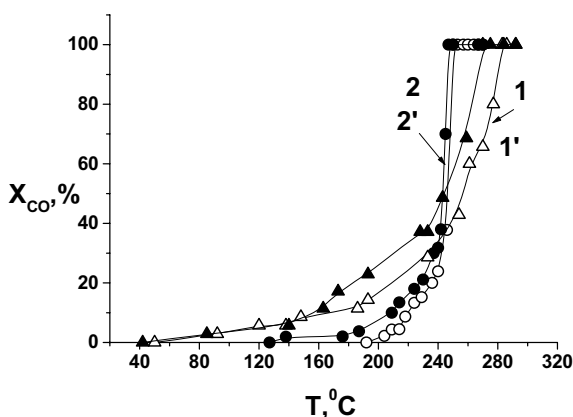


Рис. 1. Каталітична активність мангановмісних систем в окисненні СО: 1, 1' – 10 % Мп-ERI; 2, 2' – 10 % Мп-ZSM-5 (1, 2 – підвищення та 1', 2' – зниження температури)

Залежності ступеня перетворення СО від температури для мангановмісних систем на основі оксидних носіїв 10 % Мп- Al_2O_3 і 10 % Мп- SiO_2 збігаються одна з одною при підвищенні та зниженні температури в ході каталітичної реакції. Різниця у виявленні активності одержаних каталізаторів може бути пов'язана з особливостями формування активної фази на поверхні носіїв. У випадку більш активних цеолітних систем може відбуватися додаткове формування, перебудова та перерозподілення активних центрів у поверхневому шарі каталізатора, що може бути зумовлено наявністю структурно-зв'язаної цеолітної води. У випадку систем, де активна фаза нанесена на оксидні носії, кристаліти активної фази практично не змінюються в ході каталітичної реакції.

Оскільки на активність нанесених систем може впливати температура і ступінь розкладу прекурсору, було досліджено термічну стійкість нанесених 10 % Мп-каталізаторів на носіях різної хімічної природи. Дериватографічне дослідження показало, що розклад $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на

поверхні цеолітних і оксидних носіїв має різний характер і відбувається за різних температур. Відомо [14], що розклад кристалогідрату нітрату мангану $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проходить ступінчасто – за температур, які вищі за 100–110 °С відщеплюються 4 молекули H_2O , що приводить до утворення дигідрату $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а за температур вищих за 170 °С починається розклад $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Для найменш активного каталізатора 10 % Мп- SiO_2 розклад прекурсору відбувається в три етапи, що узгоджується з наявністю трьох ендотермічних ефектів на кривій ДТА з максимумами при 110, 180 і 250 °С. У випадку активніших в окисненні СО систем 10 % Мп- Al_2O_3 і 10 % Мп-ERI на кривих ДТА і ДТГ спостерігається по два екстремуми, що відповідають видаленню кристалізаційної води і NO_2 при 125, 180 °С – для 10 % Мп-ERI і 120, 160 °С – для 10 % Мп- Al_2O_3 . Для найактивнішого в окисненні СО зразка 10 % Мп-ZSM-5 видалення кристалізаційної води і газоподібного продукту розкладу (NO_2) відбувається в інтервалі температур 80–250 °С. Наявність лише одного мінімуму на кривих ДТА і ДТГ при 130 °С свідчить про практично одночасне видалення води і NO_2 , що може приводити до утворення вискодисперсних частинок оксидної фази (MnO_2) з більшою кількістю активних центрів і зумовлювати високу активність цього каталізатора. Зіставлення даних ДТА з каталітичною активністю Мп-вмісних нанесених систем показало, що чим нижча температура розкладу $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ і формування оксидної фази на поверхні носія, тим вищу активність має каталізатор на його основі. Нижча температура розкладу прекурсору може свідчити про порівняно незначний ступінь взаємодії сполуки-прекурсору, а відповідно, і активної оксидної фази з поверхнею носія. Саме такий випадок реалізується для зразка 10 % Мп-ZSM-5, що має найвищу активність. Одержані результати добре узгоджуються також з даними отриманими для 10 % Си-вмісних каталізаторів окиснення СО [5]. Крім цього, наявність у цеолітних каталізаторах значної кількості структурно-зв'язаної води, яка поступово вивільняється в інтервалі температур 300–500 °С у процесі формування нанесених систем (табл. 1) і зумовлює плавний характер кривих втрати маси ТГ, може перешкоджати агломерації кристалітів утвореної активної фази. Подальше нагрівання менш активних зразків 10 % Мп- SiO_2 і 10 % Мп- Al_2O_3 після

завершення процесу розкладу прекурсору і формування оксидної фази може приводити до часткового спікання активного поверхневого шару каталізатора і, відповідно до зменшення активності. Різна активність 10 % Mn-вмісних каталізаторів може також зумовлюватися формуванням різних за складом активних фаз (оксидів мангану), що утворюються під час термічного розкладу прекурсору, унаслідок відмінностей у взаємодії поверхні носіїв з кристалітами активної фази. Відомо, що об'ємний діоксид мангану MnO_2 , який утворюється внаслідок розкладу $Mn(NO_3)_2$, в ході подальшого прожарювання вище 580–620 °C частково втрачає кисень і переходить у Mn_2O_3 . У випадку нанесених каталізаторів температури перетворення $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ згідно з даними ДТА дещо нижчі й становлять від 510 до 620 °C.

Висновки. Проведене дослідження показало, що мангановмісні нанесені системи виявляють досить високу активність у багатоциклового режимі роботи. Виявлено, що найвища активність системи 10 %Mn–ZSM-5 зумовлена температурними особливостями формування кристалітів активної фази.

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М., 1976. 2. Крылова А.Ю., Лапидус А.П., Зукал А. и др. Влияние природы носителя на свойства Co-катализаторов синтеза углеводородов из CO и H_2 , подвергнутых предварительной термообработке в токе воздуха // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1991. – №11. – С. 2450–2455. 3. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М., 1991. 4. Проблемы теории и практики исследований в области

катали за / Под ред. В.А. Ройтера. – К., 1973. 5. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Кузьмич І.В. та ін. Вплив природи прекурсору та температури формування нанесених Cu-ERI систем на їх активність у реакції окиснення CO // "Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь". Зб. наук. праць. – К., 2005. – Вип. 2. – С. 68-72. 6. Яцимирський В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В. Вплив природи носія та умов формування Co-вмісних каталізаторів на їх активність у реакції окиснення CO // Український хімічний журнал. – 2003. – Т. 69, № 8. – С. 94-99. 7. Alekseev O.S., Nosova L.V., Ryndin Yu.A. Formation and properties of dispersed Pd particles over graphite and diamond // New Frontiers in Catalysis: Proc. 10th Intern. Congr. Catal., Budapest (Hungary) / Eds. L.Gucci, F.Solymosi, P.Tetenyi; – Amsterdam, 1992. – P. 837–847. 8. Bi Y., Lu G. Catalytic CO oxidation over palladium supported NaZSM-5 catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2003. – Vol. 41, № 3. – P. 279–286. 9. Gucci L., Horváth D., Pászti Z. et al. Effect of treatments on gold nanoparticles: Relation between morphology, electron structure and catalytic activity in CO oxidation // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 72, № 1-2. – P. 101-105. 10. Jens W. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 131, № 1-2. – P. 175-188. 11. Kerge H.G. Post-synthesis modification of microporous materials by solid-state reactions // Studies in surface science and catalysis. – 1997. – Vol. 105. – P. 1901–1948. 12. Kukovec A., Kónya Z., Mönster D. et al. UV–VIS investigations on Co, Fe and Ni incorporated into sol–gel SiO_2 – TiO_2 matrices // Journal of Molecular Structure. – 2001. – Vol. 563-564, № 1-3. – P. 403-407. 13. Regalbuto J.R., Zheng T., Miller J.T. The bifunctional reaction pathway and dual kinetic regimes in NO_x SCR by methane over mordenite catalysts // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 54, № 4. – P. 495-505. 14. Pupan P., Чепяну І. Неорганічна хімія. – М., 1972. 15. Schumacher B., Plzak V., Kinne M. et al. Highly active Au/TiO_2 Catalysts for low-temperature CO oxidation: preparation, conditioning and stability // Catalysis letters. – 2003. – Vol. 89, № 1. – P. 109-114. 16. Wang X., Chen H.Y., Sachtleir W.M.H. Catalytic reduction of NO_x by hydrocarbons over Co/ZSM-5 catalysts prepared with different methods // Applied Catalysis B: Environmental. – 2000. – Vol. 26, № 4. – L227-L239.

Надійшла до редколегії 06.11.05

УДК 541.128

О. Іщенко, д-р хім. наук,
Е. Прилуцький, д-р хім. наук,
А. Яцимирський, канд. хім. наук,
С. Гайдай, канд. хім. наук,
Т. Шкода, асп.

SiC ЯК НОСІЙ ДЛЯ ОКСИДНИХ Cu-Co-Fe КАТАЛІЗАТОРІВ РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ CO

Вивчено каталітичну активність і поверхневі властивості нанесених на карбід кремнію Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів реакції окиснення CO. Установлено, що в зразку з 10 % мас. активної фази спостерігається максимальна каталітична активність. Термодесорбційні дослідження показали, що підвищення каталітичної активності корелює зі збільшенням кількості низькотемпературної α_2 -форми CO_2 .

The catalytic activity and surface properties of supported on silicon carbide Cu-Co-Fe oxide catalysts in the reaction of CO oxidation is studied. It is determined, that for the sample with 10 % mass of active phase maximum catalytic activity is observed. Thermodesorption investigations have been shown, that increase of catalytic activity correlates with increasing of quantity of the low-temperature α_2 -form of CO_2 .

Вступ. Каталітичне окиснення CO – це екологічно важлива реакція, яка може широко використовуватися в промисловості для очищення газів від домішок. Також вона є зручною для вирішення різних теоретичних питань, зокрема встановлення загальних закономірностей процесів глибокого окиснення в газовій фазі за участю молекулярного кисню. Пошук носіїв для каталізаторів, які б не зменшували активність об'ємних зразків, є актуальним питанням. Карбід кремнію, дякуючи високій твердості, хімічній стійкості та зносостійкості широко використовують у техніці напівпровідників, для виготовлення нагрівачів високотемпературних електропечей опору, а також для виготовлення різних деталей хімічних і металургійних приладів, які працюють у важких умовах високих температур [1]. Цікавим було випробувати його як носій для каталізаторів реакції окиснення CO.

Раніше [4; 5] вивчалися Cu-Co-Fe оксидні каталізатори, які показали високу активність. Тому метою даної роботи було дослідження нанесених на карбід кремнію Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів реакції окиснення CO.

Об'єкти й методи дослідження. Зразки готували наступним чином. Задану кількість металів (мас.%): Cu-90,25; Co-4,75; Fe-5,00 розчиняли в азотній кислоті (ос. ч.). Отриманим розчином просочували карбід крем-

нію з подальшим випаровуванням, висушуванням протягом 8 год при температурі 120 °C та формуванням каталізатора в реакційному середовищі. Кількість активної маси змінювали від 1 до 20 мас.%.

Каталітичну активність зразків у реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем вимірювали на установці проточного типу при атмосферному тиску з хроматографічним аналізом реакційної суміші. Реакційна суміш складалася з 20 % O_2 , 2 % CO та 78 % He. Мірою каталітичної активності була температура 100 %-го перетворення CO в CO_2 (t^{100}).

Питому поверхню вивчали за низькотемпературною адсорбцією аргону.

Стан поверхні каталізаторів досліджували термодесорбційним методом із мас-спектрометричною реєстрацією частинок, що десорбуються. Після проведення каталітичного експерименту знімали термодесорбційний (ТД) спектр.

Рентгенофазовий аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі з використанням фільтрованого $CoK\alpha$ випромінювання. Дифракційні спектри обробляли методом повнопрофільного аналізу з використанням оригінального пакету прикладних програм.

Результати та їх обговорення. Для каталізаторів, що отримані нанесенням активної маси на карбід крем-

нію спостерігалась типова залежність ступеня перетворення CO в CO₂ від температури, для яких спостерігається гістерезис проти годинникової стрілки. Наявність гістерезису для досліджених зразків пояснюється перебігом реакції окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом [6]. При підвищенні температури відбувається перехід від низькоактивного у високоактивний стан, який супроводжується виходом реакції окиснення CO в об'єм. Низькоактивний стан відповідає чисто гетерогенному перебігу процесу. Можливість перебігу реакції в об'ємі газової фази можна пояснити наявністю на поверхні слабо хемосорбованих фрагментів, які у своєму складі мають водень [6]. Ці радикали і є ініціаторами перебігу реакції окиснення CO в об'ємі газової фази за ланцюговим механізмом.

На рис. 1 наведено характерний ТД спектр для цих зразків. Для всіх даних зразків спостерігається пік H₂O симетричної форми з максимумом (T_m) до 200 °С. Це підтверджує механізм появи гістерезису на залежності ступеня перетворення від температури [6].

Значення питомої поверхні для цих зразків становлять близько 3 м²/г.

Для каталізаторів з кількістю активної фази більшою ніж 5 % мас. спостерігається пік мономолекулярного кисню з $T_m = 670$ °С. Аналогічний пік спостерігався і для масивного CuO [4; 5]. У роботах [5; 6] було показано, що CO хемосорбується на поверхні оксидних каталізаторів у чотирьох формах. Для вивчених у нашій роботі зразків на ТД-спектрах знайдено асиметричні піки CO₂. Це свідчить про молекулярну десорбцію CO₂ з поверхні зразків. За температурами максимумів піків можна виділити такі форми:

α_3 -форма $\equiv E_d = 150\text{--}210$ кДж/моль, ($T_m = 200\text{--}300$ °С)

α_4 -форма $\equiv E_d > 210$ кДж/моль, ($T_m > 300$ °С)

Для α_3 -форми CO₂ спостерігається низько- та високотемпературні піки. Порівняння відносних кількостей низько та високо температурних α_3 -форм CO₂ для вивчених зразків показало, що кількість низькотемпературної α_3 -форми корелює з каталітичною активністю. Температури 100 % перетворення для вивчених зразків більші, ніж для об'ємних. Оскільки на об'ємних Cu-Co-Fe оксидних каталізаторах, на відміну від нанесених на карбід кремнію, CO₂ адсорбується в α_2 -формі, яка має меншу енергію активації десорбції [4; 5].

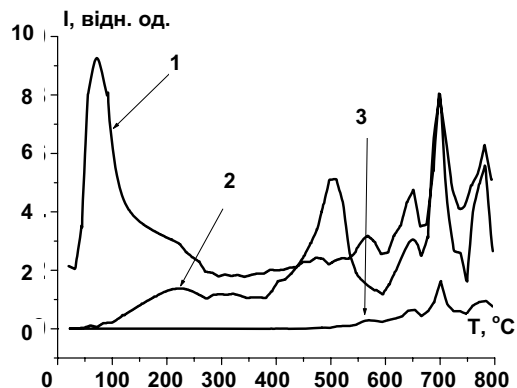


Рис. 1. ТД спектр H₂O, O₂ та CO₂ з поверхні для зразка з нанесеними 10 % мас. активної фази на карбіді кремнію, де: 1– H₂O; 2 – CO₂; 3 – O₂

Таблиця 1. Температури 100 %-го перетворення (t^{100}), питомі поверхні ($S_{\text{пит}}$) і температури максимумів десорбційних піків CO₂ (T_m CO₂) для Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів, нанесених на карбід кремнію

Кількість нанесеної акт. маси, мас. %	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	t^{100} , °С	T_m CO ₂		
			α_3		α_4
5	2,1	80 % перетв.	–	292	487
10	2,4	161	210	300	516, 705, 793
15	3,1	206	210	290	578, 688
20	4,5	184	200	300	–

Можна припустити, що α_3 -форма ($E_d = 150\text{--}200$ кДж/моль) відповідає більш міцно зв'язаній карбонатній структурі, що реалізується за рахунок двоточкової адсорбції, яка утворюється при взаємодії CO з хемосорбованим киснем та сусіднім атомом кисню ґратки. α_4 -форма спостерігається на ТД-спектрах разом з α_3 -формою за високих температур і, на нашу думку, не бере участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма хемосорбованого CO₂ утворюється при взаємодії CO з киснем ґратки з утворенням відносно дещо міцнішого карбоксилатного комплексу, в якому атом карбону координований до кисню ґратки.

При порівнянні ТД спектрів зразків з нанесеними 5, 10, 15 та 20 мас. % активної фази на карбіді кремнію та масивного CuO спостерігається відповідність T_m десорбції CO₂ з поверхні.

Рентгенофазовий аналіз показав, що при нанесенні Cu-Co-Fe оксидної системи на SiC на поверхні утворюється фаза CuO, в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe. Ця фаза є основою для активних центрів, на яких CO₂ хемосорбується в α_3 -формі.

Висновки. Для об'ємних Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів було показано [5; 6], що для високої каталітичної активності необхідна присутність фази Cu₂(OH)₃NO₃, яку

не було знайдено для вивчених зразків. З цим пов'язане зниження каталітичної активності нанесених на карбід кремнію зразків порівняно з масивними Cu-Co-Fe оксидними каталізаторами.

Таким чином, вивчення Cu-Co-Fe системи, нанесеної на SiC, показало, що на поверхні утворюється фаза CuO, в якій атоми Cu частково заміщені на Co та Fe. Це приводить до того, що CO, адсорбуючись на поверхні каталізатора утворює міцніші зв'язані комплекси, які десорбуються за більш високих температур, що й приводить до пониження каталітичної активності.

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. – М., 1977. 2. Іщенко О.В. Мас-спектрометрія : Навч. посіб. для магістрів хімічного факультету. – К., 1998. – С. 45. 3. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М., 2004. – С. 679. 4. Яцимирский В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Стан поверхні оксидної Fe-Co-Cu системи в реакції окиснення CO // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 4. – С. 98–100. 5. Яцимирский В.К., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Іщенко О.В., Захаренко Н.И., Гайдай С.В. Физико-химические свойства и каталитическая активность оксидных Fe-Co-Cu катализаторов в реакции окисления CO // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 70–72. 6. Яцимирский В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Температурный гистерезис в реакции окисления CO на сложных оксидных катализаторах // Теорет. И эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 5. – С. 323–327.

Надійшла до редколегії 12.12.06

УДК 543.272.2

І. Матушко, асп.,
Н. Максимович, канд. хім. наук,
А. Яцимирський, канд. хім. наук,
П. Силенко, канд. техн. наук,
Н. Нікітіна, пров. інж.,
О. Каскевич, пров. інж.,
Н. Деркаченко, інж.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ДОВГОТРИВАЛОЇ РОБОТИ АДСОРБЦІЙНО-НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ ВОДНЮ

Досліджено довготривалу стабільність 32 адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі SnO_2 з домішками Sb та паладію різних концентрацій. Установлено, що сенсори не втратили чутливості до водню протягом 9 місяців їхньої неперервної роботи. За цей час відносна зміна сигналу сенсора становила $\pm 10\%$ практично для всіх сенсорів при застосуванні періодичного калібрування.

Stability of 32 adsorption semiconductor sensors based on SnO_2 with additions Sb and Pd of different concentration was studied. It was established that the sensors didn't lose their sensitivity towards H_2 during 9 months of their long-term operation. A change of the sensor signal was in the range of $\pm 10\%$ for all sensors practically if a periodical calibration was applied

Вступ. У наш час спостерігається зростання інтересу до водню як до палива найближчого майбутнього, оскільки воно ефективне і, на відміну від інших видів, не забруднює навколишнє середовище. Нині створюються різноманітні газоаналітичні прилади на основі високочутливих сенсорів для попередження наявності водню у повітрі [11; 13]. Раніше повідомлялось про створення модифікованих Pd адсорбційно-напівпровідникових сенсорів водню на основі SnO_2 [2], які можуть бути основою таких приладів.

Відомо, що параметри адсорбційно-напівпровідникових сенсорів можуть поступово змінюватись з часом роботи, більш того, унаслідок довготривалої роботи деякі сенсори можуть зовсім втрачати свою активність [4-10; 12]. У той же час, лише стабільні сенсори можуть бути впровадженими у практику і гарантувати точність вимірювання концентрації водню.

У пропонованій статті представлено результати дослідження довготривалої роботи створених сенсорів водню та оцінка стабільності їхніх параметрів.

Об'єкти й методи дослідження. Газочутливі матеріали для сенсорів готували методом співосадження гідроксидів із підкислених розчинів хлоридів олова та сурми з наступним їхнім відмиванням, висушуванням і високотемпературним розкладом у атмосфері повітря в печі LABOTHERM (Німеччина) [1]. Для підвищення чутливості сенсорів до їхнього складу вводили паладій шляхом просочування газочутливого шару сенсора розчинами PdCl_2 певної концентрації ($0,05\text{--}3,2$) $\times 10^{-2}$ М.

Дослідження стабільності роботи сенсорів проводили протягом 9 місяців на електричному стенді, який дозволяв одночасно забезпечити електричне живлення 32 сенсорів і вимірювати електричний опір кожного з них. На сенсори, які були включеними щоденно протягом 12 год, декілька разів на день подавали воднево-повітряну суміш (40 ppm водню). За весь період досліджень воднево-повітряна суміш на кожний сенсор подавалась 1183 рази.

Стабільність сенсорів оцінювали за величиною відносної зміни сигналу сенсора (ΔR_{ij}) з часом його роботи. Величина відносної зміни сигналу i-го сенсора в j-й день ΔR_{ij} визначалась наступним чином:

$$\Delta R_{ij} = \frac{\Delta R_{ij \text{ variable}} - \Delta R_{ik \text{ compare}}}{\Delta R_{ik \text{ compare}}} \times 100\%$$

де $\Delta R_{ij \text{ variable}} = (R_{ij 0} - R_{ij \text{ min}})_{\text{variable}}$ – значення ΔR довільного i-го сенсора в довільний j-й день; $\Delta R_{ik \text{ compare}} = (R_{ik 0} - R_{ik \text{ min}})_{\text{compare}}$ – значення ΔR довільного i-го сенсора в k-ий день порівняння; $R_{ij 0}$ – величина опору i-го сенсора в j-й день в атмосфері повітря; $R_{ij \text{ min}}$ –

величина опору i-го сенсора в j-й день в атмосфері 40 ppm водню.

Структуру газочутливого шару сенсора досліджували на растровому електронному мікроскопі Superprobe 733 (Jeol Company, Японія).

Результати та їх обговорення. Отримані результати показали, що жоден із 32 сенсорів за час досліджень не втратив чутливості до водню. Щодо стабільності сигналу за весь період досліджень сенсори можна умовно поділити на три наступні групи:

- ✓ сенсори, які практично не мали суттєвих змін величини ΔR (до $\pm 10\%$);
- ✓ сенсори, які мали порівняно невелику зміну величини ΔR (до $\pm 30\%$);
- ✓ сенсори, які мали значну зміну величини ΔR (до $\pm 55\%$).

При цьому експериментально встановлено, що основне збільшення величини ΔR спостерігалось в перші два місяці роботи сенсорів. Проведення калібрування сенсорів після двох місяців їхньої роботи (цей період визначили як "тренування" сенсорів) дозволило значно зменшити величину ΔR . Ця величина зменшилась до $\pm 25\%$ для 94 % усіх досліджених сенсорів. Причому 60 % з них мали величину ΔR до $\pm 10\%$ за 7 місяців неперервної роботи.

Калібрування сенсорів кожні 3 місяці їхньої роботи після початкового етапу тренування дозволило зменшити величину ΔR ще більше, причому, як видно з рис. 1, це зменшення з кожним наступним калібруванням спостерігалось для все більшої кількості сенсорів. Цей факт демонструє збільшення стабільності сенсорів з часом їхньої роботи. Очевидно, що величину ΔR можна зменшити шляхом збільшення частоти перекалібрувань сенсорів.

Слід відзначити, що для всіх сенсорів спостерігалась синхронізація зміни параметра ΔR з часом роботи, яка відмічена також у роботах інших авторів [8]. Безумовно, цей факт відображає колективний фактор впливу на сенсори. Вірогідно, це пов'язано з однаковим впливом температури оточуючого повітря на температуру кожного з нагрітих сенсорів, яка суттєво впливає на їхні параметри.

Мікроструктуру чутливого шару сенсорів на початку і після 9 місяців їхньої неперервної роботи наведено на рис. 2. Електронномікроскопічні дослідження показали, що морфологія поверхні газочутливого шару сенсорів є подібною, що свідчить про надійність методики виготовлення матеріалу (рис. 2, а). Для всіх типів зразків спостерігали високорозвинену пористу поверхню газочутливого шару з розміром кристалітів приблизно 1–10 мкм.

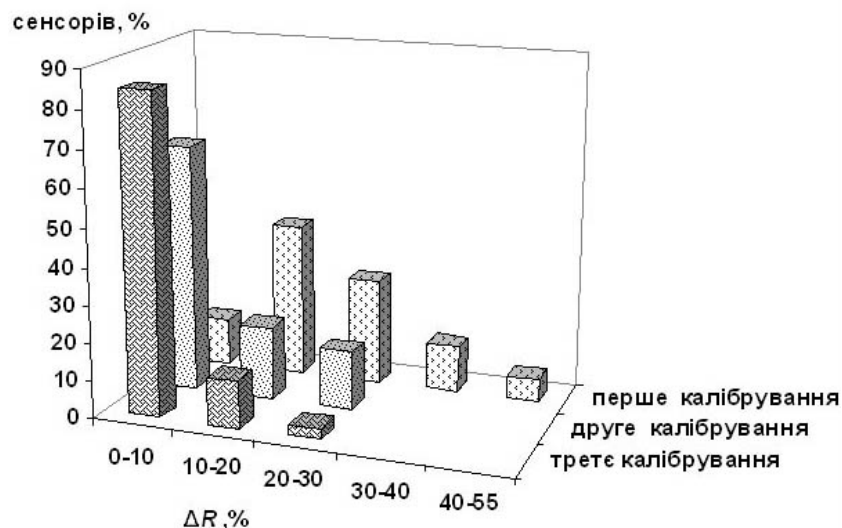


Рис. 1. Зміна величини ΔR з кількістю калібрувань сенсорів

Після довготривалої роботи деякі сенсори візуально не змінили свою структуру (рис. 2, б), а для деяких із них спостерігали появу дефектів у вигляді чисельних мікротріщин, довжина яких досягала декількох міліметрів (рис. 2, с). На окремих зразках (рис. 2, д) спостерігали наявність пор значних розмірів (до 60 мкм), які проникали на всю товщину газочутливого шару.

Природно, що поява великої кількості мікротріщин, а також великих пор, може суттєво впливати на робочі параметри сенсорів, а саме на їхню стабільність і дов-

готривалість роботи. Для більшості сенсорів зміна структури їхнього поверхневого шару корелювала з розподілом сенсорів щодо їхньої стабільності. Справді, найстабільніші сенсори мали практично незмінну мікроструктуру газочутливого шару (рис. 2, а). Сенсор із невеликим дрейфом ΔR мав незначну зміну структури (рис. 2, б).

Сенсори з великим дрейфом ΔR мали значну зміну своєї структури (рис. 2, с). Для деяких сенсорів така кореляція не спостерігалась.

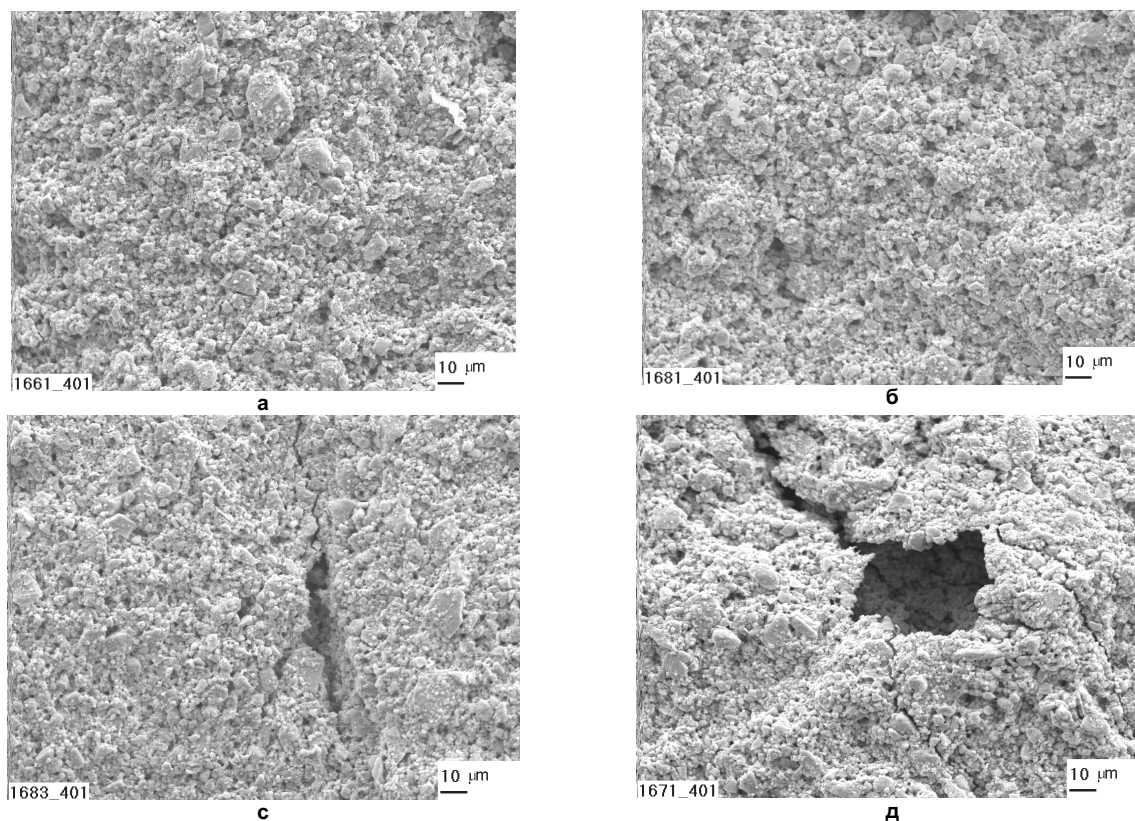


Рис. 2. Мікроструктура газочутливого шару: сенсор № 5 (а) на початку довготривалих досліджень; сенсори № 12 (б), № 20 (с) і № 15 (д) після 9 місяців роботи

Можна припустити, що зміна структури поверхні у більшості випадків визначається неоднаковим коефіці-

єнтом теплового розширення (КТР) матеріалів плати сенсора (кераміка), його вимірювальних електродів (Pt)

та газочутливого шару. Цей процес можна зробити менш впливовим, при подальшій розробці нових, більш споріднених за КТР, матеріалів для елементів сенсора.

Крім того, структура сенсора визначається також "вдалим" або "невдалим" нанесенням газочутливого шару на поверхню плати сенсора, що поки робиться вручну. Слід чекати, що при серійному випуску сенсорів цей вплив буде зменшено за рахунок використання спеціальних технічних засобів, які використовують при виготовленні товстошарових мікросхем.

Одержані експериментальні дані демонструють значну зміну величин ΔR для всіх сенсорів в основному тільки протягом перших двох місяців експерименту, що свідчить про процес первинного електро-термотренування сенсорів. У цей час, вірогідно, здійснюється початкове формування стабільної фізико-хімічної структури "свіжого" чутливого шару в атмосфері повітря і при контакті з воднем ("тренування" сенсорів), що спостерігали також і автори роботи [5]. Досить великий час тренування сенсорів пов'язаний з їхньою порівняно невисокою робочою температурою. Вірогідно, цей час може бути зменшений, якщо тренування проводити при більш високій температурі сенсорів, як це встановлено в роботі [3].

Висновки. Дослідження довготривалої (протягом 9 місяців) роботи 32 сенсорів дозволило встановити стабільність їхніх параметрів, що сприятиме створенню надійних приладів вимірювання слідових кількостей водню.

1. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Никитина Н.В., Карабун П.А., Мартиненко Ф.П., Бакай Э.А. Патент № 2119695, Российская федерация, С1, 6 H01L29/12, G01N27/26, опубл. 27 сент.1998г., бюл. № 27.

УДК 546.15:543.24.243

2. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Болдирева О.Ю. та ін. Каталітичні властивості сенсорних матеріалів на основі SnO_2 модифікованих Pt і Pd в реакції окислення водню // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2005. – Вип. 42. – С. 31-34. 3. Debeda H., Lucat C., Menil F., Massok P. Long-term Drifts in Semiconductor and Pellistor Gas Sensors: Metal Diffusion as a Possible Source, Proceedings of the 6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg, USA, July 22-25, 1996. 4. Diegues A., Romano-Rodriguez A., Morante J.R. et al. Influence of the completion of oxidation on the long-term response of RGTO SnO_2 gas sensors // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – P. 40-42. 5. Faglia G., Groppelli S., Sberveglieri G. Separation of grain and contact contribution to sensitivity and stability of metal oxide gas sensors, Proceedings of the 6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg, USA, July 22-25, 1996. 6. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. et al. Sensitivity and stability of substitute phthalocyaninato-polysiloxane Langmuir-Blodgett films and its gas sensor // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – P. 207-209. 7. Massok P., Bertrand D. Evaluation of new cosmos sensor CH-01 for the detection of methane in terms of selectivity and long-term stability // Proceeding of the 6th International Meeting on Chemical Sensors. – Gaithersburg, USA, July 22-25. – Gaithersburg, 1996. 8. Massok P., Loesch M., Bertrand D. Comparison between two figaro sensors – TGS 813 and TGS 842 for the detection of methane in terms of selectivity and long-term stability // Sensors and Actuators. – 1995. – Vol. B24-25. – P. 525-528. 9. Morimitsu X., Matsunaga M., Ozaki Y., Suzuki S. Sensing Properties and Stability of SnO_2 -based CO Gas Sensor Modified with Platinum Group Metal, Sulfuric acid, and Thiourea // Abstract Book, 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Switzerland, July 2-5. – Basel, 2000. – P. 504. 10. Pitts J.R., Liu P., Lee S.-H. et al. Interfacial stability of thin film hydrogen sensors // Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NERL/CP-570-28890, P. 1-16. 11. Prudenziati M. Present and future of thick film sensors, Handbook of Sensors and Actuators // Elsevier. – 1994. – Vol.1. – P. 457-462. 12. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements // Sensors and Actuators – 1991. – Vol. B3. – P. 147-155. 13. Yamazoe N., Sakai G. Sensors for Environmentally Concerned Gases-Recent Trends in Research for Environmental Gas Sensor // Trans. of Inst. Of Elect. Eng. of Japan. – 1998. – Vol. 118-E. – P. 60-63.

Надійшла до редколегії 10.12.06

В. Ананьєва, студ.,
О. Трохименко, канд. хім. наук,
М. Хворов, д-р хім. наук,
О. Голуб, д-р хім. наук

ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНИХ ФОРМ ЙОДУ У ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ГЕОТЕРМАЛЬНИХ ВОДАХ КРИМСЬКОГО ПІВОСТРОВА

У високомінералізованих геотермальних водах визначено вміст різних форм йоду та одержано ізотерми сорбції йодиду на хлориді срібла, імпрегнованому в силікагель, та силікагелі з прищепленими тетраалкіламмонійними групами, а також елементарного йоду на активованому вугіллі.

In high mineralized geothermal waters was determined the contents of various form of iodine and was obtained isotherms sorption of iodide on chlorid argentum, impregnated on silica gel, and on silica gel with grafted tetraalkylammonium groups, as well as elemental iodine on activated coul.

Вступ. З огляду на те, що значна частина України розташована на поверхні "киплячого моря", котре знаходиться глибоко під земною поверхнею, вітчизняними вченими розробляються теоретичні та практичні засади добування з глибинних шарів Землі тепла та цінних мінералів для подальшого використання в хімічній промисловості. Підземні геотермальні води – це рідини з температурою від 20 до 290 °С та концентрацією солей, що досягає десятків грамів на літр [1]. Умовно геотермальні води поділяють на 2 типи: вуглекислотні (рН від 4,5 до 8,5), що містять великі кількості карбонату чи гідрокарбонату кальцію, і лужні з рН вище 8,5. За такого високого значення рН води є натрієвими, лужність яких зумовлена присутністю соди або наявністю силікатів чи боратів. Хімічний склад геотермальних вод Кримського півострова є недостатньо дослідженим. Так, даних про вміст у цих водах йоду нами в літературі не виявлено. Відмітимо, що наявність йоду у водах глибинних свердловин є одним з пошуково-оціночних критеріїв їхньої нафтогазоносності [8]. Крім того, сполуки йоду є цінною мінеральною сировиною. Отже, надійне визначення

згаданого компонента на рівні різних концентрацій у підземних водах з високою мінералізацією, включаючи розсоли, є актуальним завданням. З огляду на будову зовнішньої електронної оболонки найстійкішими формами йоду є йодид і йодат. У нейтральному середовищі ці форми співіснують між собою. Більше того, суміш розчинів йодату певної концентрації з надміром йодиду використовують як аналітичний реагент для стандартних розчинів йоду [7], оскільки суміш розчину йодату з надлишковою кількістю йодиду є надзвичайно стійкою системою і утворює при додаванні кислоти кількість йоду, еквівалентну кількості йодату.

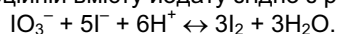
Мета роботи – визначити титриметричним і каталітичним фотометричним методами з використанням різних способів пробопідготовки вміст йоду у формі йодиду, йодату та загального йоду в геотермальних водах та дослідити можливість його сорбційного концентрування.

Об'єкти й методи дослідження. Об'єктом дослідження були геотермальні води різних свердловин Кримського півострова із загальною мінералізацією 30–40 г/дм³. Застосування інструментальних методів визначення йоду

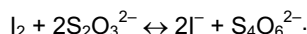
для цих об'єктів утруднене. Так, через високий вміст солей у пробах використання йодид-селективного електрода для аналізу цих об'єктів практично неможливе [2]. Стосовно атомно-абсорбційної спектроскопії відмітимо, що резонансна лінія йоду з довжиною хвилі за 183 нм не потрапляє у спектральний діапазон серійних атомно-абсорбційних приладів. Селективні джерела світла, які випромінюють цю довжину світла, промисловою не виробляються. Тому пряме атомно-абсорбційне визначення йоду зазвичай не здійснюється [6].

Визначення міліграмових кількостей різних форм йоду у даній роботі здійснювали титриметричним методом [3] з використанням селективних способів пробопідготовки. Мікрограмові кількості йоду визначали каталітичним спектрофотометричним церій-арсенітним методом [4] за власним забарвленням церію(IV) з використанням сухої лужної високотемпературної пробопідготовки [5].

Визначення міліграмових кількостей йоду у формі йодату. Для визначення міліграмових кількостей йоду у формі йодату проби геотермальних вод після фільтрування та підкислення обробляли надміром йодиду. При цьому відбувалося виділення елементного йоду в кількості, пропорційній вмісту йодату згідно з рівнянням



Далі пробу титрували тіосульфатом у присутності крахмалу:



За одержаними даними розраховували вміст йодату у пробах.

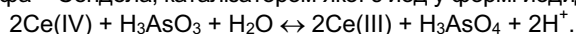
Визначення міліграмових кількостей загального йоду. Для визначення міліграмових кількостей загального йоду проби геотермальних вод після фільтрування та підкислення обробляли надміром бромом для переведення йоду у формі йодиду в йодат за рівнянням:

$\text{I}^- + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{Br}^- + 6\text{H}^+$. Надмір бромовиділяти нагріванням проб на водяній бані до світло-солом'яного кольору та наступною обробкою їх фенолом:

$2\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{OH} + 2\text{HBr}$. Далі діяли як у попередньому разі при визначенні йодату.

Визначення міліграмових кількостей йоду у формі йодиду. Вміст йодиду у пробах розраховували за різницею між вмістом загального йоду та вмістом йодату.

Визначення мікрограмових кількостей загального йоду. Для визначення мікрограмових кількостей загального йоду здійснювали сухе лужне озолення проб, за якого всі форми йоду перетворюються в йодид. Далі з сухого залишку водою вилучали розчинні компоненти, у тому числі йодид, і визначали його за кінетичною реакцією Кольтгофа – Сендела, каталізатором якої є йод у формі йодиду:



Фотометричне детектування здійснювали в сірчанокислому середовищі за ослабленням власного жовтого забарвлення церію(IV) за 366 нм.

Результати та їх обговорення. З табл. 1 видно, що вміст загального йоду у досліджених пробах геотермальних вод (проби 1–10) коливається від ~25 до ~4 мг/дм³. Причому, переважна кількість йоду у складі цих проб існує у вигляді йодиду. Лише у пробі № 5 близько 35 % йоду міститься у вигляді йодату, що вказує на перебіг окиснювальних процесів у згаданих пробі. Для порівняння у таблиці наведено також вміст йоду у деяких водах Київського регіону (проби 11–13), визначений кінетичним каталітичним методом. Видно, що вміст загального йоду у згаданих пробах на три порядки нижчий від вмісту йоду у пробах глибинних свердловин Півдня нашої держави.

Таблиця 1. Вміст різних форм йоду в геотермальних водах Кримського півострова та в деяких водах м. Києва (n=3, P=0,95)

№ проби	Назва й номер свердловини, з якої відібрано пробу	Вміст, мг/дм ³		
		загального йоду	йодату	йодиду
1	Медведівка № 4	24,5±1,2	0,6±0,06	23,9±1,2
2	Медведівка № 2	19,2±0,9	<0.1	19,2±0,9
3	Медведівка № 5	16,9±0,8	<0.1	16,9±0,8
4	Північно-Сиваська № 36	16,9±0,8	1,1±0,1	15,8±0,8
5	Північно-Сиваська № 41	14,3±0,7	5,1±0,05	9,2±0,7
6	Янтарна № 3	7,6±0,4	0,4±0,04	7,2±0,4
7	Медведівка № 39	6,1±0,3	<0.1	6,1±0,3
8	Медведівка № 5 (відстійник)	5,9±0,3	0,8±0,08	5,1±0,3
9	Янтарна № 2	5,5±0,3	<0.1	5,5±0,3
10	Янтарна № 36	3,8±0,2	0,8±0,08	3,0±0,2
11	Водопровідна, м. Київ, КНУ	0,010±0,001	–	–
12	Озеро Берізка, м. Київ	0,011±0,001	–	–
13	Бюветна, м. Київ, парк ім. Т.Г. Шевченка	0,015±0,001	–	–

Зазвичай йод для потреб людини добувають спалюванням морських водоростей. Наявність міліграмових кількостей йоду у водах глибинних свердловин Кримського півострова дозволяє вилучати його з їхнього складу. Попередні дослідження показали, що з досліджених вод йод у вигляді йодиду вилучається на 85–95 % хлоридом срібла, імпрегнованим у силікагель (sorb-1), та силікагелем з прищепленими тетраалкіламонійними групами (sorb-2), а також на >99 % на активованому вугіллі у вигляді елементного йоду після попереднього окиснення йодиду до I₂. На рис. 1 наведено відповідні ізотерми сорбції, побудовані на модельних розчинах. Ізотерми сорбції йодиду на модифікованих силікагелях (кр. 1, 2) мають вигляд випуклих кривих (клас L). Обробкою згаданих ізотерм за лінійною формою рівняння Ленгмюра визначено максимальну ємність сорбентів (8·10⁻⁵ та 30·10⁻⁵ моль/г) і константи сорб-

ції, що становлять (0,4±0,2)·10⁻⁵ та (0,3±0,1)·10⁻⁵ дм³/моль відповідно для sorb-1 та sorb-2.

Максимальна ємність за йодидом sorb-1 становить близько 50 % хлориду срібла, імпрегнованого в силікагель, та біля 80 % від кількості прищеплених тетраалкіламонієвих груп при встановленні сорбційної рівноваги відповідно впродовж кількох годин і десятків хвилин. Ізотерма сорбції елементного йоду на активованому вугіллі належить до ізотерм Генрі (кр. 3). Ємність дослідженого вугілля за йодом становить 3,8·10⁻⁵ моль/г при встановленні сорбційної рівноваги впродовж кількох хвилин.

Недоліком sorb-1 як сорбенту є висока ціна солей срібла та тривалий час устанавлення сорбційної рівноваги, активованого вугілля – необхідність переведення йодиду в елементний йод.

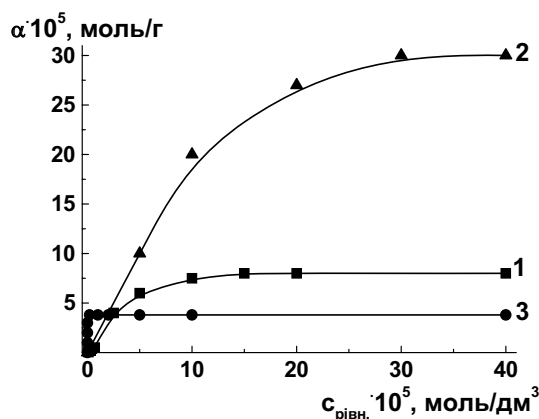


Рис. 1. Ізотерми сорбції йодиду на AgCl, імпрегнованому в силікагель, (1), силікагелі з прищепленими тетраалкіламонійними групами (2) та елементного йоду на активованому вугіллі (3). $T=283 \text{ K}$

УДК 543.2, 542.61, 661.183.1

Імовірно, перспективнішими для виділення йоду у формі йодиду з геотермальних вод будуть силікагелі з прищепленими тетраалкіламонійними групами, зокрема внаслідок того, що їхні йодиди є малорозчинними сполуками.

1. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л., 1989. 2. Бебешко Г.И., Нестерина Е.М., Бурцева С.И. Учет влияния ионной силы и потенциала жидкостного соединения при ионометрическом определении фторид- и иодид-ионов в водах и рассолах // Заводск. лаборатория. – 2000. – Т. 66. № 12. – С. 8-10. 3. ГОСТ 23268.16-78. Методы определения иодид-ионов. – М., 1985. – С. 92-96. 4. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М., 1991. – С. 70. 5. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. Кинетическое определение иодида по реакции окисления бензидина хлораминном Б // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 2. – С. 192-194. 6. Bermejo-Barrera P., Aulio-Sendin R.V., Aboal-Somoza M. et al. Contribution to the development of indirect atomic absorption methods: application of the ion pair 1, 10-phenantroline-mercury(II)-iodide to iodine determination in water and infant formulae samples // Mikrochimica Acta. – 1999. – Vol. 131, № 2. – P. 145-151. 7. Bichsel Y., Von Gunten U. Determination of iodide and iodate by ion chromatography with postcolumn reaction and uv/visible detection // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 71, № 1. – P. 34-38. 8. Commission on microchemical techniques and trace analysis. Working Group on Speciation. The determination of iodine species in environmental and biological samples // Pure Appl. Chem. – 1996. – Vol. 70, № 8. – P. 1567-1584.

Надійшла до редколегії 24.05.06

С. Лелюшок, асп.,
С. Куліченко, канд. хім. наук,
В. Дорошук, канд. хім. наук.

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ У МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИХ СИСТЕМАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Досліджено вплив загальної гідрофобності аліфатичних амінів на їхній розподіл у системі вода – міцелярна фаза неіонної ПАР при температурі помутніння. Показано можливість розділення аліфатичних амінів на групи залежно від їхньої гідрофобності. Прослідковано вплив концентрації субстрату та неіонної ПАР на ефективність міцелярно-екстракційного виділення амінів. Проведено кореляції ефективності вилучення аліфатичних амінів з ліофільними властивостями приймаючої фази. Розраховано вільну енергію пересольовації аліфатичних амінів та їхніх молекулярних фрагментів.

The influence of general hydrophobicity of the aliphatic amines on their distribution between the water and surfactant-rich phases at cloud point temperature was investigated. The possibility of the separation of amines on groups depending on their hydrophobicity was shown. The influence of the substrate and non-ionic surfactant concentration on the efficiency of the micellar-extraction of amines was investigated. The correlations between the efficiency of the extraction of amines and lyophilic properties of the surfactant-rich phase were made. The solvation free energy of the aliphatic amines and their molecular fragments at the interphase transfer was calculated.

Вступ. Одним із методів концентрування та розділення, який інтенсивно розвивається і входить в практику реального аналізу, є міцелярна екстракція (МЕ) мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [1; 12; 15; 16]. Традиційна міцелярна екстракція ґрунтується на фазовому розшаруванні водних розчинів НПАР при нагріванні до певної температури – температури помутніння. Неіонні ПАР розчиняються у воді внаслідок утворення системи водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга молекули НПАР і молекулами води. При нагріванні розчинів ці зв'язки руйнуються, у системі відбувається помутніння і наступне фазове розшарування. При цьому утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелями міцелярна фаза і водний розчин НПАР з концентрацією близькою до критичної концентрації міцелоутворення [17]. Колектором мікрокомпоненту виступає саме міцелярна фаза. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю та досягненням значних коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, здатністю міцелярної фази НПАР вилучати як гідрофобні, так і гідрофільні сполуки [10]. Крім того, міцелярна екстракція легко поєднується з фізичними та фізико-хімічними методами аналізу, що сприяє її ефективному використанню при створенні гібридних аналітичних методик [2; 10].

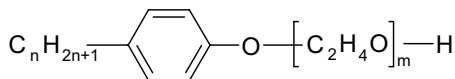
Класичними екстрагентами, які широко використовують у традиційній рідин-рідинній екстракції для виділення кислот, великих органічних і неорганічних аніонів, концентрування та розділення металів є аліфатичні й ароматичні аміни [14]. Аміни також належать до класу найтоксичніших техногенних забруднювачів навколишнього середовища, що характеризуються низькими значеннями ГДК і малим реальним вмістом в об'єктах довкілля. Аналітичний контроль за вмістом амінів у більшості випадків потребує попереднього концентрування проби. Крім цього, похідні органічних амінів є біологічно активними речовинами і широко використовуються у фармації. При визначенні таких амінів у фізіологічних рідинах також часто потрібно проводити попереднє концентрування.

Вплив заряду, гідрофобності та структури субстрату на параметри фазового розшарування в міцелярній екстракції вивчався на прикладі аліфатичних, ароматичних карбонових кислот та амінокарбоксилатних комплексів металів [4–6; 13]. Разом з цим, закономірності міцелярно-екстракційного концентрування амінів не досліджувались. При цьому, застосування аліфатичних амінів у міцелярній екстракції може дозволити розробити нові ефективні методи концентрування інших мікрокомпонентів. Застосування як об'єктів дослідження амінів дозволяє також просліджувати вплив загальної гідрофобності та природи субстрату основної природи на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення. Так, ліофільні властивості аліфатичних амінів змінюються

© Лелюшок С., Куліченко С., Дорошук В., 2007

в широкому інтервалі – від гідрофільних водорозчинних до ліпофільних не розчинних у воді й передаються через довжину їхнього вуглеводневого радикалу. Тому в роботі дослідили закономірності міцелярної екстракції ряду аліфатичних амінів у фазу неіонної ПАР ОП-7 при температурі помутніння.

Реагенти й апаратура. Як основний препарат для проведення міцелярної екстракції в роботі використовували поліоксетилюваний алкілфенол ОП-7 із середнім ступенем оксетилювання 8–10.



$n=6-7$, $m=8-10$.

Він характеризується доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною солубілізаційною ємністю. Вибраний препарат здатний також до більш швидкого, порівняно з іншими неіонними ПАР, формування міцелярних фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворюваних фаз НПАР, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією [11]. Робочі розчини ОП-7 готували розчиненням точної наважки препарату в дистильованій воді. У роботі використали аліфатичні аміни із загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, де $n = 4-12$ "Merck" із вмістом основної речовини 99,0 % (для $n = 5-12$) і 99,5 % (для $n = 4$). Довголанцюгові аміни додатково очищали кип'ятінням зі зворотним холодильником протягом 3 год у присутності гідроксиду калію. Потім переганяли при нормальному тиску з колонкою Вігре.

Вихідні 0,01 М розчини амінів готували розчиненням відповідних точних наважок у 2 %-му водно-міцелярному розчині НПАР. Точну концентрацію розчинів аліфатичних амінів установлювали методом рН-метричного титрування з HCl. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340" зі скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Розчини ОП-7, в яких були всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі й занурювали у водяну баню. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю $\sim 1^\circ\text{C}/\text{хв}$. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води, тому утворювана фаза НПАР збиралась на дні циліндра. Після фазового розшарування водну фазу відокремлювали декантацією.

Розподіл амінів у системі вода – фаза НПАР контролювали рН-метричним титруванням утворюваних після фазового розшарування водної та міцелярної фаз. На основі отриманих даних розраховували ступінь вилучення (R) і коефіцієнт розподілу (D) амінів у міцелярно-екстракційній системі. Розрахунок значень D проводили з урахуванням об'ємів утворюваних фаз [11].

Результати та їх обговорення. У роботі досліджено міжфазовий розподіл аліфатичних амінів між водною та міцелярною фазою НПАР, що формується з 2 %-вих розчинів ОП-7. Установлено, що підвищення загальної гідрофобності амінів підвищує ефективність їхнього міцелярно-екстракційного виділення. Аналогічно до цього, із збільшенням кількості атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі субстрату коефіцієнт розподілу також зростає. Так, у випадку бутиламіну, найбільш гідрофільного серед досліджених субстратів, величина

D становить 4, а при екстракції гідрофобного ноніламіну значення D досягає 50.

Притаманна класичним екстракційним системам тенденція збільшення коефіцієнта розподілу амінів із зростанням довжини вуглеводневого радикалу спостерігається також і в міцелярно-екстракційній системі й пояснюється адитивністю енергії сольватації молекулярних фрагментів субстратів. При цьому, для традиційних екстракційних систем за участю органічних розчинників залежність $\lg D=f(n)$ у широкому діапазоні значень n має лінійний характер. На противагу до цього, детальний аналіз залежності $\lg D=f(n)$ для дослідженої міцелярно-екстракційної системи дозволяє виділити дві лінійні ділянки з різними кутами нахилу і, відповідно, розділити аміни на дві умовні групи, рис. 1, а. Примітно, що значення $\lg \alpha$ таких лінійних залежностей відповідає внеску метиленового фрагменту у вуглеводневому радикалі субстрату в коефіцієнт розподілу аміну ($\lg D_{\text{CH}_2}$). Так, першу умовно виділену групу складають водорозчинні гідрофільні аміни з $n = 4-7$. При міцелярній екстракції амінів цієї групи значення $\lg D_{\text{CH}_2}$ становить 0,25. До другої групи належать гідрофобні аміни з $n = 7-10$, при вилученні яких внесок метиленового фрагменту в коефіцієнти розподілу зменшується і становить $\lg D_{\text{CH}_2}=0,09$. Таке співвідношення між величинами $\lg D_{\text{CH}_2}$ при міцелярній екстракції гідрофільних і гідрофобних амінів вбачається несподіваним і може пояснюватися зміною характеру процесів сольватації молекулярних фрагментів амінів при збільшенні їхньої гідрофобності.

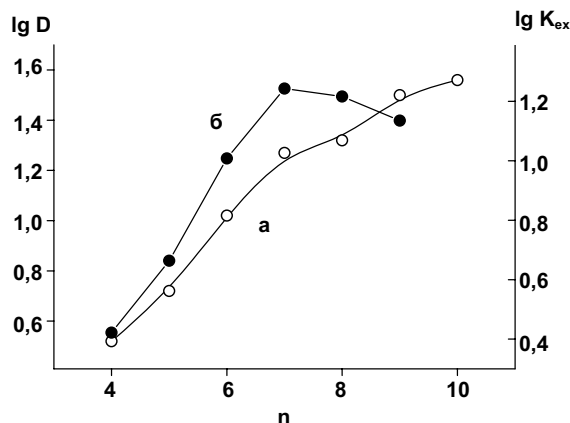


Рис. 1. Залежність коефіцієнта розподілу аліфатичних амінів (а) та їхньої константи екстракції (б) від кількості атомів вуглецю у вуглеводневому радикалі.

$C_{\text{ам}} = 0,005 \text{ М}$, $V_0 = 10 \text{ мл}$, $C_{\text{НПАР}} = 2 \%$

Найбільш гідрофобні довголанцюгові аміни з $n > 10$, на нашу думку, слід віднести до окремої групи гідрофобності. На жаль, в умовах експерименту коректно виміряти коефіцієнти розподілу таких амінів титриметричним методом не вдалося внаслідок їхньої обмеженої розчинності у водно-міцелярних середовищах НПАР.

Доцільність розділення субстратів по групах гідрофобності показано також у ряді робіт, присвячених дослідженню розподілу аліфатичних карбонових кислот у міцелярно-екстракційних та емульсійних системах, кількісній оцінці взаємодій аліфатичних кислотних субстратів з мицелами в розчинах [3; 7; 8].

Концентрація неіонної ПАР у вихідному розчині впливає на параметри фазового розшарування. При цьому утворювані за різних концентраційних умов фази НПАР суттєво відрізняються за своїми ліофільними властивостями. Зміна гідратації міцелярних фаз, у свою

чергу, впливає на характер розподілу субстратів. Тому в роботі дослідили вплив концентрації неіонної ПАР у вихідному розчині на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення амінів.

Як модельні субстрати, на прикладі яких вивчали концентраційні залежності параметрів розподілу, використовували гексил- та октиламін. Ці аміни були віднесені до різних умовно виділених груп субстратів: гексиламін представляє більш гідрофільну групу, а октиламін моделює поведінку помірно гідрофобних основ.

Установлено, що ступінь вилучення аліфатичних амінів у міцелярну фазу неіонної ПАР зростає із збільшенням концентрації ПАР у вихідному розчині. Так, при використанні для екстракції 2 %-вих розчинів НПАР гексиламін вилучається у міцелярну фазу на 38 %. При вилученні цього ж аміну з 5 %-вих розчинів ступінь вилучення зростає і становить 58 %. Такий характер залежності $R=f(C_{\text{НПАР}})$ викликаний збільшенням об'єму утворюваної при нагріванні міцелярної фази. Однак відмітимо, що навіть із 5 %-вих розчинів НПАР повнота вилучення амінів не досягається. Слід відзначити, що зростання значень R для більш гідрофобного октиламіну в діапазоні концентрацій НПАР 1–5 % менш суттєве порівняно з більш гідрофільним гексиламіном. Так, при переході від 1 до 5 %-вих розчинів ОП-7 ступінь вилучення октиламіну зростає лише на 10 %.

Наступним кроком було вивчення впливу концентрації НПАР на ефективність вилучення амінів при змінному вмісті субстрату. Зокрема, залежність $R=f(C_{\text{НПАР}})$ для гексиламіну було простежено за концентрацій субстрату 0,005, 0,01 та 0,02 М. Установлено, що із збільшенням вмісту аміну ступінь його виділення в міцелярну фазу зростає в усьому дослідженому інтервалі концентрацій НПАР. При цьому в діапазоні концентрацій НПАР 1–3 % зміна значень R є невеликою. При переході до більш концентрованих розчинів НПАР (4–5 %) вплив вмісту аміну в системі стає значнішим. Так, за концентрації гексиламіну 0,005 М ступінь виділення з 4 %-вих розчинів неіонної ПАР становить 41 %. Збільшення концентрації гексиламіну у вихідному розчині до 0,02 М підвищує ступінь вилучення до 56 %. Зростання ефективності виділення амінів при збільшенні їхньої концентрації у вихідному розчині можна пояснити зміщенням рівноваги солубілізації аліфатичних амінів міцелями неіонної ПАР. Аналогічні залежності отримано й для більш гідрофобного октиламіну.

Одним з найінформативніших параметрів міжфазового розподілу виступає коефіцієнт розподілу субстрату, що передає спорідненість субстрату до приймаючої фази. Отримані в роботі залежності $D=f(C_{\text{НПАР}})$ виявилися більш складними та інформативними.

У роботі показано, що з підвищенням концентрації неіонної ПАР у вихідному розчині коефіцієнт розподілу аліфатичних амінів загалом зменшується (рис. 2). Так, при концентрації аміну 0,005 М коефіцієнт розподілу октиламіну для 1 %-вих розчинів НПАР становить 19. Підвищення вмісту НПАР до 5 % зменшує коефіцієнт розподілу октиламіну приблизно в чотири рази ($D=4,5$). Аналогічні залежності отримано й для більш гідрофільного гексиламіну.

Зміна значень коефіцієнта розподілу субстрату при зміні вмісту НПАР у вихідному розчині може свідчити про зміну природи приймаючої фази, про хімічні взаємодії в міцелярно-екстракційній системі або про зміну форми субстрату. Показано, що за характером зміни коефіцієнта розподілу досліджений інтервал концентрацій ОП-7 можна розділити на два діапазони. Перший діапазон концентрацій НПАР (1–2 %) характеризується

зростанням величини коефіцієнта розподілу, другий – поступовим зменшенням значення D в області концентрацій НПАР 2–5 %.

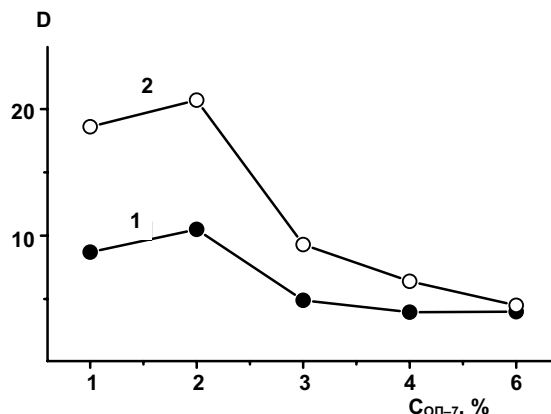


Рис. 2. Залежність коефіцієнта розподілу гексиламіну (1) та октиламіну (2) від концентрації неіонної ПАР у вихідному розчині. $C_{\text{ам}}=0,005 \text{ М}$, $V_0=10 \text{ мл}$

Аналіз відповідних диференційних залежностей $dD_{\text{ам}}/dC_{\text{ОП-7}}=f(C_{\text{НПАР}})$, для яких при $C_{\text{НПАР}}=3 \%$ спостерігається мінімум, підтверджує можливість поділу дослідженого інтервалу концентрацій НПАР на два діапазони. Екстремуми на концентраційних кривих коефіцієнта розподілу амінів, на нашу думку, зумовлені суттєвим впливом природи приймаючої фази на величину коефіцієнта розподілу субстратів. У випадку гексиламіну ці екстремуми спостерігаються для різних концентрацій субстрату, а для октиламіну – тільки при його невеликому вмісті (0,005 М). Так, при збільшенні концентрації субстратів у вихідному розчині до 0,01 М диференційна залежність $D=f(C_{\text{НПАР}})$ характеризується мінімумом тільки для гексиламіну при $C_{\text{НПАР}}=3 \%$.

Властивості субстрату та приймаючої фази впливають на ефективність міжфазового перерозподілу мікрокомпоненту, як у класичній, так і в міцелярній екстракції. Так само інкременти внеску молекулярних фрагментів у коефіцієнт розподілу й вільну енергію міжфазового переходу залежать від властивостей субстрату і приймаючої фази. За умов експерименту, коли змінюється лише концентрація НПАР, коефіцієнт розподілу субстрату залежить переважно від властивостей приймаючої фази і фактично може бути використаний для описання її гідрофільно-ліофільних властивостей. При цьому для дослідження гідрофільно-ліофільних властивостей фази краще використовувати помірно гідрофобні аміни й порівняно з більш гідрофобним октиламіном гексиламін є кращим "зондом" ліофільних властивостей фази.

Підвищення вмісту аміну за постійної концентрації НПАР у вихідному приводить до збільшення коефіцієнта розподілу субстрату. Так, при $C_{\text{НПАР}}=2 \%$ підвищення концентрації октиламіну з 0,005 М до 0,02 М збільшує коефіцієнт розподілу приблизно в півтора рази. При цьому підвищення вмісту субстрату приводить до втрати його "зондових" властивостей відносно приймаючої міцелярної фази, що ілюструється зміною характеру залежності $D=f(C_{\text{НПАР}})$. Так, при $C_{\text{Октам}}=0,005 \text{ М}$ залежність коефіцієнта розподілу від концентрації ОП-7 проходить через максимум при $C_{\text{НПАР}}=2 \%$. У разі більшого вмісту аміну характер залежності коефіцієнта розподілу субстрату від концентрації НПАР стає монотонним і екстремум не реєструється.

Слід зазначити, що на відміну від аліфатичних амінів, для карбонових кислот характерне зменшення ефективності екстракції при збільшенні їхнього вмісту у вихідному розчині. Явище спостерігається як для класичних екстракційних систем за участю органічних розчинників, так і для мицелярно-екстракційних систем [4; 9]. Зазвичай це пояснюється димеризацією карбонових кислот і суттєвим впливом таких процесів на міжфазовий розподіл.

Збільшення концентрації основи у вихідному розчині приводить до зростання ступеня вилучення аліфатичних амінів у мицелярну фазу. Наприклад, при екстракції з 0,005 М розчину октиламін вилучається в мицелярну фазу на 51 % ($C_{\text{НПАР}}=2\%$). Збільшення концентрації октиламіну у вихідному розчині до 0,02 М підвищує ступінь вилучення субстрату на 10 %.

Аналогічно до цього, з підвищенням концентрації аміну зростає і коефіцієнт розподілу. Так, для 0,005 М розчину октиламіну коефіцієнт розподілу становить 21; з підвищенням вмісту основи до 0,02 М значення D становить 32. При цьому залежності коефіцієнта розподілу субстрату від його вмісту у вихідному розчині близькі до лінійних.

Установлено, що зміна концентрації амінів різних груп гідрофобності по-різному впливає на їхній коефіцієнт розподілу. При цьому вплив концентраційного фактору на значення D із збільшенням гідрофобності субстрату зростає. Аналіз залежностей $D=f(C_{\text{Ам}})$ підтверджує можливість виділення двох груп субстратів. Першу групу складають аміни з $n = 4-7$, для яких значення $\lg \alpha$ обговорюваної залежності невелике. Для гідрофобних амінів з $n = 7-10$ характерний значний вплив концентрації субстрату на ефективність їхнього мицелярно-екстракційного вилучення.

На основі отриманих даних було розраховано вільну енергію пересольватації аліфатичних амінів, а також енергію пересольватації метиленового фрагменту (ΔG_{CH_2}) та аміногрупи (ΔG_{NH_2}) у рамках адитивної моделі екстракції субстратів [9; 11]. Порівняння розрахованої енергії пересольватації метиленового фрагменту та аміногрупи дає змогу оцінити величину внеску молекулярних фрагментів у ефективність міжфазового перерозподілу субстрату.

Вільну енергію пересольватації амінів визначали за формулою $\Delta G_{\text{ex}} = -RT \ln K_{\text{ex}}$, де K_{ex} – константа екстракції субстратів. Константа екстракції розраховувалась екстраполяцією залежності коефіцієнта розподілу субстратів від кількості атомів вуглецю в їхньому вуглеводневому радикалі на вісь ординат.

Залежність $\lg K_{\text{ex}}=f(n)$ в інтервалі $n = 4-7$ лінійно зростає і характеризується коефіцієнтом лінійної кореляції, що дорівнює 0,997 (рис. 1, б). На противагу цьому, у діапазоні $n = 7-9$ значення константи екстракції амінів другої групи гідрофобності приблизно однакові. Сталість значень $\lg K_{\text{ex}}$ гідрофобних амінів, на нашу думку, зумовлена проявом хімічних взаємодій між субстратом і мицелюю НПАР.

Слід зазначити, що залежність вільної енергії пересольватації від довжини вуглеводневого радикала амінів симбатна залежності їхньої константи екстракції від загальної гідрофобності.

Величина ΔG_{ex} у рамках адитивної моделі передається формулою

$$\Delta G_{\text{ex}} = \Delta G_{\Sigma \text{CH}_2} + \Delta G_{\Sigma \text{NH}_2}$$

Для кожної пари амінів за рівнянням

$$\Delta G_{\text{CH}_2} = \frac{\Delta G_{\text{ex}}^1 - \Delta G_{\text{ex}}^2}{\Delta n} \text{ розраховували величину } \Delta G_{\Sigma \text{CH}_2}$$

і знаходили середнє значення. А за рівнянням $\Delta G_{\text{NH}_2} = \Delta G_{\text{ex}} - n \Delta G_{\text{CH}_2}$ розраховували величину ΔG_{NH_2} .

Для субстратів першої умовно виділеної групи гідрофобності розраховані величини вільної енергії пересольватації молекулярних фрагментів аліфатичних амінів при переході їх у мицелярну фазу склали відповідно $\Delta G_{\text{CH}_2} = -1,57 \pm 0,09$ кДж/моль і $\Delta G_{\text{NH}_2} = 3,96 \pm 0,14$ кДж/моль. Отримані дані та їхнє порівняння з відповідними даними для класичних екстракційних систем за участю органічних розчинників свідчать про високу ефективність гідрофільної та гідрофобної сольватації молекулярних фрагментів субстратів у мицелярно-екстракційних системах. При цьому основну роль у міжфазовому розподілі довголанцюгових амінів відіграють саме гідрофобні взаємодії.

Висновки. Було досліджено основні закономірності міжфазового розподілу аліфатичних амінів у мицелярно-екстракційній системі на основі неіонної ПАР ОП-7. Установлено принципи відмінності екстракційної поведінки амінів у мицелярних середовищах порівняно з екстракцією органічними розчинниками. За характеристиками міжфазового розподілу показано доцільність розгляду трьох окремих груп субстратів залежно від їхньої гідрофобності. Специфічною особливістю розподілу амінів між водною та мицелярною фазами є висока ефективність гідрофобної та гідрофільної сольватації молекулярних фрагментів.

1. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, №10. – С. 1018-1028.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества – М., 1991. – С. 251.
3. Куличенко С.А. Розчинність та протондонольні властивості довголанцюгових карбонових кислот у водно-мицелярних розчинах аніонних та неіонних ПАР // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2000. – № 36. – С. 37-40.
4. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Мицелярна екстракція карбонових кислот фазами неіонного ПАВ ОП-10 при нагріванні // Журн. общей хим. – 2003. – Т. 73, № 6. – С. 909-913.
5. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – 58, № 6. – С. 586-589.
6. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Ищенко В.Б. Мицелярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 3. – С. 248-256.
7. Куличенко С.А., Шевченко А.М. Дифференцирующее действие эмульсий типа "масло в воде" на протолитические характеристики карбоновых кислот жирного ряда // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 1. – С. 80-84.
8. Куличенко С.А., Шевченко А.М. Протондонорные характеристики карбоновых кислот жирного ряда в эмульсиях "масло в воде", стабилизированных катионным ПАВ // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 67, № 2. – С. 99-103.
9. Чариков А.К., Осипов Н.Н. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе – Л., 1991.
10. Brouwer E. R., Hermans A. N. J., Lingeman H., Brinkman U. A. Th. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water by column liquid chromatography with fluorescence detection, using on-line micelle-mediated sample preparation // J. Chromatography A. – 1994. – Vol. 669, №1-2. – P. 45-57.
11. Doroshuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. Lyophilic properties of surfactant-rich phases of polyethoxylated alkylphenols formed at cloud point temperature // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 299, № 1. – P. 403-409.
12. Chen J., Khay Chuan Teo. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Analytica Chimica Acta. – 2001. – Vol. 450.
13. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – 59, № 4. – P. 767-773.
14. Matsumoto M., Takahashi T., Fukushima K. Synergistic extraction of lactic acid with alkylamine and tri-n-butylphosphate: effects of amines, diluents and temperature // Separation and Purification Technology. – 2003. – Vol. 33, № 1. – P. 89-93.
15. Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H. Phase separation in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants for protein separation // Trends Anal. Chem. – 1995. – Vol. 14, № 5. – P. 213-217.
16. Tarashira S., Murakami Y., Nishiyama M. Surfactant extraction and determination of ruthenium(III) as a thiocyanate complex // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – № 69.
17. Inoue T., Ohmura H., Murata, D. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 258. – P. 374-382.

Надійшла до редколегії 12.02.07

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

Н. Гонта, асп.,
В. Дорошук, канд. хім. наук,
С. Куліченко, канд. хім. наук,
О. Федорчук, асп.

СКЛАД І ЛІОФІЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ФЕНОЛ-ІНДУКОВАНИХ МІЦЕЛЯРНИХ ФАЗ НЕІОННОЇ ПАР TRITON X-100

Досліджено вплив фенолу на склад і ліофільні властивості міцелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100, сформованих при температурі помутніння.

The influence of phenol additions on the composition and lyophilic properties of the surfactant-rich phases of the non-ionic surfactant Triton X-100 formed at cloud point temperature was investigated.

Вступ. Міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння є високоефективним методом концентрування мікродомішок, що інтенсивно розвивається останнім часом [3; 6; 9]. Порівняно з екстракцією органічними розчинниками перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена досягненням високих коефіцієнтів концентрування, селективністю, екобезпечністю, простотою та зручністю відповідних гібридних аналітичних методик [5; 7; 8]. Міцелярна екстракція мікрокомпонентів ґрунтується на фазовому розшаруванні у розчинах неіонних ПАР (НПАР) при температурі помутніння. Так, неіонні ПАР розчиняються у воді завдяки утворенню водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга НПАР та молекулами води [2]. Руйнування таких зв'язків приводить до фазового розшарування і у системі утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелями міцелярна фаза НПАР та водно-міцелярний розчин НПАР з концентрацією, близькою до критичної концентрації міцелоутворення. Для концентрування використовується міцелярна фаза.

У літературі запропоновано декілька способів стимулювання фазового розшарування в розчинах неіонних ПАР. Класичним прийомом проведення фазового розшарування є нагрівання розчинів НПАР до температури помутніння [2]. Однак необхідність нагрівання в таких системах може обмежувати застосування міцелярно-екстракційного концентрування при аналізі лабільних субстратів. Альтернативою нагріванню може слугувати введення в розчини НПАР гідротропних домішок, зокрема фенолу, які ефективно знижують температуру помутніння [4; 10]. За певних умов помутніння та розшарування фаз можуть відбуватися вже при кімнатній температурі.

Ефективність фенол-індукованого міцелярно-екстракційного концентрування суттєво залежить від складу та ліофільних властивостей утворюваних міцелярних фаз. Однак у літературі практично відсутні відомості, які давали б можливість прогнозувати та раціонально змінювати параметри фазового розшарування в розчинах НПАР у присутності фенолу. Тому в роботі було досліджено вплив фенолу на склад і ліофільні властивості сформованих при температурі помутніння міцелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували неіонну ПАР Triton X-100 ("Merck"), що являє собою 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)феніл-поліетиленгліколь (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH). Фенол був кваліфікації "ч.д.а". Використовували малахітовий зелений (МЗ) кваліфікації "ч.д.а" і додецилсульфат натрію (ДДСН) ("Merck"). Робочі розчини Triton X-100, фенолу, МЗ і ДДСН готували розчиненням точної наважки у дистильованій воді. Спектри поглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46 і фотокалориметра КФК-3. Кислотність розчинів вимірювали за допомогою рН-метра "рН-340" із скляним електродом ЭСЛ-43-07.

Методика експерименту. Охолоджені до 3 °С водні розчини НПАР відомої концентрації, що містили всі необхідні компоненти (фенол, кислота-луг), поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 см³, закріплювали в штативі, занурювали у водяну баню й нагрівали до температури помутніння. Температуру контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Нагрівання розчинів проводили зі швидкістю ~ 1 °С / хв. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. За рахунок більшої густини міцелярної фази порівняно з густиною водної фази, утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Час фазового розшарування становив 15–30 хв.

Розподіл НПАР між водною і міцелярною фазами контролювали спектрофотометричним методом за реакцією утворення іонного асоціату малахітового зеленого із додецилсульфонат-аніоном, стабілізованого неіонним ПАР [1]. У роботі встановлено, що зі збільшенням вихідної концентрації Triton X-100 із 1 % до 5 %, залишкова концентрація препарату у водному розчині після фазового розшарування лінійно ($r=0,99$) зростає від 0,01 до 0,05 %.

Розподіл фенолу в міцелярно-екстракційній системі контролювали рН-метричним титруванням лугом.

Результати та їх обговорення. Селективність концентрування субстратів різної гідрофобності суттєво залежить від складу та ліофільних властивостей фази НПАР і, відповідно, від вмісту у фазі води, неіонної ПАР та фенолу. Склад міцелярної фази зручно передати за допомогою розрахунку мольних часток (μ) складових компонентів. З урахуванням присутності у фазі НПАР води, ліофільні властивості можна оцінити також за допомогою так званих ефективних чисел гідратації (χ_g). Число гідратації передає кількість молекул води, що припадає на один атом кисню поліоксиетиленового ланцюга молекули НПАР у міцелярній фазі після фазового розшарування. Слід відзначити, що при розрахунку χ_g враховується не тільки вода, яка безпосередньо зв'язана водневими зв'язками з поліоксиетиленовим ланцюгом НПАР, але й загальна кількість води в міцелярній фазі.

Склад і ліофільні властивості міцелярних фаз, утворених з індивідуальних розчинів Triton X-100.

Установлено, що в інтервалі концентрацій НПАР 1,0–2,5 % числа гідратації сформованих при нагріванні міцелярних фаз Triton X-100 практично не змінюються і знаходяться на рівні 11,9–11,3. При $C_{\text{НПАР}} > 2,5$ % спостерігається поступове зменшення значень χ_g . Так, фази утворені з 5 %-го розчину НПАР містять меншу кількість води і значення $\chi_g = 7,3$. Тобто фазам, що формуються з розведених розчинів, притаманні більш гідрофільні властивості порівняно з фазами, утвореними з більш концентрованих розчинів Triton X-100. Зміну ліофільних властивостей міцелярних фаз при $C_{\text{НПАР}} = 2,5$ % можна пояснити структурними переходами у водно-міцеляр-

ному розчині Triton X-100. Так, із збільшенням концентрації НПАР у розчинах зазвичай спостерігаються фазові переходи, які традиційно пов'язують із перегрупуванням мицелярних агрегатів. У більшості випадків такі переходи зумовлюють різку зміну фізичних і фізико-хімічних параметрів систем, зокрема поверхневого натягу, електропровідності, світлопоглинання, кислотності основних властивостей солюбілізованих реагентів тощо. Така фазова перебудова підтверджується також аналізом залежностей: $V_{M,\Phi} = f(\chi_r)$, $T_H = f(V_{M,\Phi})$, $\chi_r = f(T_H)$. Досліджені залежності змінюють свій характер при $C_{НПАР} = 2,5\%$ і підтверджують перебіг певних фазових перебудов у системі.

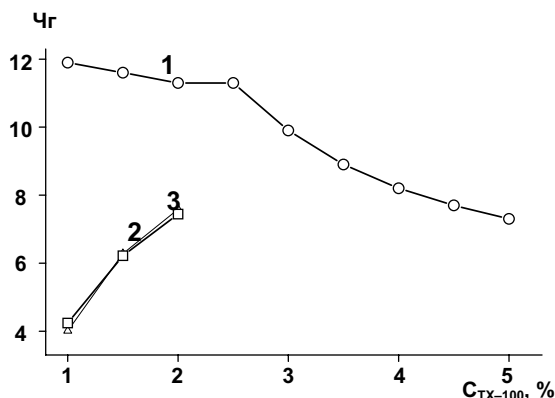


Рис. 1. Концентраційна залежність чисел гідратації утвореної при нагріванні мицелярної фази Triton X-100. $C_{Ph-OH} = \text{const} = 0(1), 0,50\%(2), 1,00\%(3)$.

У роботі встановлено, що мольна частка води (μ_{H_2O}) у фазах, сформованих з 1–5 %-вих розчинів Triton X-100 майже у сто разів перевищує мольну частку НПАР (μ_{TX-100}). Наприклад, значення μ_{TX-100} і μ_{H_2O} у мицелярних фазах, сформованих із 1 %-го НПАР становлять 0,8 і 99,2 % відповідно. У загальному випадку збільшення вмісту Triton X-100 у вихідному розчині приводить до зростання вмісту НПАР у мицелярній фазі і зменшення вмісту води. Цікаво, що обидві залежності також характеризуються локальними екстремумами при $C_{НПАР} = 2,5\%$, що добре узгоджується з розрахунками чисел гідратації.

Ліофільні властивості мицелярних фаз Triton X-100 у присутності фенолу. Введення у досліджувану систему фенолу значно зменшує гідратацію мицелярних фаз НПАР. Так, добавки 0,25 % гідротропу зменшують значення Чг фаз, утворених із 1 %-го розчину Triton X-100 з 11,3 до 3,7. Аналогічна тенденція спостерігається і для більш концентрованих розчинів НПАР (рис. 1). Примітно, що збільшення концентрації фенолу у широкому діапазоні практично не впливає на гідратацію мицелярних фаз і значення Чг не змінюються. Однак при критичному співвідношенні фенолу і НПАР, що відповідає виділенню максимального об'єму мицелярної фази, спостерігається різке зростання ефективних чисел гідратації. Подальше збільшення концентрації фенолу (понад критичну) знову сприяє зменшенню гідратації мицелярної фази.

Слід відмітити, що при підвищенні вмісту Triton X-100 у розчині й постійній концентрації фенолу спостерігається підвищення чисел гідратації. Так, при $C_{Ph-OH} = 0,5\%$ збільшення концентрації НПАР з 1 до 2 % приводить до двохразового зростання значень Чг. Логічно, що надлишок Triton X-100 перешкоджає ефективному заміщенню води фенолом у мицелярній фазі.

Установлено, що підвищення співвідношення C_{Ph-OH}/C_{TX-100} у вихідному розчині приводить до збільшення вмісту фенолу в мицелярній фазі та значення

μ_{Ph-OH}/μ_{TX-100} збільшується. При цьому в досліджуваному діапазоні концентрацій фенолу мольне співвідношення фенолу й води у фазі Triton X-100 менше порівняно з аналогічними співвідношеннями у водному розчині. Примітно, що залежності $(\mu_{Ph-OH}/\mu_{TX-100})_{M\Phi} = f(C_{Ph-OH}/C_{TX-100})$ характеризуються двома тангенсами кута нахилу. Так, досягнення величини $(\mu_{Ph-OH}/\mu_{TX-100})_{M\Phi} = 1$ – співвідношення НПАР : фенол = 1 : 1 – можливе при великому надлишку фенолу у вихідному розчині. При досягненні такого співвідношення спостерігається різке зростання вмісту фенолу в мицелярній фазі.

Зі збільшенням концентрації Triton X-100 при сталій концентрації фенолу значних змін у співвідношенні $\mu_{Ph-OH}/\mu_{НПАР} = f(C_{TX-100})$ не відбувається. Так, у діапазоні концентрацій НПАР 1–2 % у присутності 0,5 % фенолу співвідношення μ_{TX-100}/μ_{Ph-OH} змінюється в межах 1,42–1,55. Однак у разі підвищення концентрації фенолу за умов сталої концентрації НПАР відбувається збільшення співвідношень μ_{TX-100}/μ_{Ph-OH} . Так, при роботі з 1,5 %-вим розчином НПАР з підвищенням вмісту фенолу від 0,25 % до 1,00 % величина співвідношення μ_{TX-100}/μ_{Ph-OH} зменшується в інтервалі 1,85–0,66.

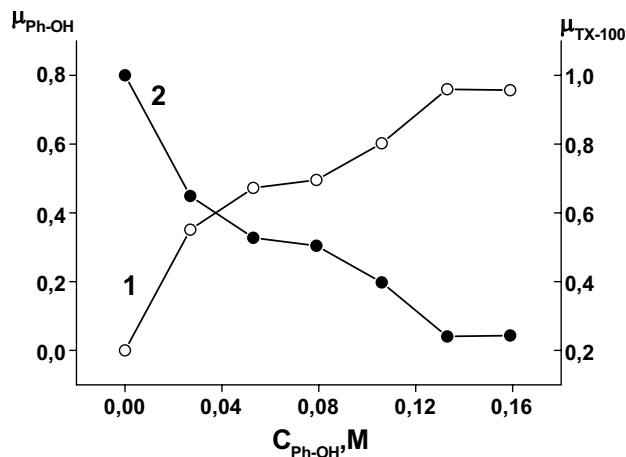


Рис. 2. Залежність мольних часток фенолу(1) та Triton X-100(2) у мицелярній фазі від концентрації фенолу. $C_{TX} = 1,5\%$

Також у роботі розраховано мольні частки Triton X-100 (μ_{TX-100}) і фенолу (μ_{Ph-OH}) у мицелярній фазі НПАР. У загальному випадку, збільшення концентрації фенолу у вихідному розчині приводить до зростання вмісту фенолу у мицелярній фазі та зменшення вмісту в ній НПАР (рис. 2). Наприклад, значення μ_{Ph-OH} і μ_{TX-100} у фазах, сформованих із 1,5 %-го розчину НПАР у присутності 0,25 % фенолу становлять відповідно 0,35 і 0,65 %. При збільшенні вмісту фенолу до 1,25 % значення μ_{Ph-OH} і μ_{TX-100} у мицелярних фазах становлять 0,76 і 0,24 %, відповідно. Цікаво, що зміни характеру залежності μ_{Ph-OH} та $\mu_{TX-100} = f(C_{Ph-OH})$ при $C_{НПАР} = 1,5\%$ спостерігаються строго при $\mu_{Ph-OH}/\mu_{НПАР} = 1$, що додатково підтверджує наявність декількох механізмів взаємодії фенолу з поліоксиетиленовим ланцюгом молекули НПАР.

Висновки. У роботі досліджено вплив фенолу на ліофільні властивості мицелярних фаз неіонної ПАР Triton X-100, утворених при температурі помутніння. Показана можливість цілеспрямованого регулювання складу та властивостей фенол-індукованих мицелярних фаз для їхнього ефективного використання з метою концентрування.

1. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. Ионные ассоциаты катиона малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом для спектрофотометрического определения неионогенных ПАВ // Изв. вузов. Хим. и химическая технология. – 1991. – Т. 34, № 6. – С. 41–44.
 2. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М., – 1982. 3. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028. 4. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95, № 22. – P. 8989–8995.
 5. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction // Talanta. – 2004. – Vol. 64, № 4. – P. 853. 6. Hinze W.L. Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations

(cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – Vol. 24, № 2. – P. 133–177. 7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неиононного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // ЖАХ. – 2005. – Т. 60, № 5. – С. 458.
 8. Shariati S., Yamini Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 298, № 1. – P. 419. 9. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, № 11. – P. 4150–4168. 10. Wang Z., Zhao F., Li D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces. – 2003. – Vol. 216, № 1–3. – P. 207.

Надійшла до редколегії 28.02.07

УДК 543.62:543.21+541.183

В. Зайцев, д-р хім. наук,
 О. Трохименко, канд. хім. наук,
 В. Самусева, інж.

ІОНООБМІННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕТИЛСУЛЬФОКРЕМНЕЗЕМУ

Визначено динамічні іонообмінні характеристики кремнезему з ковалентно закріпленими етилсульфокислотними групами. Установлено, що даний іоніт проявляє властивості сильнокислотного катіоніту, що сорбує метали за електростатичним механізмом.

Dynamic ion-exchange properties of silica immobilized with covalent ethyl-sulphonic groups was studied. It was found that this ionexchanger had properties of strong-acid ionexchanger and adsorbed metals by electrostatic mechanism.

Вступ. Актуальним для процесів водоочищення, концентрування та розділення катіонів металів є створення іонообмінників на основі неорганічних матеріалів [7]. Широковживані іонообмінники на основі органічних високомолекулярних сполук, що містять сульфогрупи [2], мають ряд недоліків, а саме: низьку термічну та радіаційну стійкість, повільне встановлення сорбційної рівноваги, здатність у розчинах до набухання. Перелічені недоліки відсутні в іонообмінниках на основі кремнеземів з ковалентно закріпленими іонообмінними групами, зокрема органічними сульфокислотами [11]. Дані матеріали мають значні перспективи, зокрема як адсорбенти [8], каталізатори [10], аніоно- та катіонообмінники [6], а також для використання у високоефективній рідинній іонообмінній хроматографії [9].

Мета роботи – визначити головні іонообмінні характеристики кремнезему з ковалентно закріпленими на його матриці етилсульфокислотними групами та встановити ряди сорбції катіонів низки металів на цьому матеріалі.

Об'єкти й методи дослідження. Катіоніт з ковалентно закріпленими етилсульфокислотними групами синтезували за методикою, що включає взаємодію NaHSO_3 з C_2H_5 -групами, прищепленими на SiO_2 [1]. Концентрацію іонообмінних етилсульфокислотних груп визначали методами потенціометричного та кондуктометричного титрування. Іонообмінні характеристики іоніту вивчали в динамічних умовах, регулюючи швидкість пропускання розчинів через колонку із сорбентом перистальтичним насосом НП-1М. Розчини хлоридів чи нітратів металів готували за загальноприйнятими методиками [5;13]. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160М. Електропровідність розчинів вимірювали мостом змінного струму Р-5058 з робочою частотою 1 кГц.

Визначення концентрації іонообмінних груп, закріплених на кремнеземній матриці, методом потенціометричного титрування. У стакан об'ємом 50 cm^3 вміщували 0,1000 г етилсульфокремнезему, додавали 25 cm^3 0,01 моль/дм³ розчину хлориду натрію і для врівноваження іонообмінних процесів витримували протягом 24 год. Після цього суспензію відтитровували 0,01 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію. За перегином на кривій титрування чи за положенням максимуму диференційної кривої титрування знаходили об'єм титранту, витрачений для досягнення точки еквівалентності.

Концентрацію іонообмінних груп на поверхні етилсульфокремнезему розраховували за формулою [12]:

$$N = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{g},$$

де N – концентрація іонообмінних груп на поверхні іоніту, ммоль/г; C_{NaOH} – концентрація титранту, моль/дм³; V_{NaOH} – об'єм титранту, який витрачено для досягнення точки еквівалентності, дм³; g – наважка іоніту, г.

Визначення концентрації іонообмінних груп, закріплених на кремнеземній матриці, методом кондуктометричного титрування. Суспензію 0,1000 г сорбенту в 30 cm^3 деіонізованої води, витриману протягом 24 год, титрували 0,0225 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію в посудині Арреніуса з електродами з невороненої платинові жерсті. Концентрацію іонообмінних груп розраховували за формулою, яку наведено раніше.

Підготовка іоніту для проведення сорбційних досліджень. Через скляну колонку розміром 0,5x10 см, що містила 0,500 г катіоніту, пропускали 0,1 моль/дм³ соляну кислоту зі швидкістю 1 cm^3 /хв до рН_{елюату} ≈ 1. Надлишок кислоти видаляли, пропускаючи через колонку з іонітом дистильовану воду до рН_{елюату} ≈ 4,5÷5.

Вивчення іонообмінних характеристик сорбенту в динамічних умовах. Через колонку, що містила 0,500 г підготовленого катіоніту, зі швидкістю 1 cm^3 /хв пропускали 0,002 моль/дм³ розчини солей металів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+}). Відбирали елюат порціями по 2 cm^3 і вимірювали рН елюату. Величини динамічної обмінної ємності іоніту "до проскоку" і повної динамічної обмінної ємності розраховували за формулами [12]:

$$\text{ДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} C_i \cdot V_a \cdot 1000}{g}; \quad \text{ПДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^m C_i \cdot V_a \cdot 1000}{g},$$

де ДОЕ – динамічна обмінна ємність іоніту "до проскоку", ммоль/г; ПДОЕ – повна динамічна обмінна ємність іоніту, ммоль/г; C_i – концентрація кислоти в кожній порції елюату, що виділилася в результаті іонообмінного процесу, ммоль/дм³; V_a – об'єм порції елюату, дм³; g – наважка іоніту, г.

Результати та їх обговорення. Широковживаним методом для визначення концентрації іоногенних груп та ступеня їхньої дисоціації є метод потенціометричного титрування. Аналіз кривої потенціометричного титру-

вання іонів дає інформацію про діапазон рН, в якому ефективно буде працювати іонообмінник. Проте в разі іонів, що мають кілька типів іонообмінних груп, доцільно використовувати методи, які дозволяють визначати концентрацію іоногенних груп певного типу, зокрема методи кондуктометрії та кондуктометричного титрування. Відомо [3], що немодифікований силікагель проявляє властивості слабкокислотного катіоніту, іонообмінними групами якого є силанольні групи. З огляду на це, для визначення концентрації іонообмінних центрів на поверхні кремнеземної матриці даного іоніту нами використано обидва згаданих методи.

Було встановлено, що крива потенціометричного титрування етилсульфокремнезему має вигляд кривої титрування сильнокислотних катіонообмінників [9] і характеризується чітким перегином в точці еквівалентності. Згідно з результатами потенціометричного титрування концентрація іонообмінних груп на поверхні досліджуваного кремнезему становила (310 ± 10) мкмоль/г. Крива кондуктометричного титрування етилсульфокремнезему лугом аналогічна за своїм виглядом до кривої кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою. Розрахована концентрація етилсульфокислотних груп за результатами методу кондуктометричного титрування становила (260 ± 10) мкмоль/г. Різниця між значеннями концентрації іонообмінних груп, знайдених потенціометричним та кондуктометричним методами пояснюється особливістю застосування кондуктометрії. Останнім методом визначаються лише іммобілізовані групи, тоді як рН-потенціометрія не розрізняє іммобілізовані групи, та ті, що знаходяться в розчині [4]. Можна припустити, що на додаток до 260 мкмоль/г ковалентно закріплених груп сульфокислоти, до 50 $(310 - 260)$ мкмоль/г кислоти знаходиться в адсорбованому вигляді на межі розподілу розчин – іонообмінник.

Головною характеристикою іонів, що визначає можливість їхнього продуктивного використання, є величина обмінної ємності [11], визначена в статичних чи динамічних умовах. Величини динамічної обмінної ємності (ДОЄ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ), є важливими для визначення і передбачення можливого використання іоніту з метою групового концентрування іонів металів, препаративних задач відокремлення катіонів від аніонів та водоочистки. У табл. 1 наведено розраховані за експериментальними даними величини ПДОЄ та ПДОЄ етилсульфокремнезему за дослідженнями іонами металів. Звертає на себе увагу те, що значення ПДОЄ в 1–3 рази менші за концентрацію закріплених іонообмінних груп. Лише іони деяких високозарядних металів (лантану та заліза) повністю заміщують протони закріпленої сульфокислоти. ПДОЄ етилсульфокремнезему для іонів алюмінію та хрому менша за таку у статичних умовах (табл. 1) Зменшення іонообмінної ємності для цих елементів може пояснюватися інертністю їхніх аква- та гідроксокомплексів. Більшість двозарядних катіонів мають приблизно однакову ПДОЄ – 100 мкмоль/г. Закономірне підвищення ємності (до 140 мкмоль/г) спостерігається для іонів барію та свинцю, тобто для іонів, що мають високу спорідненість до сульфогруп. Для однозарядних катіонів металів збільшення ПДОЄ корелює із збільшенням іонного радіуса іонів, табл. Особливістю використання етилсульфокремнезему є те, що значення ДОЄ та ПДОЄ для більшості вивчених іонів близькі (різниця становить не більше 10 %), (табл. 1). Це свідчить про швидке встановлення адсорбційної рівноваги та про кінетичну доступність іонообмінних центрів на поверхні даного іонообмінника. Така поведінка етилсульфокремнезему суттєво відрізняє його від відомих іонообмінних смол.

Таблиця 1. Величини ДОЄ та ПДОЄ етилсульфокремнезему для іонів металів при концентрації їхніх вихідних розчинів $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ і швидкості пропускання крізь колонку $1 \text{ см}^3/\text{хв}$ ($n = 3$, $P = 0,95$)

Іон металу	ДОЄ мкмоль/г	ПДОЄ, мкмоль/г	Іон металу	ДОЄ мкмоль/г	ПДОЄ, мкмоль/г
Li ⁺	52±5	60±6	Ni ²⁺	90±2	96±3
Na ⁺	67±8	73±9	Cd ²⁺	93±7	98±5
K ⁺	100±2	110±5	Pb ²⁺	101±5	111±8
Cs ⁺	120±5	140±7	Al ³⁺	86±3	122±5
Ca ²⁺	76±4	79±6	Cr ³⁺	98±5	131±6
Ba ²⁺	129±3	140±5	Fe ³⁺	234±5	255±7
Cu ²⁺	80±2	83±4	La ³⁺	235±5	262±6

Як відомо [9], величини ДОЄ не є постійними, а залежать від умов проведення іонообмінного процесу, зокрема від швидкості пропускання крізь колонку розчинів солей та їхньої концентрації, параметрів колонки тощо. На рис. 1 наведені результати вивчення оптимальних умов використання іонообмінника в Н-формі для динамічного концентрування іонів міді. Як видно з рисунка, збільшення швидкості пропускання розчинів солей металів крізь колонку ($0,5 \times 10 \text{ см}$) приводить до симбатного зменшення величин ДОЄ. Тому для раціонального використання досліджуваного іонообмінника при динамічному концентруванні іонів металів доцільно пропускати розчини крізь колонку зі швидкістю не більше $2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Виявлені закономірності дають підставу стверджувати, що кремнезем із ковалентно закріпленими групами сульфокислоти має іонообмінні властивості і може бути віднесений до класу сильно кислотних іонообмінників з електростатичним характером взаємодії іонообмінних груп з іонами металів. При сталих швидкостях пропускання, динамічна обмінна ємність адсорбенту зростає від 60 (для Li) до 260 (для Fe та La) мкмоль/г пропорційно зростанню густини заряду на іоні металу.

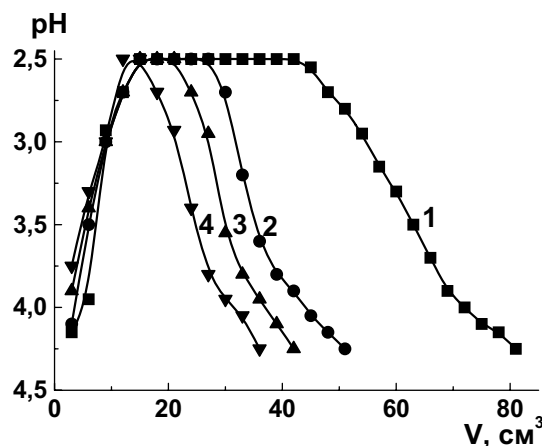


Рис. 1. Залежність значення pH послідовних порцій елюату об'ємом 2 см^3 від загального об'єму $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчинів Cu, пропущених крізь колонку при різних швидкостях (мл/хв: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8)

1. Алексеев С.А., Зайцев В.Н., Фрессар Ж. // Изв. АН России. Серия хим. – 2003. – Т. 52, №2. – С. 348-353. 2. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. – Наука, 1971. 3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков, 1997. 4. Зайцев В. Н., Кобылинская Н. Г. // Изв. АН. Серия хим. – 2005. – № 8. – С. 1881-1884. 5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964. – С. 262-279. 6. Кудряцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. // Успехи хим. – 1989. – Т. 58. – С. 684-704. 7. Кудряцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов А.М. // Журн. аналит. хим. – 1989. – Т. 38, № 1. – С. 22-25. 8. Лисичкин Г.В.,

Кудряцев Г.В. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. – М., 1986. 9. Набиванец Б.И., Сухан В.В., Лисенко О.М. Основы хроматографического анализа. – К., 2002. 10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев, 1991. 11. Фейзилов Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М., 1988. 12. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М., 2003. – С. 380. 13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М., – 1970.

Надійшла до редколегії 24.01.06

УДК:541.64:771.53

Н. Березина, асп.,
В. Сиромятніков, д-р хім.наук,
К. Гребенюк-Морозова, інж.,
І. Лисова, інж.

КОПОЛІМЕРИ N-ВІНІЛКАРБАЗОЛУ З АНТРАЦЕНВІСНИМИ МЕТАКРИЛАТАМИ ТА ФОТОНАПІВПРОВІДНИКОВІ ШАРИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Розроблено кополімери 9-антриметилового та 9-антрилетилового естерів метакрилової кислоти з N-вінілкарбазолом та з 3-йод-N-вінілкарбазолом. Досліджено спектральні та електрофотографічні властивості синтезованих кополімерів. Плівки на основі цих кополімерів мають вищу світлочутливість порівняно з полівінілкарбазольними і можуть застосовуватись для запису голограм.

Copolymers of 9-anthrylmethyl and 9-anthrylethyl esters of methacrylic acid with N-vinylcarbazole and 3-iodo-N-vinylcarbazole were developed. For synthesized copolymers their spectral and electrophotographic properties were studied. Films based on these copolymers possess more high photosensitivity in comparison with polyvinylcarbazole ones and can be applied for hologram recording.

Вступ. Матеріали на основі функціональних полімерів та їхніх композицій з органічними барвниками і сполученими сполуками, які здатні змінювати свої фото- і електрофізичні характеристики під дією поглинутого світла видимого, ближнього ІЧ-діапазону або зовнішнього електричного поля, виконують роль "розумних" полімерів при використанні як середовищ для запису і відтворення оптичної інформації, перетворення сонячної енергії, керування випромінюванням світла [6–8].

Однією з актуальних проблем при створенні таких матеріалів є сенсibilізація фотоефекту, тобто цілеспрямована зміна їхніх спектрів і величини фотоелектричної чутливості.

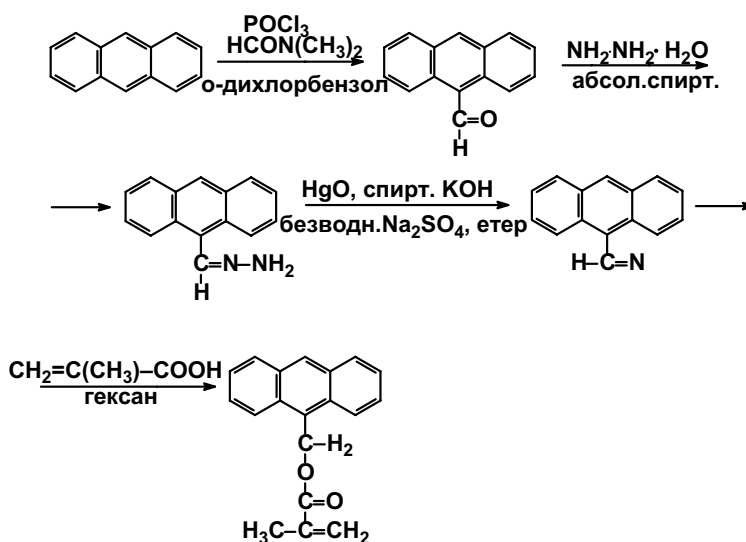
Аналіз літературних даних останніх років показує, що поряд із карбазолом [2] широкого застосування як фотонапівпровідник набув унікальний за своїми властивостями

антрацен. У зв'язку з цим особливий інтерес викликають полімери, що містять хімічно зв'язаний антрацен [3].

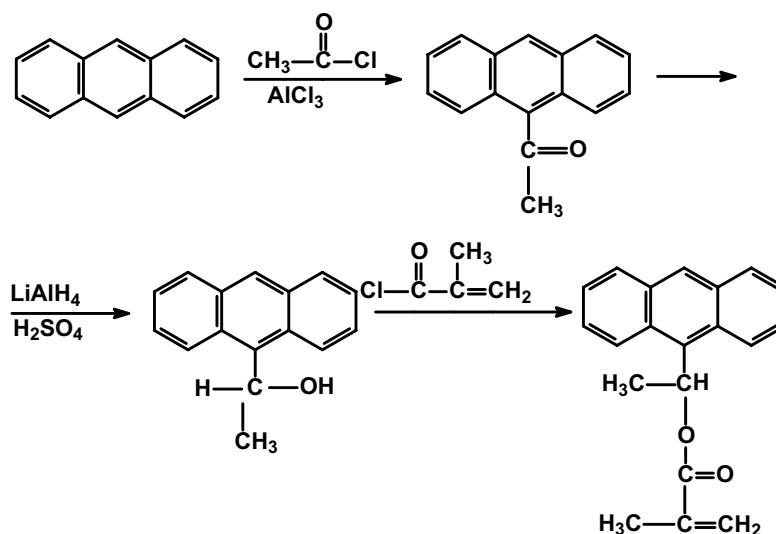
Об'єкти й методи дослідження. Метою роботи був синтез кополімерів, які містять у бічному ланцюгу одночасно молекули антрацену й карбазолу та поглинають світло в більш довгохвильовій області спектра.

Як антраценовісні мономери були вибрані 9-антриметилловий естер метакрилової кислоти (АМЕМАК) і 9-антрилетилловий естер метакрилової кислоти (АЕЕМАК). З літературних даних [6] відомо, що активність цих мономерів подібна до активності метакрилату, радикальна кополімеризація з вінілароматичними сполуками йде по вінільний групі, не обтяжена побічними гомолітичними реакціями, і фотохімічно ці мономери стійкі.

Мономери одержували за вдосконаленими методами синтезу із проміжних продуктів [5; 4; 1].



Синтез 9-антрилетилового естеру метакрилової кислоти здійснювали за такою схемою:

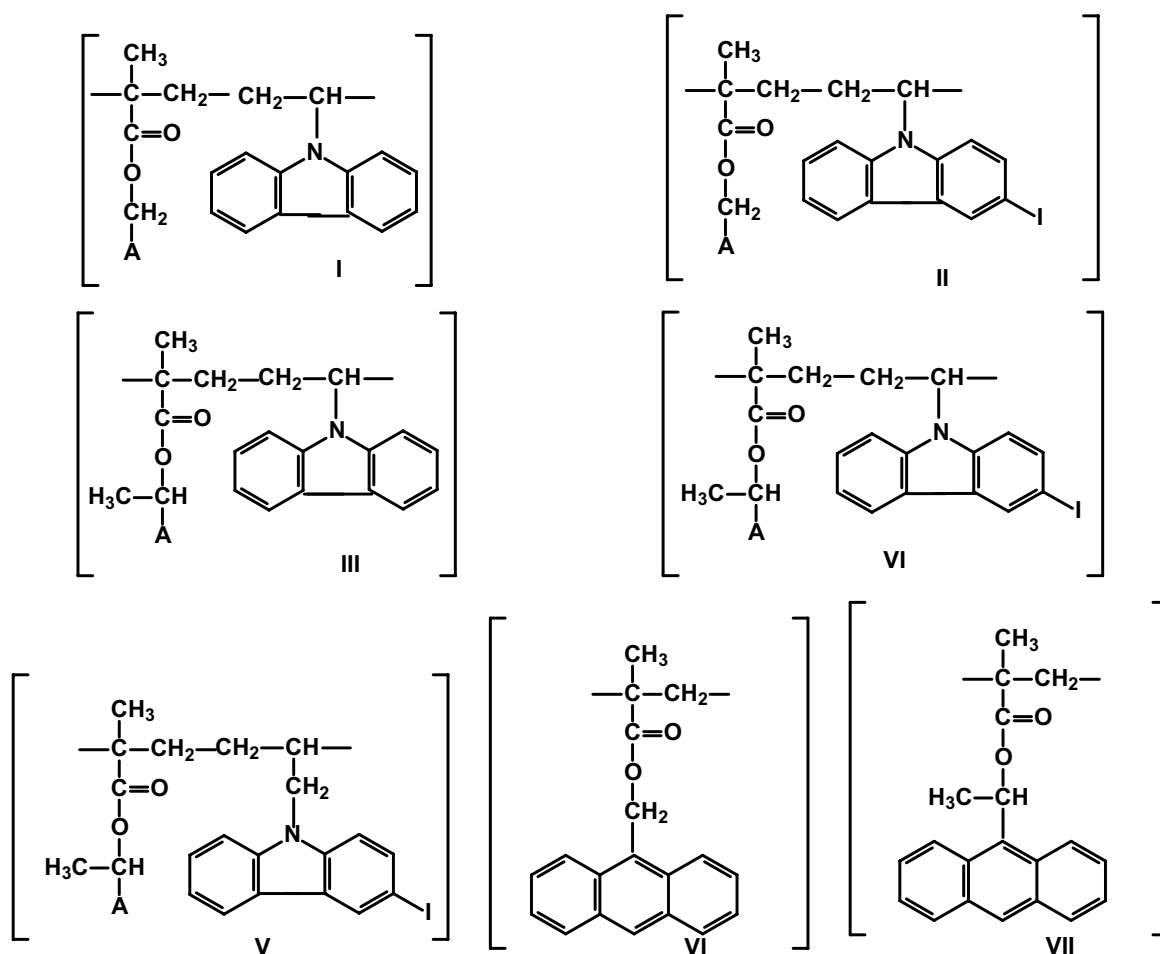


Усі мономери та проміжні продукти охарактеризовані спектрами поглинання, температурами плавлення та елементним аналізом.

З метою створення полімерного фотопровідника, який виявляє високу чутливість у довгохвильовій області спектра, була проведена кополімеризація АМЕМАК і АЕЕМАК з 9-вінілкарбазолом (ВК), з 3-йод-9-вінілкарбазолом.

Кополімеризацію проводили за радикальним механізмом, використовуючи як ініціатор АІБН, в атмосфері азоту в запаяних ампулах. Як розчинники використовували толуол, диметилформамід, етилацетат. Температура полімеризації становила 60–100 °С, час полімеризації – 10–40 год.

Нижче наведено структурні формули елементарних ланок синтезованих кополімерів.



Результати та їх обговорення. Отримані кополімери та гомополімери – аморфні порошки жовтого кольору, здатні утворювати плівки. Температура розм'якшення гомополімерів знаходиться в інтервалі 90–140 °С. Вони добре розчиняються в бензолі, толуолі, діоксані та ін.

Склад кополімерів визначали за елементним аналізом і спектральними даними.

Із спектрів поглинання полімерів I–VII (рис. 1), знятих в діоксані, видно, що максимуми поглинання кополімерів повністю збігаються з максимумами поглинання гомополімерів VI, VII і знаходяться в області 385, 402, 425 нм, тобто карбазольне кільце не впливає на спектр поглинання кополімерів, що, очевидно, пов'язано зі значною відстанню, на якій містяться антраценове та карбазольне кільця від основного полімерного ланцюга.

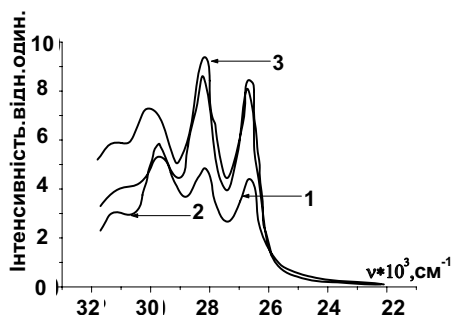


Рис. 1. Спектри поглинання в діоксані: кополімери: 1 – АМЕМАК-I-BK(1:1) + 5 % ТНФ; 2 – АМЕМАК-стирол (1:1) + 5 % ТНФ; 3 – АМЕМАК-BK(1:1) + 5 % ТНФ

Для оцінки придатності синтезованих полімерів як інформаційних середовищ у засобах сучасної техніки вивчали їхні фотографічні характеристики. Плівки з полімерів товщиною 3–5 мкм, одержані з 10 %-вих толуольних розчинів, досліджували в електрофотографічному режимі. Результати досліджень наведено в табл. 1. Для порівняння в ній також подано електрофотографічні характеристики відомого фотонапівпровідника – полівінілкарбазолу (ПВК).

З таблиці видно, що синтезовані кополімери є високоефективними матеріалами, в яких практично відсутній темновий спад потенціалу. Полімери мають власну fotocутливість в УФ області спектра, а також помітну власну fotocутливість у видимій області спектра, причому ця чутливість ви-

ща, ніж у ПВК. Полімери утворюють fotocутливі комплекси з перенесенням заряду (КПЗ) з речовинами акцепторного типу. Чутливість таких комплексів зсунута батохромно (400–800 нм). З табличних даних видно, що найбільшу чутливість мають кополімери II і IV.

Таблиця 1. Електрофотографічні властивості синтезованих кополімерів

Копо-лімер	$U_{\text{max}}^{\text{зар}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{Т}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{УФ}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{бл}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{бл}}, \text{В}^*$
I	585	10	145	65	180
II	590	20	190	80	220
III	480	0	155	100	200
IV	560	0	280	180	360
V	550	0	160	110	220
VI	500	20	125	50	130
VII	550	0	135	100	180
ПВК	440	25	110	50	120

*Характеристики наведені для полімерів, сенсибілізованих 5 % ТНФ.

При порівнянні спектрів поглинання КПЗ кополімеру АМЕМАК з №I-BK (1:1) + 5 % ТНФ зі спектром fotocутливості кополімеру АМЕМАК з №I-BK (1:1) + 5 % ТНФ, видно, що спектр fotocутливості фотоефекту в основному подібний до спектра оптичного поглинання КПЗ.

Антраценвмісні кополімери утворюють з толуолу прозорі гнучкі плівки з високою fotocутливістю. Це дало можливість дослідити їх для запису інформації в голографічному режимі. Придатність плівки для голографічного запису інформації оцінюється значеннями дифракційної ефективності та порогової fotocутливості. Голографічні параметри для полімерів I і II: полімер I $E_{\text{пор}} \text{ Дж/см}^2 - 8,5 \cdot 10^{-7}$; $\eta, \% - 18$; полімер II $E_{\text{пор}} \text{ Дж/см}^2 - 4,0 \cdot 10^{-7}$; $\eta, \% - 15$.

Висновки. Дослідження показали, що порогова fotocутливість антраценвмісних кополімерів знаходиться на рівні fotocутливості носіїв, які використовуються в одношарових фототермопластичних системах. Це відкриває можливість їхнього застосування в різних способах запису інформації.

1. Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Усов Д., Г Соколов Н.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2001. – 37, № 1 – С. 8–11.
2. Заявка Великобритании № 2358018, 2001. 3. Ищенко А.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – 34, № 4 – С. 241.
4. Кабанов В.Я. // Хим. высоких энергий. – 2000 – 34, № 4 – С. 243.
5. Краковяк М.К., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Синтез и сополимеризация антраценсодержащих мономеров акрилового ряда. – М., 1972.
6. Пат. США 6242161, 2001. 7. Походенко В.Д., Губа Н.Ф. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1994. – 30, № 5. – С. 241. 8. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. // Химия на основе карбазола. – Новосибирск, 1995.

Надійшла до редколегії 10.05.06

УДК 541.64

О. Савчук, інж.,
Л. Вретік, канд. хім. наук,
В. Загній, канд. хім. наук,
В. Сиромятніков, д-р хім. наук

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАКРИЛОЇЛАМІНОНАФТИЛМЕТАКРИЛАТІВ

Синтезовано й досліджено реакційну здатність в умовах радикальної терполімеризації для диметакрильних похідних 1,4-амінонафтолу та 1,5-амінонафтолу. Показано, що розраховані кінетичні параметри полімеризації близькі до відповідних значень для диметакрилатів на основі 4-амінофенолу та 4-(2-аміноетил)фенолу. Проте на відміну від фенілдиметакрилатів для нафтилдиметакрилатів лінійні розчинні полімери можна одержати за ступенів конверсії до 70 %.

Dimethacrylates of 1,4-aminonaphthole and 1,5-aminonaphthole have been synthesized and their reactivity in conditions of radical polymerization have been investigated. Kinetic parameters of their polymerization are similar to the values of corresponding parameters obtained for dimethacrylates based on 4-aminophenol and 4-(2-aminoethyl)phenol. In contrast with phenyldimethacrylates, linear soluble polymer products could be obtained up to 70 % conversion.

Вступ. Дана робота є продовженням досліджень зі створення нових біфункціональних мономерів, радикальною полімеризацією яких можна одержати полімери з вільними метакрилоїльними зв'язками, здатними до подальших фото- та термоперетворень. Метою проведених експериментів є: синтез диметакрилоїльних похі-

дних 1,4- та 1,5-нафтолів; визначення їхньої реакційної здатності в умовах термоініційованої радикальної полімеризації; одержання розчинних полімерних продуктів.

Об'єкти й методи дослідження. Для досліджень було синтезовано мономер 4-диметакрилат 1,4-амінонафтолу та диметакрилат 1,5-амінонафтолу за нижче-

© Савчук О., Вретік Л., Загній В., Сиромятніков В., 2007

наведеними методиками. Спектри ^1H ЯМР записували на спектрометрі "Varian Mercury 400". ІЧ-спектри знімали за допомогою ІЧ-Фур'є-спектрометра "Nicolet Nexus-470" у таблетках КВг. Дилатометричне дослідження кінетики полімеризації проводили за стандартною методикою [3] у розчинах ДМФА, використовуючи як ініціатор ДАК (0.0023 моль/л) та при концентрації мономерів 0.1720 моль/л при температурі 80 °С. Як осаджувач використовували етанол.

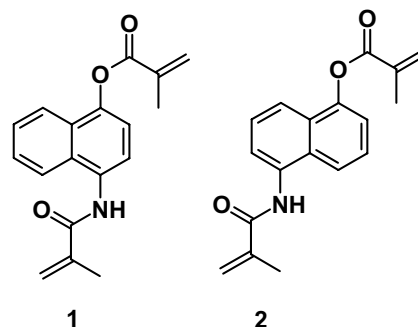
Методика експерименту. Синтез мономерів. Синтез диметакрилату 1,4-фенолу описано в роботі [2]. Синтез диметакрилату 1,4-амінонафтолу проводили у дві стадії. На першій стадії отримували 4-(метакрилоїламіно)нафтол. Суміш 4.0 г (0.02 моль) 1,4-амінонафтолу солянокислого, 1.7 г ацетату натрію (0.02 моль) та 3.1 г (0.02 моль) метакрилового ангідриду нагрівали до кипіння і кип'ятили 1.5 год у круглодонній колбі зі зворотним холодильником. Після охолодження випав осад аміду (2.3 г, вихід 51 %). Його відфільтровували і без очищення вводили в реакцію повторного метакрилювання. Для цього осад аміду розчиняли в 10 мл ДМФА, додавали 1.7 г триетиламіну (0.015 моль) і повільно, при постійному перемішуванні та охолодженні до 10 °С, по краплях додавали 1.9 г (0.015 моль) хлорангідриду метакрилової кислоти. Реакційну суміш витримували ще 5 год при кімнатній температурі, відфільтровували осад триетиламіну солянокислого та фільтрат висаджували у 10-кратний надлишок води. Одержаний осад відфільтровували, промивали водою до нейтральної реакції за лакмусом. Після висушування отримували 1.6 г диметакрилату 1,4-амінонафтолу (вихід 54 %). Після потрійної перекристалізації з толуолу (отримували продукт з виходом 17 %. $T_{пл.}=120-122^\circ\text{C}$, $R_f=0.5$ (елюент – ацетон:гексан:толуол=4:5:7).

^1H ЯМР-ідентифікація (400 МГц, DMCO-d_6), м.ч.: 9.85 (s, NH), 7.98 (d, 1H, Ar), 7.82 (d, 1H, Ar), 7.57 (m, 3H, Ar), 6.49 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 6.49 (s, 2H, Ar), 6.02 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.97 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.55 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 2.15 (s, 3H, CH_3), 2.07 (s, 3H, CH_3). ІЧ-ідентифікація (KBr), cm^{-1} : 3324 (NH), 3071, 2981 (алкіл), 1736 (C=O), 1658 (амід I), 1617 ($=\text{CH}_2$), 1526 (амід II), 1390 (C=C-C=O), 1267 (естер), 1223 (амід III), 1149 (C-O), 1010, 955, 875 ($\text{CH}_2=$, естер), 855 ($\text{CH}_2=$, амід), 805 (2 сусідні C-H сусідні аром.), 764 (4 сусідні C-H сусідні аром.), 645 (амід IV).

Синтез диметакрилату 1,5-амінонафтолу проводили в круглодонній колбі із зворотним холодильником таким чином: до 5 г (0.03 моль) 1,5-амінонафтолу додавали 10 мл (0.094 моль) метакрилового ангідриду і 10 крапель сірчаної кислоти. Поставили на силіконову баню і при 80 °С нагрівали 1 год, потім підняли температуру до 90 °С і нагрівали ще 3 год. Висаджували в дистильовану воду. Виділений осад сушили та перекристалізовували спочатку із суміші толуол : гексан = 1 : 5, а потім утворений осад розчиняли в мінімальній кількості ацетону і висаджували в 300 мл 10 %-го розчину NaOH. Осад відфільтровували і ще раз перекристалізовували із суміші гексану з толуолом. Одержали 1 г диметакрилату. Вихід 11 % $T_{пл.} = 134-135^\circ\text{C}$, $R_f = 0.89$ (елюент ацетон : гексан : бензол = 4 : 5 : 7).

^1H ЯМР-ідентифікація (400 МГц, DMCO-d_6), м.ч.: 9.86 (s, 1H, NH), 7.89 (d, 1H, Ar), 7.71 (d, 1H, Ar), 7.61 (d, 1H, Ar), 7.56 (t, 2H, Ar), 7.29 (d, 1H, Ar), 6.48 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 6.01 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.96 (m, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.54 (s, 1H, $=\text{CH}_2$), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3). ІЧ-ідентифікація (KBr), cm^{-1} : 3306 (NH), 2979 (алкіл), 1732 (C=O), 1661 (амід I), 1621 ($=\text{CH}_2$), 1526 (амід II), 1407 (C=C-C=O), 1321 (естер), 1261 (естер), 1211 (амід III або C-O-C), 1149 (C-O), 1014, 938, 888 ($\text{CH}_2=$, естер), 858 ($\text{CH}_2=$, амід), 788 (3 сусідні C-H аром.), 643 (амід IV).

Результати та їх обговорення. Диметакрилат 1,4-амінонафтолу (1) одержували у дві стадії, метакрилюванням 1,4-амінонафтолу солянокислого метакриловим ангідридом, виділяючи проміжний продукт (амід). Синтез диметакрилату 1,5-амінонафтолу (2) проводили в одну стадію метакрилюванням 1,5-амінонафтолу 3-кратним надлишком метакрилового ангідриду. Чистоту й будову синтезованих сполук доведено методами ПМР та ІЧ-спектроскопії та за допомогою ТШХ.



Для оцінки реакційної здатності синтезованих мономерів було проведено дослідження кінетики їхньої радикальної гомополімеризації дилатометричним методом у ДМФА при температурі 80 °С в атмосфері аргону. Конверсію визначали ваговим методом. На рис. 1 зображено кінетичні криві полімеризації нафталінвмісних мономерів (криві 1 і 2) порівняно з кривими, одержаними у попередніх дослідженнях для фенолівмісних диметакрилатів (криві 3 і 4, структурні формули мономерів наведено в табл. 1).

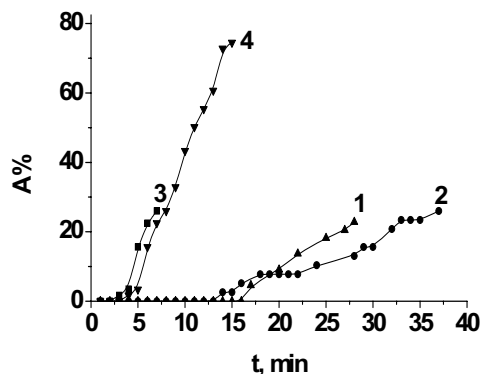


Рис. 1. Кінетичні криві гомополімеризації метакрилоїламіноарилметакрилатів при 80 °С: 1 – диметакрилат 1,4-нафтиламіну; 2 – диметакрилат 1,5-нафтиламіну; 3 – 4-метакрилоїламідофеніл метакрилат; 4 – 4-метакрилоїламідофенетил метакрилат

Полімеризаційну здатність можна оцінити за швидкістю та константою полімеризації. Оскільки лише за невеликих ступенів перетворення можна вважати, що полімеризація відбувається лише по одному метакрилоїльному подвійному зв'язку, усі розрахунки по стаціонарних ділянках кінетичних кривих проводили при конверсіях мономерів менше 15 %. Розраховані кінетичні параметри полімеризації мономерів 1 і 2 наведено в табл. 1. Для порівняння в ній також наведено значення V_p та K_c диметакрилатів на основі 4-амінофенолу (мономер 3) і 4-(2-аміноетил)фенолу (мономер 4).

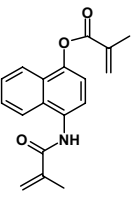
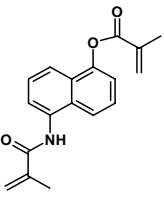
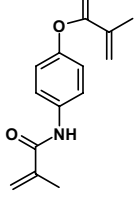
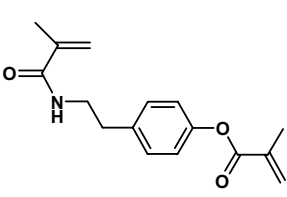
Одержані значення V_p і K_c становлять 0.54×10^{-4} та 0.37×10^{-4} моль/л $\times$ с (V_p), 0.65×10^{-2} та 0.45×10^{-2} л $^{0.5}$ /моль $^{0.5} \times$ с (K_c) для мономерів 1 і 2 відповідно та суттєво не відрізняються від значень V_p і K_c , для диметакрилатів

на основі 4-амінофенолу та 4-(2-аміноетил)фенолу, розрахованих при ступенях конверсії до 7 % [2]. Розраховані для диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів величини параметрів V_p і K_c мають близький порядок із значеннями, одержаними для інших 1-нафтилметакрилатів [1; 6].

Однак індукційний період, що спостерігається для мономерів 1 та 2, є значно більшим. Так, при 80 °С для таких мономерів індукційний період становить 16 хв, тоді

як для диметакрилатів на основі 4-амінофенолу (3) та 4-(2-аміноетил)фенолу (4) індукційні періоди при 80 °С – лише 2 хв. Крім того, на одержаних для мономерів 1 і 2 кінетичних кривих достатньо важко знайти стаціонарну ділянку, придатну для проведення коректних кінетичних розрахунків.

Таблиця. Параметри радикальної гомополімеризації диметакрилатів

$V_p \times 10^4$, моль/лхс	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс	$V_p \times 10^4$, моль/лхс	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс	$V_p \times 10^4$, моль/лхс	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс	$V_p \times 10^4$, моль/лхс	$K_c \times 10^2$, л ^{0,5} /моль ^{0,5} хс
							
1		2		3		4	
0.54	0.65	0.37	0.45	0.49	0.59	0.45	0.55

На відміну від фенілметакрилатів [2], які утворюють зшиті продукти при ступенях конверсії більше 30 %, лінійні розчинні полімери на основі нафтилвмісних диметакрилатів можна одержати за ступенів конверсії до 70 %. В усіх випадках наявність вільних метакрилоїльних груп ідентифікується за допомогою смуг близько 1617–1630 cm^{-1} [4; 5]. Наприклад, для мономера 2 в ІЧ-спектрі смуга вільних метакрилатних груп спостерігається близько 1621 cm^{-1} . Відповідно, для розчинного полімеру, одержаного гомополімеризацією 2 в розчині ДМФА до конверсії 73 % у спектрі полімеру зберігається смуга близько 1630 cm^{-1} , яка відповідає вільним $\text{C}=\text{C}$ зв'язкам метакрилоїльного фрагменту.

Для полімерних шарів, використовуваних у фоторезистних технологіях та в інших видах запису інформації, важливою характеристикою є температура склування T_g . Однак для одержаних полімерів на основі диметакрилатів визначити коректно T_g не вдається, оскільки в процесі проведення дослідження відбувається подальше зшивання полімерних ланцюгів під дією температури, отже, поступово збільшується значення температури склування.

Висновки. Кінетичні параметри, розраховані на початковій стадії радикальної гомополімеризації синтезо-

ваних диметакрилатів 1,4 та 1,5-амінонафтолів, мають близький порядок із значеннями, одержаними для інших 1-нафтилметакрилатів. Показана можливість одержання лінійних розчинних полімерних продуктів на основі синтезованих мономерів при ступенях конверсії до 70 %, які містять вільні метакрилоїльні групи, здатні до подальших фото- та термоперетворень.

1. Вретік Л.А., Колендо А.Ю., Сиром'ятніков В.Г. Нові нафтилметакрилати на основі аддуктів конденсації малеїнового ангідриду за реакцією Дільса – Альдера та янтарного ангідриду // Укр. хім. журн. – 1997 – Т. 63, № 8. – С. 124-128. 2. Савчук О.А., Вретік Л.О., Загній В.В., Сиром'ятніков В.Г. Радикальна полімеризація диметакрилатів 4-амінофенолу, 4-амінофенілового спирту та 4-(2-аміноетил)фенолу // Вісн. Київ. ун-у. Хімія. – 2005. – Вип. 42. – С. 46-48. 3. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л., 1972. 4. Gunzler H., Gremlich H.-U. IR Spectroscopy. An Introduction. – Wiley-Vch Verlag GmbH, 69469 Weinheim, 2002. 5. Jakus C., Smets G., Zeegers-Huyskes Th. Cyclopolymerization and conformation of dimethacrylamides in polymer matrices // Bull. Soc. Chim. Belg. – 1984. – Vol. 93, № 3. – P. 175-183. 6. Madruga E., Roman J. Solvent influence on the free-radical polymerization of 1-naphthyl and 2-naphthyl methacrylate // Makromol. Chem., Rapid Commun. – 1986. – Vol. 7, № 5. – P. 307-311.

Надійшла до редколегії 12.06.06

УДК 543.3:541.183.5:546.49

Г. Зайцева, канд. хім. наук,
О. Коноплицька, асп.,
В. Зайцев, д-р хім. наук

СОРБЦІЙНО-ТВЕРДОФАЗНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ НА ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОКРЕМНЕЗЕМІ

Для селективного вилучення іонів ртуті з водних розчинів запропоновано адсорбент на основі кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном. Вивчено оптимальні умови сорбції Hg(II) на поверхні модифікованого кремнезему з розчинів і розроблено сорбційно-твердофазно-фотометричну методику для визначення 0,25–2,5 мкг/мл іонів ртуті.

Silica modified with propylthioethylamine was proposed for selectively remove ions mercury from aqueous solutions. Optimum sorption conditions of Hg(II) from water by modified silica was studied and sorption-solid-photometric method for ion mercury determination (0,25–2,5 $\mu\text{g ml}^{-1}$) was development.

Вступ. Ртуть є найтоксичнішим елементом у природних екосистемах. У природних водах хімічні форми ртуті найрізноманітніші. Серед них – металоорганічні сполуки ртуті Hg^0 , іони Hg(I) та Hg(II) , хлоридні та гідроксокомплекси ртуті (II) та ін. [12]. Основними помилками при визначенні ртуті є втрати елемента при підготовці проби води та при зберіганні води. Це пов'язано з леткістю різних форм ртуті та їхньої адсорбцією на стінках посуду. Тому проблема відбору, консервації

та зберігання проби для подальшого визначення в них ртуті надзвичайно важлива [6]. Як консервант традиційно використовують концентровану азотну кислоту, що дозволяє забезпечити стабілізацію іонів ртуті та стійкість відібраних проб протягом 7 діб [1]. Низькі значення гранично допустимих концентрацій (ГДК) сполук ртуті в об'єктах навколишнього середовища вимагає їхнього попереднього концентрування. Метод сорбційного концентрування є найзручнішим для цьо-

го, а використання хімічно модифікованих кремнеземів (ХМК) як сорбентів розширює межі для розробки сорбційно-спектроскопічних методів визначення [3; 13; 15]. В останні роки набули поширення тест-методи, що значно спрощує методи аналізу об'єктів довкілля [4]. Підбираючи цілеспрямовано сорбент з певними функціональними групами для відділення конкретного елементу можна отримати значний аналітичний ефект. Крім того, вірний вибір органічного реагенту для проходження кольорової реакції дозволяє підвищити точність, чутливість і селективність аналізу.

Для концентрування і фотометричного визначення іонів ртуті застосовують ХМК із прищепленими S-вмісними групами. Найчастіше це силікагелі з прищепленими похідними тіомочевини або меркаптопропільними групами [2; 14]. Описано також використання тіол-функціоналізованих мезопористих адсорбентів [15; 18]. Недоліком цих адсорбентів є наявність нестабільних до окиснення SH-груп. Одним з перспективних аналітичних реагентів для його використання у іммобілізованому стані може бути N,S-вмісні ліганди, похідні пропілтіоетиламіну: $-(CH_2)_3-S-(CH_2)_2-NH_2$ (ПТЕА). Він не містить нестабільні до окиснення SH-групи. Схема ковалентної іммобілізації ПТЕА на поверхні кремнезему розроблена [16]. Метою даної роботи було дослідити умови сорбції іонів ртуті кремнеземом модифікованим пропілтіоетиламіном ($SiO_2 - SN$) та розробити тест-метод визначення іонів ртуті.

Об'єкти й методи дослідження. Вихідний розчин $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ртуті готували розчиненням точної наважки кристалогідрату $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ в 100 мл дистильованої води у присутності 1 мл концентрованої азотної кислоти. Розчини меншої концентрації – розведенням вихідного розчину дистильованою водою. Концентрацію іона металу у вихідному розчині встановлювали комплексометрично [7]. Рівноважну концентрацію іонів ртуті в розчині після сорбції визначали спектрофотометрично за реакцією із сульфарсазеном [8]. Рівноважну концентрацію іонів металу у фазі сорбенту розраховували за різницею між вихідною та рівноважною концентраціями іонів у водній фазі.

Вихідний розчин тіокетону Міхлера (ТКМ) готували розчиняючи точну наважку ТКМ в етиловому спирті.

Вихідний розчин дитизону готували, перекристалізовували й визначали точну концентрацію розчину за [5].

Вихідний розчин тіосемікарбазону (ТСК) готували розчиняючи точну наважку ТСК в ацетоні.

Буферні розчини з pH 2–9 готували додаванням до певного об'єму 0,04 М розчинів CH_3COOH , H_3PO_4 і H_3BO_3 різних об'ємів 0,2 М NaOH.

Кислотність розчинів контролювали за допомогою "Иономера лабораторного И-160М". Вимірювання оптичної густини розчинів проводили на приладі КФК-2.

Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) записували на спектрофотометрі "Specord M-40" в інтервалі частот $14000-30000\text{ см}^{-1}$ відносно еталону MgO .

Методика експерименту. Вплив часу контакту фаз на ступінь вилучення іонів металу з розчину вивчали при сталих: наважці сорбенту (0,1 г), концентрації солі металу (10^{-4} моль/л) і pH розчину. Сорбцію вивчали в статичних умовах за кімнатної температури. Зразки адсорбенту додавали до 25 мл розчину, який перемішували на магнітній мішалці. Потім водну фазу відокремлювали від сорбенту та аналізували на вміст металу. Результати

дослідження наводили у вигляді графічної залежності $R, \% = f(t)$, де $R, \%$ – ступінь вилучення.

Вплив кислотності середовища на ступінь вилучення іонів металу з розчину досліджували в статичних умовах при сталих наважці сорбенту (0,1 г) і концентрації солей металів ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та змінному значенні pH (1–8) за кімнатної температури та перемішуванні протягом 10–15 хв. Результати подавали у вигляді графічної залежності $R, \% = f(pH)$.

Ізотерми сорбції вивчали в статичних умовах в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-4}-1 \cdot 10^{-2}$ моль/л і значенні їхніх pH, що відповідають оптимальним умовам сорбції металу. Результати наводили у вигляді графічної залежності $A, \text{ммоль/г} = f[M], \text{ммоль/л}$.

З метою вивчення впливу об'єму аналізованого розчину на ступінь вилучення металу, до серії розчинів об'ємом 0,025–0,1 л зі сталим вмістом металу та pH додавали наважку сорбенту ($m_c = 0,1\text{ г}$) і перемішували протягом 10–15 хв. Потім водну фазу відокремлювали та аналізували на вміст металу в розчині. Коефіцієнти концентрування розраховували за [9].

Для отримання тест-шкали до наважок сорбентів ($m = 0,1\text{ г}$), поміщених у стаканчики, додавали 25 мл розчину ртуті з концентраціями 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 мкг/мл і перемішували протягом 10 хв. Потім тверду фазу відокремлювали від розчину шляхом фільтрування через фільтр "жовта стрічка". Сорбенти на фільтрі промивали 5 мл дистильованої води і висушували на повітрі. Після цього сухі зразки та вихідний сорбент обробляли 0,2 мл реагенту з концентраціями: тіокетон Міхлера – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; дитизону – $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л та тіосемікарбазону – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Знову висушували на повітрі. Приблизно через 30 хв знімали електронні спектри дифузного відбиття для систем ХМК + Hg^{2+} + ТКМ, ХМК + Hg^{2+} + H_2Dz та ХМК + Hg^{2+} + ТСК.

Результати та їх обговорення. Вивчення залежності ступеня вилучення $Hg(II)$ від часу контакту фаз показало, що сорбційна рівновага встановлюється протягом 5–10 хв.

Результати досліджень повноти вилучення металу від pH розчину показало, що $Hg(II)$ вилучаються з розчину в усьому вивченому інтервалі pH, що свідчить про високу стабільність комплексів на поверхні, як і в розчинах [17].

Ізотерма сорбції $Hg(II)$ на сорбенті має L-форму. Випуклий характер кривої свідчить про те, що вилучення металу з розчину відбувається за рахунок хемосорбції, зумовленої процесами комплексоутворення з прищепленим лігандом. Надійність припущення цього механізму підтверджується лінійністю експериментальних кривих у Ленгмюрівських координатах $1/A-f(1/[Me^{2+}])$. Максимальна сорбційна ємність на $SiO_2 - SN$ за іонами ртуті становить 0,3 ммоль/г (pH=3). Максимальне значення сорбції іонів ртуті модифікованим сорбентом в області Генрі становить 46,14 (мг/г).

Вивчення впливу об'єму розчину на процес сорбції іонів ртуті показало, що ступінь вилучення при розбавленні розчину практично не змінюється і становить 98,5 % (табл. 1). Як видно з таблиці, величини коефіцієнтів концентрування становлять від 250 до 1000. Це вказує на можливість ефективного використання даного сорбенту для вилучення іонів ртуті із розведених розчинів невеликими наважками сорбенту.

Таблиця 1. Результати впливу об'єму розчину на вилучення іонів ртуті: $m_c = 0,1$ г; $pH = 2$; $t = 10$ хв; $n = 3$

Сорбційна система	Умови: pH ; m_c (г)	$V_{p-ну}$, мл	$M \cdot 10^{-4}$ моль/л		Sr	R	$K \cdot 10^{-3}$
			Уведено	Знайдено			
Hg-SiO ₂ – SN	3,0 0,1	25	1,0	0,985	0,002	0,985	246
		50	0,5	0,493	0,007	0,986	493
		100	0,25	0,242	0,010	0,963	960

Кількісно елюювати іони ртуті з поверхні сорбенту розчином кислоти не вдається, тому ми віддали перевагу визначенню іонів ртуті безпосередньо у твердій фазі. Для підвищення чутливості та селективності визначення було запропоновано реакції утворення різнолігандних комплексів на поверхні. Як реагенти були використані спиртові розчини тіокетону Міхлера [10], ацетоновий розчин тіосемікарбазону з $pH=1,5$ [11] та хлороформний розчин дитизону [5], які можуть утворювати потрійні комплекси з іонами ртуті, що мають інтенсивне забарвлення. Методом спектроскопії дифузного відбиття вивчено взаємодію SiO₂ – SN, що містить іони Hg²⁺ з ТКМ, ТСК та H₂Dz. Суттєвих візуальних змін для зразків сорбентів, які містять ртуть після обробки їх розчинами тіосемікарбазону чи дитизону не спостерігалося. Це може пояснюватися, по-перше, неутворенням різнолігандних комплексів на поверхні сорбенту, що містить іони ртуті з даними реагентами, по-друге, утворенням міцних комплексів іонів ртуті з лігандом сорбенту. При дії ж на SiO₂ – SN розчином тіокетону Міхлера спостерігається суттєве поглиблення інтенсивності забарвлення зразка від світло-жовтого (колір необробленого адсорбенту) до інтенсивно оранжевого. Це дало можливість розробити сорбційно-твердофазно-фотометричну методику визначення іонів ртуті на модельній системі та візуально-тестову шкалу. Рівняння калібрувального

графіка: $y = 0,3193 + 0,0802x$, діапазон лінійності 0,25–2,5 мкг/мл іонів ртуті.

Методику було апробовано на природній воді. Для стабілізації іонів ртуті до відібраних проб зразків додавали 5 мл HNO₃ конц. на 1 л проби. Запропонована сорбційно-твердофазно-фотометрична методика ґрунтується на концентруванні іонів ртуті шляхом контакту проби води з сорбентом SiO₂-SN, з наступною обробкою реагентом (ТКМ) і визначенням концентрації ртуті безпосередньо у фазі сорбенту.

Методика визначення ртуті. Відбирають аликвотну частину 100мл відфільтрованої через фільтр "синя стрічка" пробу води, підкисляють 50 %-вою HNO₃ до pH 1–2, додають 0,1 г сорбенту й перемішують розчин з сорбентом протягом 20 хв. Сорбент, що містить ртуть відфільтровують, промивають дистильованою водою і підсушують на повітрі. Після цього сухі зразки обробляють 0,2 мл реагенту з концентраціями ТКМ-1·10⁻³ моль/л і знімають ЕСДВ. Концентрацію іонів ртуті визначають за калібрувальним графіком.

Результати визначення іонів Hg у природній воді наведено в табл. 2. Правильність методики перевірено методом "уведено-знайдено". Дані таблиць свідчать про достатню точність і відтворюваність запропонованої методики.

Таблиця 2. Результати визначення іонів ртуті в природній воді після її сорбційного концентрування на SiO₂ – SN у статичному режимі: $m_c = 0,1$ г; $pH = 1 - 2$; $V=100$ мл; $n = 3$

Уведено, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл	Знайдено запропонованим методом	Sr
1,0	0,95±0,05	не знайдено	0,021
0,50	0,43±0,038	– “ –	0,035
0,35	0,30±0,025	– “ –	0,033

Висновки. Досліджено умови сорбції Hg(II) на поверхні пропілтіоетиламінокремнеземі. Утворення забарвленого комплексу при взаємодії сорбованої ртуті з розчином тіокетону Міллера дало можливість для розробки візуально-тестової методики визначення 0,25–2,5 мкг/мл іонів Hg(II). Методика апробована для аналізу природних вод

1. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды. // Журн. аналит. химии – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 116-123. 2. Арндариук Е.Н., Трофимчук А.К., Яновская Э.С., Батковская Л.А. Сорбционно-спектроскопическое определение ртути на γ-аминопропилсиликагеле // Укр. хим. журн. – 2001. – Т. 67, № 9 – С. 33-36. 3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков, 1997. 4. Иванов В.М., Кочелавова Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42. – С. 17-19. 5. Иванчев Г. Дитизон и его применение. – М., 1961. 6. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М., 1987. 7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1962. – С. 132. 8. Лукин А.М., Смирнова К.А. Ассортимент реактивов на ртуть. – М., 1967 – С. 30-32. 9. Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н. и др. Концентрирование фенолов на пенополиуретане

и их определение с использованием фотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1036-1041. 10. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в неорганическом анализе. – К., 1994. – С. 155. 11. Пилипенко А.Т., Тулюпа М.Ф. Аналитические свойства тиосемікарбазона 1,2-нафтохинона // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 3 – С. 294-296. 12. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах // Журн. аналит. химии – 1996. – Т. 51, № 4. – С. 384-397. 13. Рябушко О.П., Зайцева Г.Н. Сорбция ионов металлов из водных растворов на силикагелях, модифицированных азотсодержащими лигандами // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 3. – С. 267-271. 14. Симонова Л.Н., Брускина И.М., Трофимчук А.К., Тряшин А.С. Сорбционно-фотометрическое определение различных форм ртути с помощью силикагеля с привитой N-бензоил-N'-пропилиомочевинной // Журн. аналит. хим. – 1989. – Т. 44, № 4. – С. 661-665. 15. Antonio R. Cestari, Claudio Airolidi Chemisorption on thiol-silicas: divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed // J. of colloid and interface science. –1997. – Vol. 195. – P. 338-342. 16. Luiza N.H. Arakaki, Claudio Airolidi // Polyhedron/ – 2000. – № 19. – P. 367-373. 17. Martell A.E., Smith P.M. Critical stability constants. – New York. – Vol. 5. First supplement. 18. Walcarious A., Delacote C. Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity // Anal. Chim. Acta – 2005. – Vol. 547. – P. 3-13

Надійшла до редколегії 15.10.06

УДК 543.062+541.183+546.72+547.587.11

О. Лисенко, канд. хім. наук,
В. Зайцев, д-р хім. наук,
Н. Мірза, студ.

СОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ФЕРУМУ В СУЛЬФОСАЛІЦИЛІВІЙ КИСЛОТІ З ВИКОРИСТАННЯМ 3-(МЕТИЛАМОНІЙ)-ПРОПІЛКРЕМНЕЗЕМУ

Вивчено вплив рН, концентрації сульфосаліцилат-, сульфат- і хлорид-іонів на повноту сорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму(III). Розроблено "безреагентний" метод визначення мікрокілностей феруму(III) в сульфосаліциловій кислоті, який полягає в селективному вилученні сульфосаліцилатних комплексів Fe(III) 3-(метиламоній)-пропілкремнеземом при рН 5-8, елююванні комплексів 0,20 М нітратною кислотою і вимірюванні оптичної густини елюатів після додавання амоніаку. Інтервал визначуваних кількостей феруму 1,7–20 мкг у наважці кислоти 0,5–0,6 г. Нижня межа визначуваного вмісту становить $2,8 \cdot 10^{-4} \%$, стандартне відхилення 8,1 % ($n=3$ і $P=0,95$).

The influence of pH, the concentration of sulfosalicylate-, sulphate- and chloride-ions on fullness of sulfosalicylate complexes of iron(III) sorption has been studied. A reagent-free sorption photometric method for determining trace iron(III) in sulfosalicylic acid was developed. The method consists in the selective sorption of iron(III) sulfosalicylate complexes on 3-(methylammony)-propyl silica at pH 5-8 followed by the elution of complexes with 0,20 M nitrate acid and measurement of the absorbance of eluates with adds of ammonia. The analytical range for iron was 1,7–20 μg in a 0,50–0,63 g of a sample. The determination level and relative standard deviation were $2,8 \cdot 10^{-4} \%$ and 8,1 %, respectively ($n=3$ і $P=0,95$).

Вступ. У сульфосаліциловій кислоті ферум визначають фотометрично за забарвленням його сульфосаліцилатного комплексу з ГОСТ [2; 3]. Для реактивів кваліфікації х.ч. та о.с.ч. чутливості цього методу не вистачає. Чутливість визначення можна підвищити попереднім екстракційним або адсорбційним концентруванням.

Для адсорбційного вилучення речовин широко використовуються адсорбенти на основі кремнеземної матриці через їхню високу механічну та хімічну стійкість, можливість відтворюваного адсорбційного і хімічного модифікування поверхні. Хімічно модифіковані кремнеземи легко регенеруються, що дозволяє багаторазово використовувати їх у динамічному режимі.

У роботі [1] вивчено взаємодію саліцилатних комплексів феруму(III) з іммобілізованим на силікагелі хлоридом дидециламіноетил- β -тридециламонію для подальшого сорбційно-спектроскопічного визначення феруму у природній воді. У даній роботі вивчався кремнезем з хімічно прищепленими групами 3-(метиламоній)-пропілу як адсорбент для селективного концентрування сульфосаліцилатних комплексів феруму(III) для подальшого визначення феруму у сульфосаліциловій кислоті.

У пропонованій роботі вивчено вплив сторонніх іонів, рН та концентрації сульфосаліцилат-іонів на ступінь вилучення сульфосаліцилатних комплексів феруму(III) 3-(метиламоній)-пропілкремнеземом і на їхнє елюювання розчином нітратної кислоти в динамічних умовах. Розроблено методику сорбційно-десорбційного визначення мікрокілностей Fe(III) у сульфосаліциловій кислоті з фотометруванням нітратних елюатів.

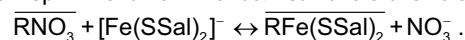
Об'єкти й методи дослідження. У роботі використовували кремнезем Merck Silica Gel 60 ($S_{\text{пор}}=450 \text{ м}^2/\text{г}$, $D=0,2\text{--}0,5 \text{ мм}$, $d_{\text{пор}}=60 \text{ Å}$) з хімічно прищепленими групами 3-(метиламоній)-пропілу. Рухомими іонами в оригінальному сорбенті були бромід-іони, які обмінювали на нітрат-іони для зручності подальшої регенерації сорбенту. Сорбент регенерували 0,20 М розчином нітратної кислоти і промивали дистильованою водою до нейтральної реакції лакмусового папірця. Розчин сульфосаліцилової кислоти готували за наважкою. Вихідний розчин нітрату феруму(III) готували з металічного заліза та стандартизували комплексонометрично [6]. Використовували розчини гідроксиду калію, нітратної кислоти, концентрований амоніак.

Методика експерименту. Сорбцію і десорбцію феруму(III) вивчали в динамічному режимі за його концен-

трації $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Для цього $10\text{--}200 \text{ см}^3$ досліджуваного розчину прокачували за допомогою перистальтичного насоса (2132 LKB Bromma) через скляну трубку діаметром 5 мм, заповнену сорбентом певної маси, з швидкістю 1–2 кр/с. Кислотність розчинів створювали за допомогою розчину луку і контролювали на іонімірі рН-340. Для десорбції комплексів через колонку прокачували 5,0 мл розчину нітратної кислоти різної концентрації. Розподіл феруму контролювали, визначаючи його концентрацію в розчинах після сорбції та в елюатах фотометрично у вигляді бузкових (моносальфосаліцилатних) при $\lambda=490 \text{ нм}$ або жовтих (трисальфосаліцилатних) комплексів при $\lambda=440 \text{ нм}$ на фотоелектроколориметрі КФК-2МП.

Результати та їх обговорення. Склад і забарвлення сульфосаліцилатних комплексів феруму залежать від рН середовища [4; 5]. У межах рН 1,8–2,5 утворюється FeSSal^+ забарвлений у бузковий колір. При рН 4–8 утворюється комплексний аніон $\text{Fe}(\text{SSal})_2^-$ бурочервоного кольору, при рН 8–11,5 – комплексний аніон $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{3-}$ жовтого кольору. Найбільш молярний коефіцієнт поглинання має жовтий комплекс.

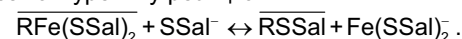
Дослідження залежності сорбції комплексів феруму від рН показало, що при зміні рН від 3 до 9 відбувається повне вилучення сульфосаліцилатних комплексів феруму 3-(метиламоній)-пропілкремнеземом. Логічно припустити, що вилучення відбувається за рахунок іонообмінного механізму. Аніонні сульфосаліцилатні комплекси феруму(III) взаємодіють із закріпленими на поверхні кремнезему групами четвертинної амонійної солі за такою схемою:



Сорбуватися можуть як ди-, так і трисальфосаліцилатні аніонні комплекси.

Для кількісної десорбції сульфосаліцилатних комплексів використали той факт, що при рН<4 в розчині існують позитивно заряджені моносальфосаліцилатні комплекси феруму(III), які не будуть утримуватись аніонообмінником. Десорбцію проводили розчинами нітратної кислоти з різною концентрацією. З рис. 1 видно, що кількісне елюювання комплексів досягається пропусканням через колонку 5 мл 0,20 М розчину нітратної кислоти.

Було встановлено, що при збільшенні концентрації сульфосаліцилат-іону в розчині сорбція сульфосаліцилатних комплексів феруму зменшується (рис. 1), імовірно через конкурентну реакцію:



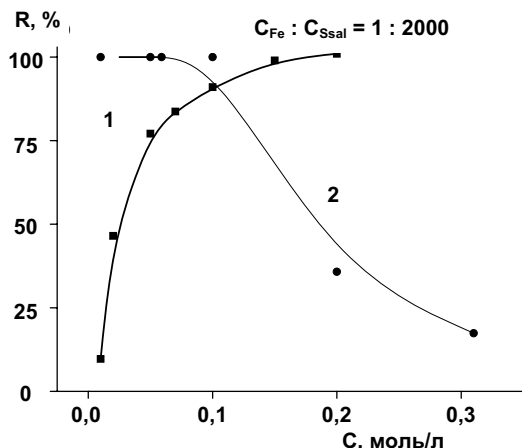


Рис. 1. Вплив концентрації нітратної кислоти на ступінь елюювання (1) і концентрації сульфосаліцилат-іонів на ступінь адсорбції (2) сульфосаліцилатних комплексів феруму.
1 – $V_{Fe}=0,5$ мкмоль; $C_{SSal}=1,16 \cdot 10^{-2}$ М, $V(HNO_3)=5,0$ мл, $m=0,3039$ г. 2 – $C_{Fe}=5,0 \cdot 10^{-5}$ М, $V=10$ мл, $m=0,3249$ г

З рис.1 видно, що за мольного співвідношення менш, ніж $Fe:SSal=1:2000$, вилучення комплексів відбувається кількісно. За концентрації сульфосаліцилат-іонів понад $0,10$ моль/л і концентрації феруму менше за $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (що в перерахунку на масу сорбенту становить $3,1$ ммоль $SSal/g$ і $1,54$ мкмоль (Fe/g) спостерігається проскакування комплексів феруму через колонку. Ці значення визначають концентраційні межі визначення феруму в сульфосаліциловій кислоті за методикою, що пропонується.

На рис. 2 зображено ізотеру адсорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму(III), яку вивчали при співвідношенні концентрацій $C_{Fe} : C_{SSal} = 1 : 50$. Таке мольне співвідношення обрали через те, що, по-перше, при меншому співвідношенні починається гідроліз іонів феруму(III), а, по-друге, як показано раніше, через вплив концентрації сульфосаліцилат-іону на ступінь адсорбції. Як видно з рис. 2 ізотера належить до Н-типу, що вказує на високу спорідненість комплексів феруму до сорбенту. Максимальна ємність сорбенту за сульфосаліцилатними комплексами $Fe(III)$ за цих умов становить 63 ± 2 мкмоль/г.

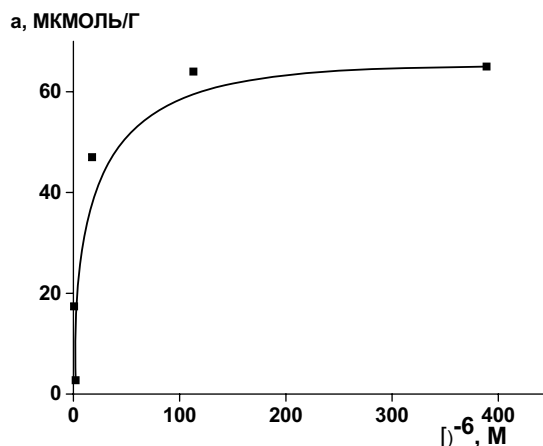


Рис. 2. Ізотера адсорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму при співвідношенні $C_{Fe} : C_{SSal} = 1 : 50$.
 $V=20$ мл, $m=0,050$ г, $pH\ 8,2 \pm 0,2$; $T=293 \pm 1K$

У сульфосаліциловій кислоті можуть бути присутні домішки SO_4^{2-} та Cl^- -іонів. Було встановлено, що ці аніони не впливають на ступінь сорбції сульфосаліцилатних комплексів феруму(III) при їхньому 20000 -кратному надлишку.

Методика визначення. Наважки сульфосаліцилової кислоти масою $0,5\text{--}0,63$ г поміщають у 4 хімічні склянки, розчиняють у $10\text{--}15$ мл дистильованої води. У три з них додають $0,1$, $0,2$ і $0,3$ мл стандартного розчину феруму(III), що містить 140 мкг/мл Fe , за допомогою розчину KOH створюють pH близько 6 . Переносять розчини в мірні колби ємністю 25 мл, доводять дистильованою водою до мітки. Далі пропускають отримані розчини зі швидкістю ~ 2 кр/с через колонку з сорбентом масою не менше $0,3500$ г. Після сорбції пропускають через кожну колонку 5 мл $0,20$ М нітратної кислоти, збираючи елюат в пробірку. Додають до кожного елюату 1 мл конц. амоніаку і вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 440 нм в кюветі 1 см. Будують графік залежності оптичної густини елюату від вмісту добавки феруму. За графіком розраховують вміст феруму(III).

Таблиця 1. Результати паралельних визначень стандартним і запропонованим методами

Метод	m зразка, г	Рівняння градувальної прямої, m_{Fe} , мкг	г	Знайдено Fe, мкг	w_{Fe} , %	$(w_{сер} \pm \Delta w)$, %	S_r
Стандартний	5,00	$A = 0,055 + 0,002 m_{Fe}$	0,9999	27,5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,0298
	5,00	$A = 0,051 + 0,002 m_{Fe}$	0,9999	25,5	$5,3 \cdot 10^{-4}$		
	5,00	$A = 0,052 + 0,002 m_{Fe}$	0,9991	26,0	$5,2 \cdot 10^{-4}$		
Запропонований	0,50	$A = 0,064 + 0,016 m_{Fe}$	0,9997	4,0	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$(6,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$	0,0814
	0,50	$A = 0,051 + 0,017 m_{Fe}$	0,9953	3,0	$6,1 \cdot 10^{-4}$		
	0,60	$A = 0,063 + 0,017 m_{Fe}$	0,9996	3,7	$6,3 \cdot 10^{-4}$		

Висновки. Запропонований нами адсорбційно-фотометричний метод феруму в сульфосаліциловій кислоті за рахунок концентрування феруму у 8 разів чутливіший за стандартний, але менш точний. Можна визначати не менше $1,7$ мкг феруму, що з урахуванням максимально допустимої наважки кислоти $0,63$ г в об'ємі $20\text{--}25$ мл розчину становить $2,8 \cdot 10^{-5}$ %.

У запропонованому сорбційно-фотометричному методі визначення для отримання аналітичного сигналу в досліджуваній розчин не треба вводити окремий аналітичний реагент, його функцію виконує досліджувана речовина.

1. Верба В.В., Запорожець О.А., Меленний А.Б. Твердофазний реагент на основі силікагелю для візуально-тестового визначення феруму(III) // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2001. – Вип. 37. – С. 50. 2. ГОСТ 4478-78. Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. 3. ГОСТ 10555-75. Реактивы и особо чистые вещества. Колориметрические методы определения примеси железа. 4. Кузнецов В.И. О колориметрическом определении железа с сульфосалициловой кислотой // Зав. лаб. – 1946. – №12. – С. 278. 5. Пешкова В.М., Громова М.И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. – М. – 1961. 6. Умланд Ф., Янсен А., Турис Д., Вюнц Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – М., 1975.

Надійшла до редколегії 05.10.06

УДК 543.064:543.42:541.183

Є. Костенко, канд. хім. наук

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Zr (IV) З ТВЕРДОФАЗНИМ КСИЛЕНОЛОВИМ ОРАНЖЕВИМ І ЙОГО АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Досліджено хімізм комплексоутворення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим у фазі полімерного сорбенту. Обчислено умовну константу стійкості твердофазного комплексу. Отримані теоретичні дані використані для розробки нової методики визначення Zr (IV).

The chemistry of Zr (IV) complexing with the xylenol orange in solid – phase has been considered. Conditional constant of solid – phase complex stability has been calculated. The obtained theoretical data were used for development of a new procedure for zirconium determination.

Вступ. Забруднення об'єктів довкілля та харчових продуктів важкими металами є одними з найнебезпечніших. У зв'язку з цим є очевидною необхідність розробки нових чутливих, селективних і експресних методів визначення мікрокілківностей цих металів після попереднього концентрування. Значна кількість досліджень, пов'язаних з вивченням комплексоутворення металів із широко відомими органічними реагентами у фазі різноманітних сорбентів зумовлена перспективністю застосування комбінованих сорбційно-спектрофотометричних методів у аналізі.

При плануванні подібних досліджень використовують інформацію щодо такої взаємодії в розчині. Порівняльний аналіз літературних даних про результати фотометричного визначення металів у вигляді їхніх бінарних комплексів з металохромними індикаторами в розчині та у твердій фазі показує, що оптимальні умови комплексоутворення в обох випадках збігаються за рядом параметрів. Так, у літературі є відомості, що стосуються комплексоутворення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим (КО) [6]. Установлено, що в кислому середовищі утворюється бінарна комплексна сполука середньої міцності з еквімолярним співвідношенням компонентів. Чутливість реакції характеризується величиною $M.B. = 3,5 \text{ мкг/см}^3$. Цю інформацію було використано для дослідження взаємодії Zr (IV) з КО у фазі сорбенту (AB-17x8-Cl і Дауекс 1x8-Cl – для Zr (IV) [2]. Дослідження проведено у статичних умовах. Zr (IV) сорбується на твердофазному КО. Показано, що в системі Zr-KO-F-Дауекс 1×8 співвідношення компонентів становить $1 : 2 : 1$. В обох випадках хімізм комплексоутворення з визначенням кількісних характеристик міцності утворюваних сполук не досліджувався. Тому було цікаво вивчити хімізм комплексоутворення та сорбції в системі Zr (IV)-КО-AB-17x8 з отриманням відповідних кількісних характеристик з метою використання останніх для створення нових методик твердофазного спектрофотометричного (ТФС) визначення металу в реальних об'єктах.

Об'єкти й методи дослідження. У роботі використовували 0,1 М розчин хлориду цирконію, отриманий розчиненням точної наважки у 1 М HCl. Розчин хлориду цирконію стандартизували гравіметрично. Робочий $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин солі досліджуваного елемента готували розведенням вихідного 1 М HCl. $1 \cdot 10^{-3}$ М розчин КО готували розчиненням у воді точної наважки хімічно чистого перекристалізованого препарату.

Спектри світлопоглинання знімали, користуючись спектрофотометрами СФ-46 і SPECORD UV VIS, а дифузного відбиття – SPECORD M-40, оптичну густину розчинів і твердих концентратів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-3. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі NEXUS фірми NICOLET. Кислотність розчинів контролювали іонімометром І-160 зі скляним електродом. Розрахунки виконували на Celeron-733. Ультразвукову пробопідготовку проводили відповідно до рекомендацій, викладених у роботі [14], користуючись установкою УП-1 фірми SELMI.

У роботі використовували кондиційний аніонообмінник АВ-17x8 у Cl⁻ формі зерненням 0,25–0,50 мм, який готували до роботи за методикою, описаною в посібнику [1]. Підготовлену матрицю модифікували водним розчином х.ч. КО з розрахунку $\sim 0,01 \text{ г КО на } 1 \text{ г повітряно-сухого АВ-17x8-Cl}$, як це описано в [4].

Отриманий твердофазний КО являє собою прозорі червоні гранули, які добре пропускають світло.

Результати дослідження умов сорбції КО на АВ-17x8-Cl та впливу різних середовищ на цей процес, а також десорбцію КО наведено в роботі [4].

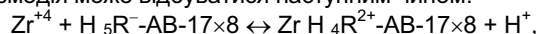
Концентрацію цирконію в рівноважних розчинах визначали фотометрично за допомогою КО [6].

Підготовка твердої проби до фотометрування полягала в отриманні світлопоглинаючого шару концентрату, рівномірно розташованого в кюветі. Для вимірювань використовували кварцеві кювети з паралельними стінками, які заповнювали водою. Потім концентрат переносили в кювету за допомогою піпетки, іншу кювету аналогічно заповнювали модифікованим або стандартним іонообмінником такого ж зернення. Світлопоглинання аналізованих проб вимірювали після досягнення максимальної можливої щільності укладки гранул у кюветах. Для зменшення розсіювання світла матрицею сорбента кювету ставили близько до віконця детектора, а між зразком і детектором встановлювали лавсанову кальку [7].

Результати та їх обговорення. При дослідженні взаємодії цирконію з твердофазним (ТФ) КО встановлено, що комплекс утворюється в кислому середовищі (рН 1). Реакція цирконію з ТФ КО виявилась досить контрастною ($\Delta\lambda = 80 \text{ нм}$) і селективною (на комплексоутворення Zr (IV) з ТФ КО впливають: еквімолярні кількості Fe (III), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, цитратів; 10-кратні – тартратів; 50-кратні – Pb (II) і Sn (IV); 1000-кратні л.з.м., Cu (II), Zn (II), Hg (II), Co (II), Sr (II), Al (III), Cd (II), J⁻, SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F⁻, ацетатів; характеризується високою чутливістю ($M.B. = 0,046 \text{ мкг/см}^3$ за умов концентрування з 50 см^3 розчинів). Можливе також концентрування і з більших об'ємів розчинів. При цьому коефіцієнт концентрування становить $1667 \text{ см}^3/\text{г}$). Закон Бера виконується в широкому інтервалі концентрацій цирконію $((0,05 - 2,0) \cdot 10^{-5} \text{ М})$.

Можна зробити припущення, що комплексоутворення в ТФ системі, як і в розчині, відбувається за рахунок заміщення іонів гідрогену карбоксильних груп і координаційного зв'язку з нітрогеном імінодіацетатної групи з утворенням двох циклів. З метою встановлення молярного співвідношення компонентів у ТФ комплексі порівнювали спектри світлопоглинання досліджуваного комплексу в розчині і у фазі сорбенту. Збіжність максимумів спектрів світлопоглинання свідчить про ідентичність складів комплексів у обох випадках. Потім визначали характеристику стійкості комплексу. Оскільки встановлено, що на комплексоутворення металів з ТФ реагентами впливає полімерна матриця [2; 3], розраховували умовну константу стійкості за схемою, описаною в роботах [4; 9–13]. Форму, у вигляді якої метал може коорди-

нуватися з ТФ КО в оптимальних умовах, установлювали, розраховуючи частку кожної з них у рівноважному розчині, з якого проводиться концентрування. З літературних даних відомо, що при рН 1 Zr (IV) знаходиться у частково гідролізованому стані за умов відсутності інших речовин, здатних до комплексоутворення [5]. Ураховуючи присутність у досліджуваній системі ТФ КО, можна зробити припущення, що гідроліз цирконію пригнічений і взаємодія може відбуватися наступним чином:



тобто утворюється забарвлена комплексна сполука з еквімолярним співвідношенням компонентів.

На рис. 1 показано ізотеру сорбції Zr (IV), яка може бути віднесена до L 3 типу за класифікацією Г. Парфіта і К. Рочестера [8] і лінеаризована в координатах $[C]/a - [C]$, що може свідчити про міцне вертикальне закріплення комплексу металу на поверхні сорбенту, відсутність взаємодії між адсорбованими молекулами, паралельну орієнтацію їх між собою. Приєднання цирконію до модифікатора некомпланарне. Для розрахунку умовної константи стійкості, як і в попередніх випадках, використовували початкову ланку ізотерми сорбції. Середнє значення умовної константи стійкості дорівнює $\lg \beta_{\text{ум}} = 5,78 \pm 0,06$.

Отримані дані використані для розробки нової методики визначення цирконію.

Методика ТФС визначення цирконію у полісолодовому екстракті за допомогою ТФ КО. За результатами емісійного спектрального аналізу склад зразка полісолу такий, мг/100 г: Na – 10,56; Si > 88,0; Al – 0,968; Mg – 26,4; Ca – 17,6; Fe (III) – 0,528; Mn – 0,106; Ni – 0,018; Cr – 0,006; Mo – 0,004; Cu – 0,6; Sn – 0,004; P – 52,8; Zr – 0,018; Ti – 0,035; Zn – 0,69; Y – сліди; Pb – 0,004, V, La, Ga, Be – сліди.

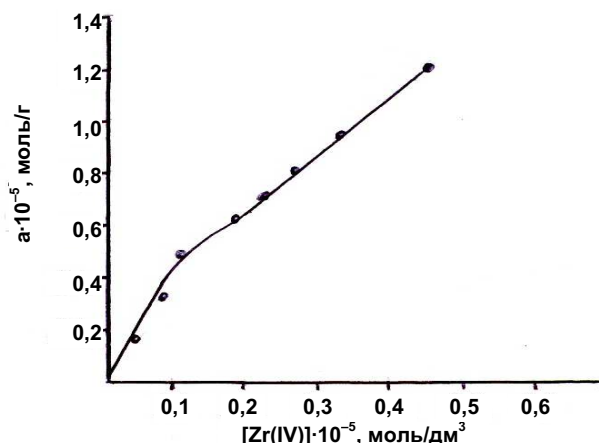


Рис. Ізотерна сорбції Zr (IV) на КО-AB-17x8

Для аналізу зразка полісолу в колбу місткістю 100 см³ беруть наважки по 50 г, додають стандартні добавки і по 50 см³ HNO₃ конц. і піддають ультразвуковому опромінюванню (УЗО) протягом 1,5 год. Потім кількісно переносять у стакан, випаровують до "вологих солей" і розчиняють в 10 см³ в 2 М HCl, створюють рН 1 в об'ємі 100 см³, додають 1 см³ 1 % розчину гідроксиламіну, 0,3 г ТФ КО і перемішують 20 хв на магнітній мішалці. Оптичну густину твердого концентрату вимірюють при 600 нм, $l = 0,1$ см відносно AB-17x8-C1 з використанням лавсанової кальки. Вміст цирконію знаходять за рівнянням: $\Delta A = 0,07 + 0,0092 \cdot m_{\text{Zr}}$ або за методом добавок. Результати наведено в табл.1.

Таблиця 1. Результати визначення цирконію в полісолодовому екстракті за пропонованою (А) і фотометричною з APC (Б) методиками ($P=0,95$, $n=3$)

Об'єкт аналізу	Внесено Zr, мкг	Знайдено Zr, мкг (А)	S_r	Знайдено Zr, мкг (Б)	S_r
Полісолодовий екстракт	—	$9,5 \pm 0,6$	0,02	$9,1 \pm 1,0$	0,04
	10,0	$19,0 \pm 3,2$	0,07	$18,8 \pm 2,0$	0,04

Висновки. Отриманий твердофазний полімерний барвник КО-AB-17x8. Досліджений хімізм взаємодії останнього з Zr(IV). Установлено, що в системі утворюється бінарна комплексна сполука середньої міцності з еквімолярним співвідношенням компонентів. Показано, що міцність закріплення забарвленого комплексу на поверхні добре корелюється з міцністю самого комплексу.

Отримані дані дозволили створити високочутливу, селективну, експресну методику ТФС визначення мікро кількостей Zr(IV) у зразку полісолодового екстракту.

Правильність отриманих даних визначали методом "внесено-знайдено". Збіжність результатів, отриманих за новою методикою і стандартною, підтверджує достовірність їх. Методика характеризується достатньою точністю і відтворюваністю результатів.

1. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. – М., 1968.
2. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 484-491.
3. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с использованием арсената III // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 719-722.
4. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная

спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // Журн. аналит. хим. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1158-1164. 5. Краус К.А., Нельсон Ф. Химия ядерного горючего. – М., 1956. 6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск. – М., 1971. 7. Николаева Т.М., Лазарев А.И. Определение железа методом твердофазной спектрофотометрии // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 10. – С. 10-13. 8. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М., 1986. 9. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. Состав и устойчивость аминотилхинолиновых комплексов Co(II) и Cu(II), закреплённых на поверхности аэросила // Журн. неорг. хим. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1626-1631. 10. Трофимчук А.К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексобразующих сорбентов // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 9. – С. 930-935. 11. Филиппов А.П. Модель реакций комплексобразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // Теор. и эксп. хим. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 463-470. 12. Филиппов А.П. О методах расчета равновесий комплексобразования ионов металлов с ионитами. // Теор. и эксп. хим. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 693-700. 13. Холин Ю.В., Зайцев А.Н., Донская Н.Д. Выбор модели описания равновесий комплексобразования CoCl₂ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. хим. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1569-1574. 14. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической хим. Теория и практика. – Днепропетровск, 2001.

Надійшла до редколегії 27.12.06

УДК 541.183+546.28: 546.31'26

Є. Радченко, асп.,
В. Кудренко, канд. хім. наук,
М. Давиденко, асп.
Л. Педь, провід. інж.,
О. Голуб, д-р хім. наук

МЕТАЛОВІСНІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ КОМПОЗИТИ ФУЛЕРЕНУ C₆₀

Синтезовано фулеренвісні металокомплекси іммобілізовані на поверхні нанорозмірного непаруваного SiO₂. Показано особливості комплексоутворення. Вивчено фотолюмінесценцію отриманих систем, показано тенденцію впливу металокомплексу на фотолюмінесценцію системи, та оптимальні умови взаємодії в середині системи.

Fullerene containing metal complexes were immobilized on the silica surface. Features of complex formation were investigated. Photoluminescence spectra of obtained compounds were measured. A correlation between metal and maximum of the spectrum was observed. Furthermore it was determined that the structure of surface layer had a grate influence on photoluminescence spectra.

Вступ. Супрамолекулярні композити, що містять фулерен, іммобілізований на гідрофільній поверхні непористого пірогенного SiO₂, можуть розглядатися як перспективні та ефективні лікарські препарати з широким спектром фармакологічних властивостей завдяки своїм нанорозмірам і унікальним фізичним властивостям [1; 4]. Доповідалось, що такі системи не є токсичними для живого організму, а також проявляють біологічний ефект за дуже низьких концентрацій. Фулерен є потужним антиоксидантом за звичайних умов і здатен посилювати дію вже відомих протипухлинних препаратів [4]. З іншого боку, при опроміненні фулерен переходить у збуджений триплетний стан і виступає в ролі генератора активних форм кисню (АФК), які легко спричиняють руйнацію біологічних молекул, особливо нуклеїнових кислот [2; 6]. Це є свідченням можливого ефективного використання супрамолекулярних композитів у фотодинамічній онкотерапії.

Метою даної роботи був синтез і дослідження металовісних систем на основі супрамолекулярних композитів фулерену, які мали б сильніший антиоксидантний ефект або були б кращими генеруючими агентами для АФК.

Об'єкти й методи дослідження. Фулерен C₆₀ було ковалентно закріплено на гідрофільній непористій поверхні нанорозмірних частинок SiO₂ за допомогою пропіламінового спейсера. Концентрацію аміногруп визначали методом ізотермічної гравіметрії та титруванням залишкової кислоти. Кількість фулерену, ковалентно закріпленого на поверхні наночастинок, визначали ізотермічною гравіметрією – витримували при температурі 600 °C протягом 5 год. З метою посилення властивості фулерен до генерації АФК, було отримано ряд супрамолекулярних композитів, що містили фулерен та флуоресцентну антену. Для цього фулеренвісну систему вводили у контакт з толуеновим розчином відповідного кетону чи альдегіду. У результаті отримували основу Шифа. Про утворення основ Шифа свідчила поява вузької смуги в ІЧ-спектрах при 1635 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням подвійного зв'язку C=N. Було синтезовано два види таких супрамолекулярних композитів [5]. Як ішлося раніше, наявність флуоресцентних антен впливає на загальну здатність системи до генерування АФК [6]. Подальшим кроком стало дослідження впливу атому металу та координаційної сполуки на флуоресцентні властивості систем. Як метали брали парамагнітний Zn²⁺ і діамагнітні Cu²⁺ та Co²⁺. Розчин хлориду металу витримували при температурі 150° до повного звільнення від сорбованої води. Далі наважку сухої солі розчиняли в абсолютному ацетоні з розрахунку 1 ммоль металу до 1 г нанокompозиту. Сорбцію проводили 24 год за кімнатної температури. Кількість сорбованого металу визначали методом комплексометричного титрування. Отримані зразки вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття. Вплив оточення на люмінесценцію системи

був досліджений методом фотолюмінесценції при збудженні 450 за кімнатної температури. Положення максимуму визначали інтегруванням кривої у пакеті Origin.

Результати та їх обговорення. Сорбційна здатність отриманих фулеренвісних композитів, а також композитів, у складі яких була лише антена, іммобілізована на поверхні, виявилась удвічі вищою щодо іонів Cu²⁺ 0,12–0,51 ммоль/г, залежно від ліганду, ніж для іонів Zn²⁺ 0,06–0,26 ммоль/г. У випадку Co²⁺ концентрація металу знаходилась у межах концентрацій характерних для купруму від 0,11 до 0,50 ммоль/г. Можливим поясненням таких результатів є те, що при координації через іммобілізований ліганд відсутня лабільність для утворення правильних координаційних поліедрів. Оскільки купрум і кобальт легко утворюють викривлені координаційні сфери, на відміну від цинку, то й можливостей міцної координації для них виявляється більше. Таке припущення має своє підтвердження в електронних спектрах дифузного відбиття отриманих сполук. Спектри для композитів, що містять купрум у своєму складі є типовими для комплексів купруму із викривленим тетраедричним оточенням. Про це свідчить поява смуги в низькочастотній області, що відповідає π-π переходу. Для Zn²⁺ такої смуги спектра не спостерігається, окрім того силует спектра повністю ідентичний спектру вихідної наночастинки, проте він зсунутий у низькочастотну область, що може бути свідченням утворення комплексу. Відсутність характеристичних смуг поглинання можна пояснити тим, що комплекси цинку є не забарвленими й концентрація останнього є дуже низькою. Підтвердженням концентраційного припущення свідчить і зникнення будь-яких смуг від координаційних поліедрів, коли на поверхні поруч із ними є іммобілізований фулерен C₆₀. Смуга фулерену повністю домінує у спектрах дифузного відбиття і вони стають не інформативними для вивчення будови координаційних поліедрів. Проте результати, одержані для систем, що не містять C₆₀, можуть бути екстрапольовані на аналогічні фулеренвісні структури.

Потрібно також відмітити різке зменшення сорбційної здатності фулеренвісних нанокompозитів щодо іонів металів. Наприклад, у системі, де на поверхні наночастинки іммобілізований ізофлавін, концентрація якого становить 0,36 ммоль/г, сорбційна ємність для купруму буде 0,34 ммоль/г, для цинку – 0,19 ммоль/г. Наявність на поверхні наночастинок поруч з ізофлавоном молекули C₆₀ приводить до зменшення концентрації металу до 0,12 ммоль/г для купруму та 0,06 ммоль/г для цинку, причому концентрація ліганду залишається сталою 0,32 ммоль/г. Тобто наявність фулерену поруч із лігандом на поверхні знижує сорбційну ємність композиту в цілому через появу додаткових стеричних ускладнень, пов'язаних із наявністю великої фулеренової молекули. Якщо ж узяти систему, де ізофлавін іммобілізований, як по вільних поверхневих аміногрупах так і по амі-

ногрупах модифікованого пропілдіаміном фулерену, то сорбції наємність повертається в межі, як для систем, де фулерен відсутній – 0,34 і 0,19 ммоль/г для купруму й цинку відповідно. Концентрація ліганду в останніх системах була зафіксована на позначці 0,35 ммоль/г.

Вивчення впливу металу на здатність фулеренвмісних систем до генерації АФК вивчали за даними фотолюмінесценції. На рис. 2 наведено значення максимумів фотолюмінесценції для двох лігандів у різних системах. Як бачимо, розподіл максимумів для різних лігандів є ідентичним, те саме спостерігається і для інших лігандів, тому відповідні зміни можна вважати закономірною. Насамперед треба відмітити, що для всіх типів композитів спостерігається одна смуга люмінесценції, тобто відбувається взаємодія між флуоресцентною антеною (комплексом) і фулереном. Спільний максимум ліганду й фулерену є зсунутим у червону область спектра відносно максимуму люмінесценції вільного ліганду іммобілізованого на поверхні. Із загальної тенденції видно, що наявність діаманітного металу цинку в системі спричиняє зсув максимуму в довгохвильову область. Навпаки, наявність парамагнітного металу, купруму чи кобальту приводить до зсуву спектра в синю область. Слід зауважити, що для купруму цей зсув є значно відчутнішим, тому в роботі наведено саме дані щодо купруму. Слід також звернути увагу, що за наявності в системі фулерену амплітуда зсуву максимуму відчутно посилюється, це може свідчити про більш ефективну взаємодію між координаційною сполукою і фулереном.

Інтенсивність взаємодії також підтверджується й при вивченні різних типів систем. Так, на рис. 3 зображено зміну положення максимумів фотолюмінесценції залежно від типу системи, іншими словами – від типу взаємодії між комплексом і фулереном. У першому випадку

наведено максимуми для системи, яка не містить фулерену. Як бачимо, картина повністю збігається з представленою на рис. 1, цинк викликає зсув у червону область, а мідь – у синю. Також відмічено дуже маленькі величини зсувів. У другому випадку в системі є латеральний контакт між фулереном та комплексом металу. Бачимо, що смуга фотолюмінесценції вихідного нанокмозиту значно зсунута в довгохвильову область, що свідчить про взаємодію між фулереном і лігандом. Характер зсуву для комплексів повністю аналогічний попередній системі, але амплітуда зсуву зростає, що свідчить про збільшення ефективності взаємодії. Для третього випадку, коли маємо і латеральний, і ковалентний контакт між фулереном і лігандом, спостерігається ще більший зсув максимуму та збільшення обмінної взаємодії. Це саме підтверджує й амплітуда зсувів для комплексів. Як бачимо, наявність металу в таких системах суттєво зсуває максимум, що є беззаперечним свідченням того, що такий тип систем має найбільшу обмінну взаємодію.

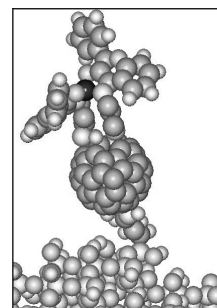


Рис. 1. Модельне зображення комплексу металу

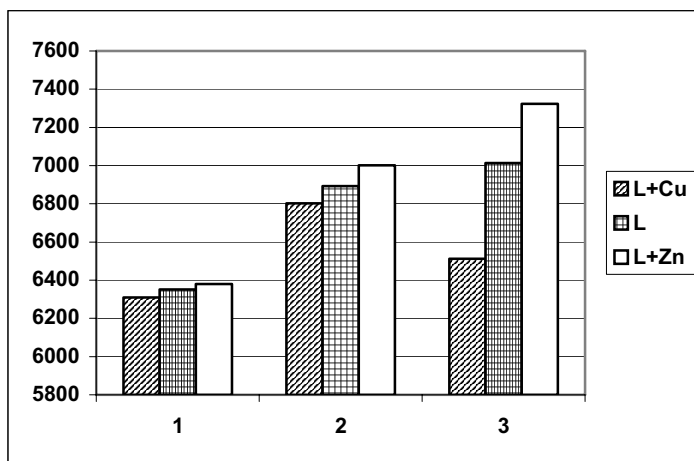
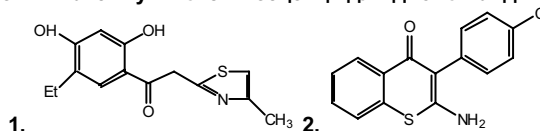


Рис. 2. Відносні значення максимумів люмінесценції для двох лігандів у різних типах систем.



Висновки Синтезовані металовмісні супрамолекулярні композити, що містять у своєму складі фулерен C_{60} на поверхні нанорозмірного непаруватого SiO_2 . Вивчено сорбційну ємність супрамолекулярних систем фулерен – флуоресцентна антена, яка складала для іонів Cu^{2+} і Co^{2+} від 0,12 до 0,51 ммоль/г і для іонів Zn^{2+} 0,06–0,26 ммоль/г. Досліджено спектри дифузного відбиття отриманих

сполук. Вивчено дані щодо фотолюмінесценції одержаних систем. Установлено, що цинк зсуває максимум фотолюмінесценції в червону область, а мідь – у синю. Також показано, що інтенсивність впливу антени чи металокомплексу на люмінесценцію фулеренвмісного нанокмозиту на пряму залежить від типу контакту між фулереном і антеною чи комплексом.

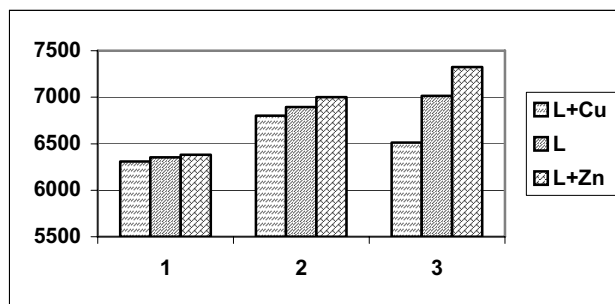
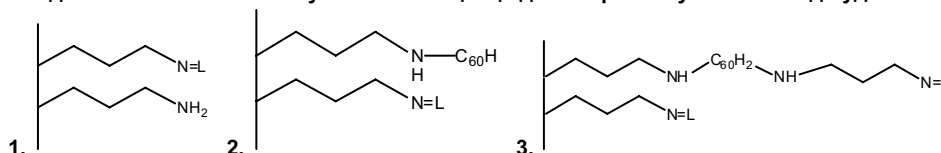


Рис. 3. Відносні значення максимумів люмінесценції для ізофлавону залежно від будови системи.



1. Прилуща С.В., Гринюк І.І., Голуб О.А., Матишевська О.П. Оцінка параметрів цитотоксичності фулеренів C_{60} та C_{60} -вмісних композитів in vitro // Доп. НАН України. – 2006. – № 1. – С. 163-167. 2. Burlaka A., Danko MY., Sidorik Y. Kinetic patterns of the rate of generation and content of oxygen radicals in EPR membranes upon chemical carcinogenesis of liver and breast // DAN. Ukr. – 1994. – Vol. 10. – P. 141. 3. Burlaka A., Sidorik Y., Prylutska S., Matyshevska O., Golub O., Prylutsky Yul., Scharff P. Catalytic system of the reactive oxygen species on the C_{60} fullerene basis // Exp. Oncol. – 2004. – Vol. 26. – P. 326. 4. Didenko G., Dvorshenko D., Golub A. et al. The modification of cancer vaccine prepared on the base of metabolic

products of B. Subtilis 7025 with the use of sorbents and automacrophages // Experimental Oncology. – 2003. – Vol. 25. – P. 116-118. 5. Golub A., Matyshevska O., Prylutska S., Sysoyev V., Ped L., Kudrenko V., Radchenko E., Prylutsky Yu., Scharff P., Braun T. Fullerenes immobilized at silica surface: topology, structure and bioactivity // J. Mol. Liq. – 2003. – Vol. 105. – P. 141. 6. Prylutska S., Burlaka A., Matyshevska O., Golub A., Potebnya G., Prylutsky Y., Ritter U., Scharff P. Effect of the visible light irradiation of fullerene containing composites on the ROS generation and the viability of tumor cells // Exp. Oncol. – 2006. – Vol. 28. – P. 1.

Надійшла до редколегії 12.09.05

УДК 543.183.5:546.55:546.98

В. Лещенко, асп.,
О. Циганович, асп.,
А. Трохимчук, д-р хім. наук

ВЗАЄМОДІЯ ОЛОВОХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ З СИЛІКАГЕЛЯМИ, ЩО МІСТЯТЬ СІРКОВІСНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГРУПИ

Досліджено сорбцію оловохлоридних комплексів $Pd(II)$ на силікагелі імпрегнованому полігексаметиленгуанідином та подальшим синтезом на його основі сорбентів, які містять комплексоутворювальні сірковмісні функціональні групи. Показано, що на даних сорбентах можливе кількісне вилучення паладію з розчинів 1–4 М HCl .

The sorption of $Pd(II)$ tin-chloride complexes on silica gel impregnated by polyhexamethyleneguanidine and following synthesis of sorbents on its basis containing complexing functional groups with sulfur is researched. It is shown, that the palladium quantitative extraction on the given sorbents from 1–4 M HCl solutions is possible.

Вступ. У сучасних технологічних процесах і хімічно-му аналізі широко використовуються органікополімерні сорбенти, що мають у своєму складі функціональні групи, які здатні до комплексоутворення чи іонного обміну. Поряд з високою сорбційною здатністю і ємністю органікополімерних сорбентів у них є ряд недоліків, серед яких низька швидкість устанавлення сорбційної рівноваги, трудність у багатьох випадках кількісної десорбції сорбованих іонів. Це значною мірою обмежує їхнє використання, особливо в аналітичній хімії. Указані недоліки не притаманні хімічно модифікованим кремнеземам [3]. Однак використання їх є обмеженим через досить високу вартість.

В останні роки значна увага приділяється синтезу та використанню сорбентів на основі дисперсних неорганічних носіїв з фіксованими на поверхні органікополімерами. За рахунок багатоцентрової сорбції зв'язок полімеру з поверхнею може не поступатись за міцністю ковалентному зв'язуванню молекул. У роботі [2] нами показано перспективність використання як полімерного модифікатора поверхні кремнезему полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГХ). Вибір ПГМГХ є не випадковим. По-перше, ПГМГХ – водорозчинний полімер, що істотно полегшує умови синтезу сорбентів на його основі. По-друге, до складу даного полімеру входять гуанідинові групи, що, з одного боку, можуть самі в результаті протонування вступати в реакції іонного об-

міну, а з іншого – вступати в різноманітні хімічні реакції. Це дає можливість синтезувати нові сорбенти з функціональними групами різної хімічної природи.

Для сорбційного концентрування благородних металів найбільш перспективними є сорбенти, що містять у своєму складі комплексоутворювальні сірковмісні групи. Для відділення і концентрування благородних металів широко застосовують хімічно модифіковані силікагелі з прищепленими похідними тіосечовини, зокрема з функціональною N' -аліл- N' -пропілтіосечовиною групою. Для концентрування металів широко використовуються також сорбенти з дітіокарбамінатною функціональною групою. Це стосується як гетероланцюгових полімерних сорбентів, у яких дітіокарбамінатна група входить до складу матриці [5], так і хімічно модифікованих кремнеземів, у яких дітіокарбамінатна група на поверхні вводиться шляхом хімічного модифікування [7]. Було цікаво зіставити процеси сорбції на цих сорбентах із силікагелями, що містять дітіокарбамінатні та N' -аліл- N' -пропілтіосечовинні групи, які одержані шляхом імпрегування поверхні силікагелю ПГМГХ і подальшої взаємодії гуанідинових груп полімеру з сірковуглецем, чи аллілізотіоціанатом.

У попередній роботі [2] нами було розглянуто особливості взаємодії галогенідних комплексів металів з таким сорбентами. У пропонованій роботі представлено

дослідження процесів сорбції оловохлоридних комплексів паладію.

Об'єкт і методи досліджень. Синтез сорбентів описано в роботі [2]. Усі сорбенти були синтезовані на основі силікагелю Silika Gel 60 фірми "Merck" (фракція 0,06–0,16 мм, середній діаметр пор 12 нм, питома поверхня 260 м²/г). Як середовище для синтезу використовували дистильовану воду. Як реагенти брали перегнаний сірковуглець, полігексаметиленгуанідин хлорид

(х.ч.), і алілізотіоціанат фірми "Fluka", що використовувалися без додаткового очищення.

Концентрацію сірковмісних і азотовмісних функціональних груп на поверхні синтезованих сорбентів визначали зворотним титруванням надлишку срібла за методом Фольгарда й методом кислотно-основного титрування відповідно. У табл. 1 наведено скорочені назви досліджуваних сорбентів і концентрації функціональних груп.

Таблиця 1. Характеристики синтезованих сорбентів

Функціонально-активна група	Скорочена назва сорбенту	Концентрація функціональних груп, ммоль/г сорбенту	
		S-вмісні	N-вмісні
$\begin{array}{c} \text{—NH—C—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—} \\ \parallel \\ \text{N—C—NH—CH}_2\text{—CH=CH}_2 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	АПТМ-СГ	0,43	0,30
$\begin{array}{c} \text{—NH—C—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—} \\ \parallel \\ \text{N—C—S—NH}_4^+ \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$	ДТК-СГ	0,46	0,34
$\begin{array}{c} \text{—NH—C—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—} \\ \parallel \\ \text{NH}\cdot\text{HCl} \end{array}$	ПГМГ-СГ	0,00	0,15

Стандартний розчин паладію(II) готували розчиненням точної наважки PdCl₂ кваліфікації "ч" у 2 М розчині HCl. 0,01 М і 1 М розчин SnCl₂ готували за методикою [1].

Розчин смарагдово-зеленого оловохлоридного комплексу паладію з концентрацією 25 мкг/мл готували змішуванням відповідних об'ємів розчину хлориду паладію(II) у 2 М HCl і свіжоприготованого розчину хлориду олова(II) у 2 М HCl при мольному співвідношенні Pd : Sn=1 : 90 [6] і доводили до мітки 2 М HCl. При цьому важливим є порядок зливання реагентів: спочатку розчин паладію, кислота, а потім розчин хлориду олова(II) [1]. Спостерігали утворення відповідного смарагдового комплексу паладію через яскраво-жовту стадію.

Сорбцію оловохлоридних комплексів паладію(II) на сорбентах вивчали в статичному режимі за різних значень рН. Кислотність розчинів контролювали рН-метром-мільвольтметром рН-150М. Повноту сорбції розраховували як різницю між початковою і рівноважною концентрацією металу у водній фазі. Рівноважну концентрацію паладію у водній фазі визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-2М" з термічним атомізатором.

Результати та їх обговорення. У водних розчинах утворюється широкий набір комплексів паладію(II) з хлоридом олова(II). Механізм взаємодії хлоридів паладію та олова досить складний і остаточно не з'ясований, утворення тих чи інших комплексів залежить від концентрації компонентів (паладію(II), хлориду олова(II), хлорид-іонів) і кислотності середовища [4]. Дослідження умов утворення комплексних сполук паладію (II) з хлоридом олова(II) у розчинах показало існування якнайменше трьох комплексних форм залежно від концентраційних умов. Найцікавішим є смарагдово-зелений оловохлоридний комплекс паладію, що характеризується яскраво вираженим максимумом поглинання при 640 нм (15600 см⁻¹). Він достатньо

стійкий у водних розчинах і використовується в аналітичній практиці для визначення мікрокількостей паладію [1].

Для встановлення механізму сорбції оловохлоридних комплексів паладію на сорбентах із сірковмісними групами і ПГМГ-СГ були вивчені залежності сорбції іонів Pd(II) і його оловохлоридних комплексів від кислотності середовища. Як видно з рис. 1, на АПТМ-СГ і ДТК-СГ, сорбція іонів паладію проходить кількісно в інтервалі рН 2–6. Час установа сорбційної рівноваги при цьому становить 10–15 хв. При збільшенні концентрації HCl у розчині до значення 1 моль/дм³ і вище сорбція іонів Pd(II) не відбувається. На ПГМГ-СГ паладій сорбується лише на 50 %, а при значеннях рН≤1 із розчину не вилучається. Іони паладію десорбуються кількісно протягом 10 хв за допомогою 10 % розчинів тіосечовини.

Інша картина спостерігається при сорбції оловохлоридних комплексів Pd(II). На рис. 1 (криві 1', 2', 3') видно, що ступінь вилучення паладію у вигляді оловохлоридного комплексу в інтервалі кислотності 1–4 М HCl дорівнює 95–98 % на всіх досліджуваних сорбентах. Час установа сорбційної рівноваги при цьому не перевищує 5 хв. Усі досліджувані сорбенти при цьому набувають яскравого зеленого забарвлення. Це свідчить про іонообмінний характер сорбції зі збереженням при цьому структури оловохлоридного комплексу паладію. Однак одержаний сорбат на ПГМГ-СГ з часом зменшує інтенсивність свого забарвлення, яке протягом 3 год повністю зникає. АПТМ-СГ і ДТК-СГ, на відміну від ПГМГ-СГ, не знебарвлюються, а набувають коричневого забарвлення, характерного для сорбатів хлоридних комплексів паладію на зазначених сорбентах в оптимальних умовах сорбції [2]. Ймовірно, такі зміни забарвлення пов'язані зі зміною складу комплексу на поверхні.

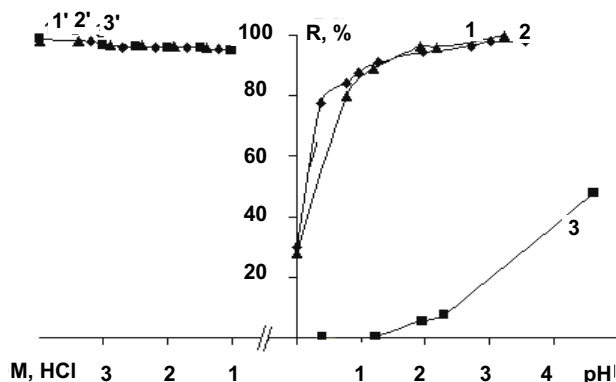


Рис. 1. Залежність сорбції іонів Pd(II) (1, 2, 3) та оловохлоридних комплексів Pd(II) (1', 2', 3') від pH розчинів і концентрації HCl: 1, 1' – АПТМС-СГ, 2, 2' – ДТКС-СГ, 3, 3' – ПГМГС-СГ

Поверхня ПГМГС-СГ у розчині заряджена позитивно, тоді як оловохлоридний комплекс паладію – $[\text{PdCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ – негативно зарядженим [6]. У зв'язку з цим можна припустити, що сорбція проходить за аніоно-обмінним механізмом, про що також свідчить і висока швидкість установа сорбційної рівноваги. Однак із часом на поверхні АПТМС-СГ і ДТКС-СГ відбувається перегрупування лігандів навколо центрального атому Pd(II) в оловохлоридному комплексі. Завдяки тому, що комплекси паладію із сірковмісними лігандами є стійкішими, то, очевидно, відбувається заміщення ліганду $(\text{SnCl}_3)^{1-}$ на сірковмісні. Таким чином паладій ковалентно закріплюється на поверхні досліджуваних сорбентів. Можна припустити, що в процесі сорбції оловохлоридного комплексу паладію на АПТМС-СГ і ДТКС-СГ він

координується біля NH_3^+ -груп, що входять до складу ПГМГС, а потім "переходить" на сусідні функціональні групи, у складі яких є атоми сірки.

Висновки. Досліджено взаємодію оловохлоридних комплексів паладію з силікагелями, що містять сірковмісні функціональні групи. Визначено оптимальні умови сорбції оловохлоридних комплексів паладію на досліджуваних сорбентах. Показано, що застосування SnCl_2 сприяє кількісному вилученню паладію з розчинів за допомогою розглянутих сорбентів. Установлено, що при сорбції оловохлоридних комплексів паладію на поверхні АПТМС-СГ і ДТКС-СГ відбувається перегрупування з переходом іонів $[\text{PdCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ з аніонообмінних груп ПГМГС фрагмента сорбенту на сірковмісні, що супроводжується його руйнуванням.

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М., 1972. 2. Лещенко В.Н., Андрианова Е.Б., Легенчук А.В., Трофимчук А.К. Сравнительное концентрирование металлов сорбентами с серосодержащими функциональными группами, закрепленными на поверхности различными способами // Доп. НАН України. – 2006. – № 12. – С. 54-57. 3. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Нестеренко П.Н. Химически модифицированные кремнеземы и их применение в неорганическом анализе // Журн. аналит. хим. – 1983. – Т. 38, № 9. – С. 1684-1705. 4. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфоний)хлоридфенил N-пропилиомочевинными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2003. – Т. 48, № 6. – С. 923-930. 5. Малофеева Г.И., Петрухин О.М. Хелатообразующие гетероцепные сорбенты на основе аминов различной основности и их применение для концентрирования металлов // Журн. аналит. хим. – 1992. – Т. 47, № 3. – С. 456-465. 6. Шленская В.И., Бириков А.А., Морякова Л.Н. Спектрофотометрическое исследование условий образования комплексных соединений палладия (II) с хлоридом олова (II) в растворах // Журн. неорг. химии. – 1969. – Т. 14, № 2. – С. 496-501. 7. Donald E. Leyden, G. Howard Luttrell. Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation // Anal. Chem. – 1975. Vol. 47, № 9. – P. 1612-1618.

Надійшла до редколегії 12.01.07

УДК: 543.253:543.9

Т. Рожанчук, асп.,
Є. Мазуренко, студ.,
О. Наджафова, канд. хім. наук

МОДИФІКУВАННЯ ВУГЛЕСИТАЛОВОГО ЕЛЕКТРОДА ПЛІВКОЮ НА ОСНОВІ ОКСИДУ СИЛІЦІЮ ТА ГЕМОГЛОБІНУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ

Показано можливість модифікування вуглеситалового електрода тонкою плівкою на основі оксиду силіцію і гемоглобіну методом електроосадження. Установлено оптимальні умови модифікування електрода, за яких утворюється стійке однорідне покриття, а саме: вміст катіонної поверхневої – активної речовини та гемоглобіну в золі оксиду силіцію, потенціал і час електроосадження. Гемоглобін, капсульований у плівці, отриманий за даних умов, є електрохімічно та каталітично активним.

It was shown the possibility of modification of carbon electrode with silica and haemoglobin based thin film using method of electrodeposition. The optimal conditions of electrode modification under which stable homogeneous coating was obtained were determined, i.e. concentration of cationic surfactants and haemoglobin in the silica sol, potential and time of electrodeposition. Haemoglobin encapsulated in the film obtained under these conditions was electrochemically and catalytically active.

Вступ. Розробка чутливих елементів безмедіаторних амперметричних біосенсорів третього покоління є одним із актуальних завдань сучасної аналітичної хімії. Перспективним напрямком в цій області є іммобілізація білків на поверхні електродів і подальше їхнє застосування в аналізі [1]. Перевагою використання білків як аналітичних реагентів є їхня селективність і висока чутливість визначення субстратів. Фермент пероксидаза є класичним білком, котрий використовується в біоаналітичній хімії, проте для нього характерні низька стійкість і висока вартість препаратів. Альтернативою пероксидази є інші білки класу гемпротейнів, зокрема гемоглобін

(Hb), який має слабо виражені властивості ферменту в живих організмах, однак виявляє високу пероксидазну активність при закріпленні на поверхні твердих носіїв, зокрема вугільних електродів. Завдяки присутності порфіринового комплексу феруму у складі Hb, білок є електроактивним, з іншого боку, цей білок є стійкішим і доступнішим, ніж пероксидаза, тому все більше застосовується як чутливий елемент біосенсорів [8–10]. Разом з тим, залишається актуальною проблема підвищення чутливості таких сенсорних елементів за рахунок збільшення кількості електроактивних молекул білка на поверхні модифікованих електродів і забезпечення відтворюваності

© Рожанчук Т., Мазуренко Є., Наджафова О., 2007

аналітичного сигналу шляхом міцнішого закріплення гемопротейнів на поверхні електрода.

Одним із найкращих методів закріплення біомолекул на поверхні електродів є капсулювання їх у тонких плівках оксиду силіцію (SiO_2), за низькотемпературною золь-гель технологією [2; 5; 8]. Матеріали на основі SiO_2 , одержані таким чином, є хімічно інертні щодо біомолекул, мають тривимірну пористу структуру, що дозволяє зберігати конформаційну рухливість білків. Гемпоротеїни, капсульовані в SiO_2 на поверхні вугільного електрода, мають високу електрокаталітичну активність щодо розчиненого у воді кисню і пероксиду водню. Однак через певний час роботи спостерігається зниження амперометричного сигналу модифікованого електрода, що є результатом часткового вимивання білків із плівки SiO_2 та її руйнування. Один зі шляхів поліпшення стійкості плівок на поверхні електродів і закріплення в них білків – це ведення в золь SiO_2 мицелярних розчинів катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР), зокрема цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ). Дана сполука підвищує ступінь структурованості золь-гель синтезованих матеріалів і сприяє міцнішому закріпленню гідрофобних молекул всередині пор [5–7].

Для одержання рівномірних тонких плівкових покриттів SiO_2 на поверхні електродів перспективним вважається метод електроосадження, суть якого полягає в тому, що на електрод, занурений у золь SiO_2 , накладається електронегативний потенціал, що спричиняє утворення гідроксил-іонів, які відіграють роль каталізатора реакції поліконденсації попередньо прогрід-ролізованих алкоксисиланів. Регулюючи час і величину прикладеного потенціалу можна одержувати структуровані плівки товщиною 100–400 нм [3]. Нещодавно даний метод був застосований для модифікування скловуглецевих електродів плівками на основі SiO_2 , які містили гемоглобін. Показано, що білки за даних умов модифікування залишаються каталітично активними [4].

Метою даної роботи було оптимізувати умови модифікування вуглеситалового електрода (ВЕ) плівкою на основі SiO_2 і Hb, одержаною за золь-гель технологією, методом електроосадження, а саме вивчити вплив параметрів електроосадження і складу золю на вольтамперометричні характеристики модифікованого електрода, з метою подальшого аналітичного застосування.

Об'єкти й методи досліджень. У роботі використовували бідистильовану воду, тетраетоксисилан (ТЕОС) "Aldrich", розчин Hb "Sigma", який готували розчиненням точної наважки препарату в $0,01 \text{ моль/дм}^3$ фосфатному буфері, pH 6,0. Як КПАР застосовували ЦТАБ "Sigma". Інші препарати, використані в роботі, були кваліфікації х.ч.

Електрохімічні вимірювання проводили на вольтамперометричному аналізаторі "ABA-2" (Санкт-Петербург, Росія) у триелектродній комірці: індикаторний електрод – ВЕ, електрод порівняння – хлорид срібний, допоміжний електрод – платиновий. Як фоновий електроліт використовували $7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ фосфатні буферні розчини pH 6,0 і 6,5; швидкість розгортки потенціалу 100 мВ/с . Для видалення кисню через розчин об'ємом 20 мл у комірці попередньо перед вимірюваннями пропускали азот протягом 10 хв.

Методики експерименту. Золь SiO_2 одержували кислотним гідролізом ТЕОС (pH 2,4). Перед модифікуванням електрода в золь додавали по $0,08 \text{ см}^3$ $0,07 \text{ моль/дм}^3$ фосфатного буферу pH 6,0 та розчину Hb певної концентрації, золь SiO_2 – Hb перемішували

протягом 30 с. Для дослідження впливу КПАР розраховану наважку ЦТАБ вносили в золь SiO_2 після додавання фосфатного буферу, перемішували протягом 1 хв до повного розчинення КПАР, потім додавали розчин Hb і перемішували ще 30 с. Одержували золь SiO_2 – ЦТАБ – Hb.

Перед модифікуванням ВЕ шліфували алмазною пастою, промивали етанолом і бідистильованою водою, висушували. Модифікували ВЕ двома методами: електроосадження і нанесення плівки SiO_2 – Hb за процедурою "spin-coating". Для модифікування електрода за процедурою "spin-coating" $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ золю SiO_2 – Hb за допомогою мікропіпетки наносили на електрод, далі електрод обертали 30 с при швидкості 1000 об/с за допомогою спеціальної приставки й висушували при кімнатній температурі протягом доби.

Для модифікування електрода методом електроосадження ВЕ і платиновий електрод занурювали в золь SiO_2 – Hb або SiO_2 – ЦТАБ – Hb, електрод порівняння занурювали у фосфатний буфер pH 6,0, обидва розчини з'єднували електролітичним містком, далі на ВЕ накладали постійний потенціал $(-1,0) \div (-1,3) \text{ В}$ протягом $5 \div 15 \text{ с}$. Після електроосадження електрод промивали бідистильованою водою і висушували на повітрі. Одержували ВЕ, модифікований плівкою на основі оксиду силіцію і гемоглобіну: ВЕ SiO_2 – Hb та ВЕ SiO_2 – ЦТАБ – Hb.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 наведено циклічні вольтамперограми немодифікованого та модифікованого методом електроосадження ВЕ. На катодній і анодній кривій для ВЕ SiO_2 – Hb у розчині фоновий електроліт з видаленим киснем помітно невеликі хвилі при $E_{1/2}^{\text{к}} = -0,09 \text{ В}$ і $E_{1/2}^{\text{а}} = -0,20 \text{ В}$ (рис. 1, кр. 2). На вольтамперограмі немодифікованого ВЕ таких хвиль не спостерігається (рис. 1, кр. 1). Можна зробити висновок, що дані хвилі відповідають електрохімічній парі Fe(II)/Fe(III) порфіринового комплексу Hb. Аналогічні результати отримані раніше для вугільних електродів, модифікованих Hb, але $E_{1/2}$ їхніх піків зсунуті в бік більш електронегативних потенціалів [4; 5; 10].

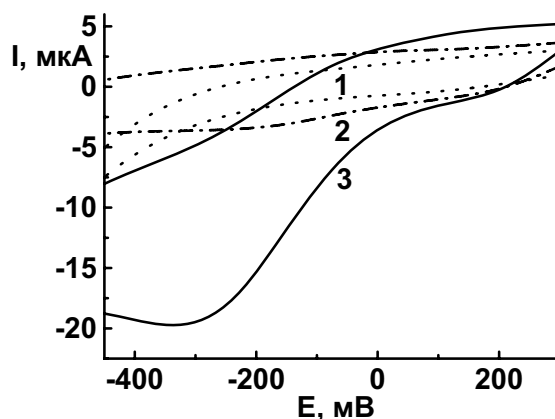


Рис. 1. Вольтамперограми немодифікованого ВЕ (1) і ВЕ SiO_2 – Hb, модифікованого методом електроосадження (2, 3), одержані у фоновому розчині без видалення (1, 3) і з видаленням (2) розчиненого у воді кисню. Фон – фосфатний буфер pH 6,5 $C = 7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ (1) і $7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ (2, 3)

У присутності розчиненого у воді кисню на вольтамперограмі ВЕ SiO_2 – Hb видно різке зростання величини сили катодного струму (рис. 1, кр. 3). Згідно з літературними даними, це пояснюється електрокаталітичним відновлен-

ням кисню на поверхні електрода, що містить капсульований Hb [4; 5]. Отже, на поверхні BE SiO₂ – Hb білок є електроактивним і виявляє каталітичні властивості. Надалі як аналітичний відгук BE SiO₂ – Hb використовували величину катодного струму (I_k) для вольтамперограм, одержаних у фоновому розчині без видалення кисню.

Для BE SiO₂ – Hb, модифікованого за процедурою spin – coating, ніяких змін у вольтамперограмі, порівняно з немодифікованим BE, не спостерігається. Очевидно, за даних умов модифікування на поверхні електрода знаходиться набагато менша кількість електроактивних молекул Hb, можливо, через утворення менш просторово структурованої та більшої за товщиною плівки SiO₂.

Досліджено вплив параметрів електроосадження (час і потенціал електронакопичення – t_n і E_n), а також концентрації Hb в золі SiO₂ – Hb, на величину I_k модифікованого електрода. Показано, що найвищий аналітичний відгук для BE SiO₂ – Hb досягається при $t_n = 7$ с і $E_n = -1,2$ В. При значеннях, що перевищують указані величини t_n і E_n , I_k зменшується, можливо, через утворення більших за товщиною і менш упорядкованих плівок, що погіршує їхню провідність і контакт електроактивних молекул білка з поверхнею електрода [4]. При значеннях t_n і E_n , які менші за вказані, спостерігається зменшення I_k , очевидно через утворення тонших і менш стабільних плівок. Надалі електроосадження проводили при $t_n = 7$ с і $E_n = -1,2$ В.

Показано, що на величину I_k впливає концентрація Hb у золі SiO₂ – Hb. При збільшенні концентрації Hb у золі від $2 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ величина I_k лінійно зростає, залежність описується рівнянням $I_k = 5,7 + C_{Hb} \cdot 10^5$, моль/дм³ ($R = 0,96$). Проте найбільша каталітична ефективність (відношення величини сили каталітичного струму до некаталітичного, тобто в присутності та у відсутності кисню) спостерігається для $C_{Hb} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ і становить $I_{кат}/I_{некат} = 9$. Надалі для модифікування використовували золь SiO₂ – Hb з $C_{Hb} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Для BE SiO₂ – Hb, модифікованого за вказаних вище умов, каталітичний струм кисню у фосфатному буферному розчині зменшується з кожним скануванням і повністю зникає після 18 сканувань. Це може бути спричинено частковим вимиванням молекул Hb з плівки SiO₂ або частковим руйнуванням самої плівки. Для поліпшення відтворюваності вольтамперометричного сигналу модифікованого BE в золь SiO₂ – Hb вводили добавки ЦТАБ і вимірювали аналітичний відгук (I_k) електрода BE SiO₂ – ЦТАБ–Hb протягом 10 сканувань. У табл. 1 наведено відсоток зменшення аналітичного відгуку (ΔI_k):

$$\Delta I_k = \frac{I_{k_0} - I_{k_{10}}}{I_{k_0}} \cdot 100\% \text{ для BE SiO}_2 - \text{ЦТАБ} - \text{Hb, де } I_{k_0} -$$

величина каталітичного струму при першому скануванні (μA), $I_{k_{10}}$ – величина каталітичного струму після 10 сканувань (μA), залежно від концентрації ЦТАБ у золі SiO₂–ЦТАБ–Hb. З даних видно, що найбільш стабільний аналітичний відгук спостерігається для електродів, модифікованих золем із вмістом ЦТАБ $0,02 \div 0,05$ моль/дм³. Так, після 10 сканувань ΔI_k для BE SiO₂ – ЦТАБ – Hb, модифікованого золем, із вказаною концентрацією ЦТАБ, зменшується лише на 14–15 %. Аналітичний відгук такого електрода залишається практично незмінним навіть після 30 сканувань. Надалі для стабілізації аналітичного відгуку електрода в золь SiO₂ – Hb вносили $0,022$ моль/дм³ ЦТАБ.

Відомо, що pH середовища значно впливає на стабільність та каталітичну активність ферментів [2; 10]. Потенціал напівхвилі BE SiO₂ – ЦТАБ – Hb, зануреного у фосфатний буферний розчин після видалення кисню, лінійно залежить від значення pH цього розчину в інтервалі $4,2 \div 6,8$, та описується рівнянням $E_{1/2} = 0,41 - 0,07 \cdot \text{pH}$ ($R = 0,97$). Значення тангенса нахилу прямої $0,07$ близьке до теоретичного значення $0,059$, що свідчить про участь 1 протона і 1 електрона в електрохімічному перетворенні [2; 4; 10]. Максимальне значення I_k спостерігається при pH $6,0 \div 6,5$ для фосфатного буферу.

Таблиця 1. Вплив концентрації ЦТАБ у золі на стабільність аналітичного відгуку (ΔI_k) BE SiO₂ – ЦТАБ – Hb

Співвідношення ТЕОС:ЦТАБ	$C_{\text{ЦТАБ}}$, моль/дм ³	ΔI_k , %
–	0	32
100 : 1	0,011	69
50 : 1	0,022	14
20 : 1	0,056	15,5
10 : 1	0,112	36
5 : 1	0,224	60

Висновки. Проведені дослідження показують, що електроосадження є перспективним методом модифікування вуглеститалового електрода тонкими плівками оксиду силіцію, що містять молекули гемопротейнів. Білок на поверхні електрода є електрохімічно та каталітично активним. Каталітичний струм модифікованого електрода можна збільшити шляхом оптимізації умов електроосадження плівки SiO₂ – Hb і вмісту Hb в золі SiO₂. Добавки ЦТАБ у золь SiO₂ в діапазоні концентрацій $0,02 \div 0,05$ моль/дм³ значно поліпшують відтворюваність вольтамперометричного сигналу модифікованого електрода. Одержані таким чином модифіковані електроди перспективні для розробки амперометричних безмедіаторних біосенсорів.

- Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикророзэлектродами // Химические модифицированные электроды как амперометрические биосенсоры. – М., 1994.
- Dai Zh., Liu S., Ju H., Chen H. Direct electron transfer and enzymatic activity of haemoglobin in a hexagonal mesoporous silica matrix. // Biosensors and Bioelectronics. – 2004. – Vol. 19. – P. 861–867.
- Deepa P.N., Kanungo M., Claycomb G. et al. Electrochemically Deposited Sol-Gel-Derived Silicate Films as a Viable Alternative in Thin – Film Design // Anal. Chem. – 2003. – Vol. 75. – P. 5399–5405.
- Nadzhafova O., Etienne M., Walcarus A. Direct electrochemistry of hemoglobin and glucose oxidase in electrodeposited sol-gel silica thin films on glassy carbon // Electrochemistry Communications. – 2007.
- Nadzhafova O.Yu., Zaitsev V., Drozdova M. et al. Heme proteins sequestered in silica sol-gels using surfactants feature direct electron transfer and peroxidase activity // Electrochemistry Communications. – 2004. – Vol. 6. – P. 205–209.
- Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 1682–1701.
- Rottman C., Grader G., De Hazan Y., Melchior Sh., Avnir D. Surfactant- Induced Modification of Dopants Reactivity in Sol-Gel Matrixes // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Vol. 121. – P. 8533–8543.
- Walcarus A. Electrochemical Applications of Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials // Chem. Mater. – 2001. Vol.13. – P. 3351–3372.
- Zhang Y., Cheng W., Li Sh., Li N. Direct electron transfer of hemoglobin on DDAB/SWNTs film modified Au electrode and its interaction with Taxol // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – Vol. 286. – P. 33–38.
- Zhou Y., Hu N., Zeng N., Rusling J.F. Heme Protein – Clay Films: Direct Electrochemistry and Electrochemical Catalysis // Langmuir. – 2002. – Vol. 18. – P. 211–219.

Надійшла до редколегії 31.01.07

УДК 546.431'65'56

С. Неділько, д-р хім. наук,
О. Ничипорук, асп.

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ СКЛАДУ $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ТА $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$)

Проведено синтез зразків у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Серії зразків синтезовано за керамічною технологією. У кожній системі проведено рентгенографічні дослідження синтезованих сполук, визначено вміст кисню (у) і залежність його вмісту від ступеня заміщення РЕ. Вивчено електропровідність зразків і знайдено залежність надпровідних властивостей від типу заміщених атомів.

The samples $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) were synthesized by ceramic technique. The structural parameters electrophysical properties and oxygen content depend on their composition were study. The electrophysical properties depend on the type of atom REE was investigate.

Вступ. Купрати на основі рідкісноземельних елементів Ln124 є високотемпературними надпровідними матеріалами, можливості практичного використання яких є перспективними для мікроелектроніки, медицини, створення ефективних систем виробництва, накопичення та передачі енергії [7].

У більшості повідомлень наводяться дані про вивчення сполук на основі ітрію. Значно менше існує даних для ВТНП типу 123 і 124, отриманих на основі інших рідкісноземельних елементів, хоча європейці ВТНП є досить перспективними для напильовання плівок надпровідних сполук, оскільки мають широку область гомогенності надпровідних сполук [2].

Заміщення окремих позицій іонів у їхній структурі може впливати на електронну структуру ВТНП, вміст кисню, динамічні властивості кристалічної решітки. А це, у свою чергу, може впливати на характеристики НП-переходу [5]. Надпровідні властивості отриманого продукту безпосередньо залежать від його полікристалічної структури, яка в свою чергу, визначається як складом, так і умовами перебігу процесу, а саме температурою, характером фазових перетворень, що супроводжують процес синтезу, а також режимом охолодження після його завершення [1; 4]. Під час синтезу сполук шляхом спікання оксидів R_2O_3 , BaO, CuO завдяки їхній відносно великій хімічній стійкості частина вихідних реагентів не вступає в реакцію й залишається в кінцевому продукті як домішка, що значно погіршує його надпровідні властивості. Тому при керамічному синтезі як реагенти часто використовують менш стійкі хімічні сполуки, наприклад $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, BaCO_3 , $\text{R}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ тощо [6], що приводить до утворення більш однорідного за складом продукту.

Для вивчення можливостей стабілізації чи навіть поліпшення надпровідних властивостей було досліджено вплив заміщення Eu на Ln (Ln=Pr, Tb) у системах відповідно $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

Об'єкти й методи дослідження. Метою даної роботи є синтез зразків і вивчення надпровідних властивостей ВТНП-матеріалів Eu124 з частковим заміщенням європію на Pr, Tb.

Зразки систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) виготовляли методом твердофазного синтезу з Eu_2O_3 ч., $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ч., $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ч., BaCO_3 ч.д.а., CuO ч.д.а. Вміст основного компонента визначили методом трилонометричного титрування. Суміші відповідних оксидів, оксалатів та карбонату металів ретельно гомогенізували в агатовій ступці. Спікання зразків проводили при температурі 100–900 °C протягом 5 год. З поступовим підвищенням температури 100 °C/30 хв. При максимальній температурі (900 °C) зразки витримували: 72 год (системи з Pr), 96 год (системи з Tb). Потім їх охолоджували. Одержану шихту ще раз перетирали, пресували таблетки. Відпалювали протягом 6 год у ат-

мосфері кисню з поступовим зниженням температури з 900 °C до 450 °C та охолоджували разом із піччю.

Рентгенографічні дослідження проводили на порошках і таблетках (ДРОН-3М; $\text{Cu}_K\alpha$ випромінювання з Ni-фільтром). Резистивні вимірювання проводили в інтервалі температур 300–78 K стандартним чотирьохконтактним методом з використанням індій-галієвої евтектики.

Вміст кисню визначали методом йодометричного титрування [5].

Результати та їх обговорення. Рентгенографічно встановлено, що всі синтезовані зразки в системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) ізоструктурні 124-фазі $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$. Для кожної системи встановлені параметри кристалічних ґраток (a, b, c, V), визначено вміст кисню (у) та T_c .

Усі сполуки $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln=Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$) мають орторомбічну структуру перовскітного типу (як і $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$), періоди й об'єми елементарних комірок яких змінюються залежно до значення іонного радіуса Ln.

Вихідний зразок Eu124 є однофазними із звичайними параметрами решітки. Оскільки значення іонного радіуса Eu^{3+} є більшим порівняно з Y^{3+} , тому і значення параметрів решіток дещо змінюються порівняно з аналогічним Y124.

При заміщенні європію на Pr за певних значень ступеня заміщення зразки стають багатофазовими. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) зразки гомогенні до значення $x \leq 0,3$. Із збільшенням вмісту Pr зразки багатофазові. Оскільки значення іонного радіуса празеодиму перевищує значення іонного радіуса європію, тому очевидним є збільшення параметрів елементарних решіток у гомогенних зразках даної системи $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$). У цій системі не спостерігається поступового збільшення параметра a, параметр c поступово збільшується при зростанні елементарної комірки.

У системі із заміщенням європію на тербій спостерігається поступове зменшення об'єму елементарної комірки. Це пояснюється меншим значенням іонного радіуса тербію порівняно з Eu. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) у гомогенних зразках поступово зменшується параметр a. Закономірної зміни параметра c із зростанням вмісту тербію в даній системі не виявлено. Область гомогенності для $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) знаходиться в межах значення $0 \leq x \leq 0,3$. При більшому ступені заміщення європію на тербій зразки багатофазові.

Нами було визначено загальний вміст кисню для гомогенних зразків усіх синтезованих систем. У зв'язку з особливостями структури систем типу 124 вміст кисню в гомогенних зразках $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Ln=Pr, Tb: $0 \leq x \leq 0,5$) сталий. За деякими виключеннями значення $y=8$.

Параметри кристалічних ґраток фаз синтезованих систем та значення у наведено в табл. 1 і показано, що його вміст є практично сталим у межах похибки експерименту.

Таблиця 1. Параметри кристалічних ґраток, температури переходу в надпровідний стан і вміст кисню для гомогенних систем $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$)

Формула речовини	a, Å ±0,004	c, Å ±0,002	V, Å³ ±0,23	T _c , K	y
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,843	27,324	406,79	108–85	8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,438	409,44	110	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,844	27,452	409,90	102	8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,841	27,462	410,07		7,98
$\text{Eu}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,842	27,480	410,38		8,00
$\text{Eu}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,840	27,318	406,39	114	8,00
$\text{Eu}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,839	27,322	406,15		8,00
$\text{Eu}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,837	27,324	405,74		7,96
$\text{Eu}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$	3,835	27,296	405,41		8,00

Проведені резистивні вимірювання показали, що заміщення Європію на празеодим і тербій приводить до зниження температури переходу в надпровідний стан. У системі $\text{Eu}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}; 0 \leq x \leq 0,5$) при заміщенні Європію на празеодим надпровідність зберігається до $x=0,1$ (табл. 1, рис. 1).

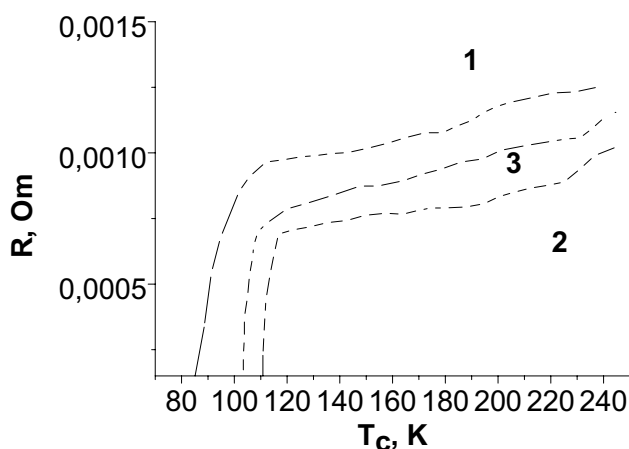


Рис. 1. Залежність електричного опору від температури для зразків: 1 — $\text{EuBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, 2 — $\text{Eu}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$, 3 — $\text{Eu}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$

У випадку з тербієм надпровідність зберігається лише до $x=0,05$ (табл. 1).

При збільшенні ступеня заміщення Європію на празеодим і тербій в обох системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ та $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) відповідно, надпровідність при температурах вище 78 К зникає.

Висновки. У результаті експерименту було визначено залежності параметрів елементарної комірки, вміст кисню, вивчено електропровідність усіх гомогенних зразків у системах $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ і $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0,5$) і знайдено залежність надпровідних властивостей від ступеня заміщення на відповідний елемент.

1. Байков Ю.М., Шорох С.Л., Чудновский Ф.А. и др. Сверхпроводящая 90К-фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y=6,67$ // СФХТ. — 1990. — Т. 3, № 9. — С. 2090–2094.
 2. Дитятеев А.А., Русняк Ю.Н., Соколовская Е.М. Взаимодействие в квазитройной системе $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{CuO}$. — СФХТ. — 1989. — Т. 2, № 4. — С. 94–96.
 3. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. — 1991. — Т. 4, № 7. — С. 1391–1399.
 4. Кравченко А.В., Гудилин Е.А., Кецо В.А. и др. Особенности фазовых отношений в системе Pr-Ba-Cu-O // Доклады АН — 2002. — Т. 382, № 1. — С. 1–4.
 5. Стукан Р.А., Прусаков В.Е., Книжник А.Г., Кононов О.В., Макаров Е.Ф. Изучение методом гамма-резонансной спектроскопии ВТСП соединений $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ допированных железом // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. — 1991. — Т. 4, № 12. — С. 2368–2373.
 6. Aselage T., Keefer K. // J. Mater. Res. — 1988. — Vol. 3, № 6. — P. 1279–1285.
 7. Tret'yakov Yu.D., Goodilin E.A. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2001. — Vol. 46, № 3. — P. S203–S2034.

Надійшла до редколегії 10.01.07

УДК 541.183:546.92+546.97+546.93

І. Бойченко, асп.,
А. Трохимчук, д-р хім. наук

СОРЕБЦІЯ ОЛОВОХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЛАТИНИ, РОДІЮ ТА ІРИДІЮ НА СИЛІКАГЕЛІ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ N-(5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТІОДІАЗОЛ-2-ІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено взаємодію оловохлоридних комплексів платини, родію та іридію з N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами, ковалентно закріпленими на поверхні силікагелю. Показано, що при використанні оловохлоридних комплексів ступінь вилучення платинових металів і сорбційна ємність сорбенту зростають, а час установалення сорбційної рівноваги зменшується.

The interaction of platinum, rhodium and iridium tin-chloride complexes with N-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-N'-propylurea groups covalently fixed on the silica gel surface has been researched. It is shown, that using of the tin-chloride complexes results in increasing of the platinum metals' sorption degree and the sorbent's sorption capacity and decreasing of the time of sorption equilibrium establishment.

Вступ. Комплекси платинових металів з хлоридом олова (II) широко використовуються в аналітичній практиці, зокрема для їхнього фотометричного визначення, лабілізації кінетично інертних галогенідних комплексів відповідних металів у реакціях комплексоутворення з органічними лігандами та як каталізatori в процесах гідратування ненасичених вуглеводнів. У роботах [6; 7] оловохлоридні комплекси паладію, платини, родію та іридію були використані для дослідження механізмів сорбції цих металів на силікагелі, модифікованому N-(2,6-диметил-4-метилентрифенілфосфонійхлорид)феніл-N'-

пропілтіосечовинними групами, що містять одночасно комплексоутворювальний та аніонообмінний центри.

У даній роботі досліджено особливості сорбційного вилучення силікагелем з хімічно зв'язаними N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними групами (МТПСС) оловохлоридних комплексів платинових металів, що характеризуються інтенсивним забарвленням і вираженими максимумами в електронних спектрах поглинання у видимій області.

Об'єкт і методи досліджень. МТПСС не має власного забарвлення, що є досить зручним при дослідженні процесів взаємодії іонів металів, що вилучаються, із

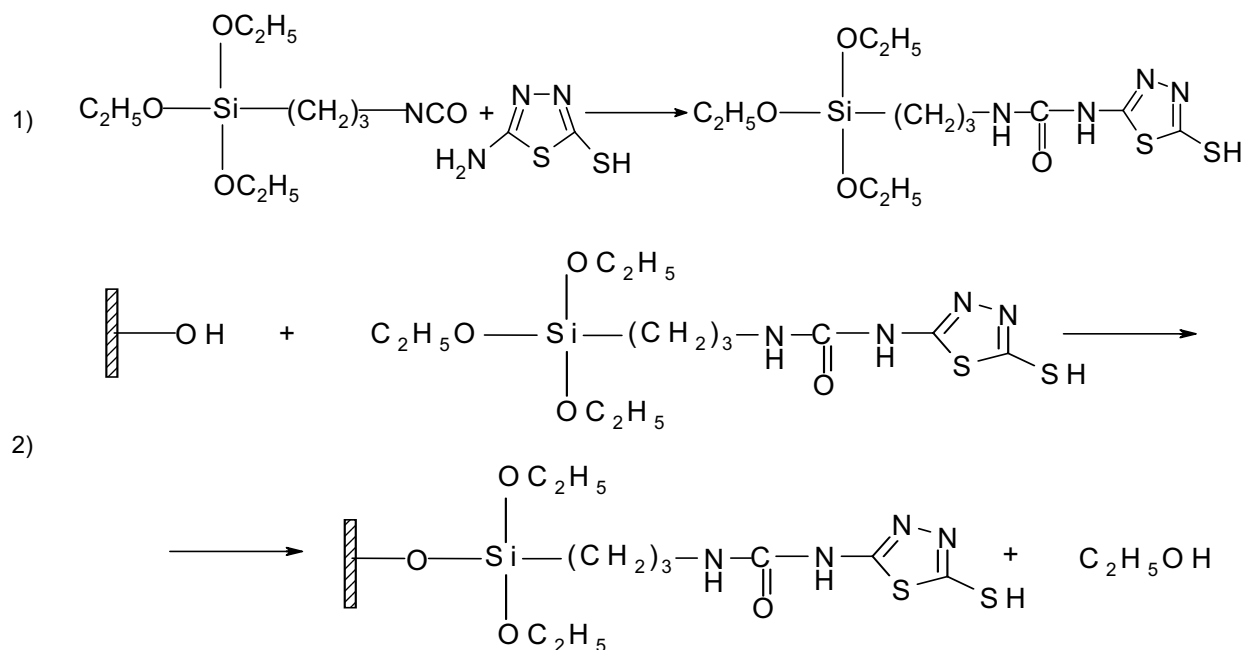
© Бойченко І., Трохимчук А., 2007

закріплені на поверхні функціональними групами. Поверхневі групи МТПСС містять донорні атоми сірки та азоту, що зумовлює можливість комплексоутворювального механізму вилучення платинових металів, у той же час, у кислому середовищі, з якого проводять сорбцію, відбувається протонування N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинних груп, унаслідок чого вони можуть виконувати аніонообмінну функцію.

Квантово-хімічний розрахунок електронної будови прищепленого ліганду був здійснений для вакууму методом AM1 зі стандартним набором параметрів [9]. Попередньо була здійснена оптимізація геометрії молекули з використанням обмеженого методу Хартрі – Фока й алгоритму Полак – Рібєра з точністю 0,001 ккал/(Å·моль). Розподіл електронної густини в молекулі такий, що в

першу чергу атакуватися протоном будуть атоми азоту гетероциклу й карбонільна група. При цьому розраховані енергії утворення двох протонуваних форм за атомами азоту гетероциклу близькі (за атомом N-3 $E = -2069,8$ ккал/моль, за N-4 – $E = -2069,7$ ккал/моль), тоді як протонування за карбонільною групою є менш енергетично вигідним ($E = -2066,6$ ккал/моль).

Хімічне модифікування поверхні SiO_2 проводили на силікагелі Silika Gel 60 фірми Merck, фракційні параметри якого наведено в [8]. Для синтезу використано фракцію 0,06–0,16 мм. Як модифікатори використовували 2-аміно-1,3,4-тіодіазол-2-іол та 3-(триетоксисиліл)пропілізоціанат (реактиви фірми Aldrich). Синтез здійснювали відповідно до такої схеми:



За результатами гравіметричного аналізу на сірку та азот концентрація прищеплених N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинних груп становить $9,5 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г сорбенту.

Вихідні розчини платини (IV) (1,12 мг/мл), родію (III) (0,674 мг/мл) та іридію (IV) (0,19 мг/мл) готували розчиненням точних наважок комерційних препаратів PtCl_4 , RhCl_3 та IrCl_4 кваліфікації "ч" у 2 М HCl . 0,01 М і 1 М розчин SnCl_2 у 2 М HCl готували за методикою [5].

Розчини оловохлоридних комплексів платини (жовтий), родію (червоно-фіолетовий) та іридію (темно-жовтий) готували відповідно за методиками [1; 2; 4].

Сорбцію оловохлоридних комплексів платинових металів на МТПСС вивчали у статичному режимі за різних температур та при співвідношенні $V_{\text{розчину}}/m_{\text{сорбенту}}=250$. Спектри дифузного відбиття (СДВ) сорбатів платинових металів та їхніх оловохлоридних комплексів на МТПСС знімали на спектрофотометрі UV-VIS SPECORD M 40. Контроль за розподілом металів здійснювали за аналізом водної фази на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-3" з термічним атомізатором.

Результати та їх обговорення. Олово в SnCl_2 має вільні p і d орбіталі, тому може виступати в ролі акцептора й утворювати комплекс з лігандом Cl^- . За рахунок наявності неподіленої пари електронів і намагання стабілізувати sp^3 – гібридизацію іон $[\text{SnCl}_3]^-$ відіграє роль донора в комплексах з платиновими металами. Для

кожного металу платинової групи характерним є взаємодія з хлоридом олова (II) з утворенням ряду сполук, що у більшості випадків супроводжується зміною його ступеня окиснення. Оловохлоридні комплекси платинових металів існують у розчинах у вигляді комплексних аніонів, що містять у внутрішній координаційній сфері іони $[\text{SnCl}_3]^-$ або $[\text{SnCl}_2]^{2-}$ і галоген, який іноді відіграє роль містка. Для таких комплексів характерним є зв'язок платиновий метал – олово [3].

Платина(II, IV) з хлоридом олова(II) у розчинах хлоридної кислоти утворює комплекси жовтого кольору з максимумом поглинання у видимій області спектра при 400 нм (1–2 М HCl) та оранжеві комплекси зі слабковираженим максимумом при 430 нм (0,25–0,5 М HCl) [3]. При цьому переважно утворюються комплекси зі співвідношенням $\text{Pt}:\text{Sn}=1:2$ *транс*- та *цис*-конфігурації (*цис*-ізомер характеризується жовтим забарвленням, а *транс*-ізомер – червоним). Рівновага між ізомерами залежить від співвідношення платини та олова й температури розчину. *Транс*-ізомер є менш стійким, оскільки наявність двох $[\text{SnCl}_3]^-$ на одній координаті приводить до послаблення π – зв'язку платини з оловом. У даній роботі досліджувалася сорбція оловохлоридного комплексу платини з $\lambda_{\text{макс}}=400$ нм (рис. 1, кр. 1). Дані спектроскопічні характеристики описані для *цис*- $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$.

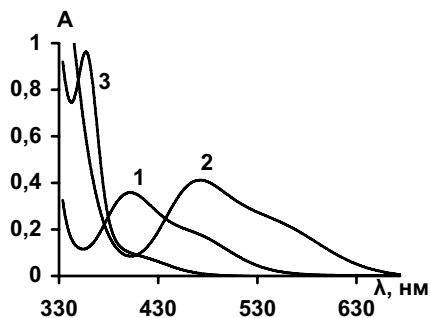


Рис. 1. Електронні спектри поглинання оловохлоридних комплексів: 1 – платини, 2 – родію та 3 – іридію.
 $C_{Pt} = 8,94$ мкг/мл, $C_{Rh} = 10$ мкг/мл, $C_{Ir} = 9,88$ мкг/мл,
 $C(HCl) = 2$ моль/л

Сорбції хлоридного комплексу платини(IV) на МТПСС при кімнатній температурі не відбувається. Кількісне вилучення Pt(IV) досягається лише при нагріванні до $95^\circ C$ на водяній бані й часі контактування фаз 40 хв. При сорбції платини(IV) на поверхні МТПСС відбувається її відновлення до Pt(II). Про перебіг указаних окисно-відновних процесів свідчить низькотемпературна люмінесценція сорбатів Pt(IV) на МТПСС з максимумом при 615 нм. Даний тип світіння (dd^* – фосфоресценція) характерний для комплексів Pt(II) із сірковмісними лігандами й зумовлений електронними переходами між рівнями іона металу-комплексотворювача: $nd^{10} - nd^9(n+1)s$. В оптимальних умовах ступінь вилучення хлоридного комплексу платини(IV) при $pH = 1-6$ становить 99 %, а в діапазоні 1–6 М HCl – 80–90 %. У процесі сорбції хлоридного комплексу платини(IV) з 1–6 М HCl на поверхні МТПСС утворюються сполуки, забарвлені в жовтий колір, а при сорбції з розчинів з $pH = 1-6$ – червоно-фіолетовий. У СДВ останніх можна виділити смуги поглинання при 295–300, 385–400 та 550–590 нм.

Уведення в розчин платини(IV) у хлоридній кислоті $SnCl_2$ приводить до зменшення часу встановлення сорбційної рівноваги при сорбції платини на МТПСС до 10 хв при нагріванні на водяній бані ($t = 95^\circ C$) і збільшення ступеню вилучення оловохлоридного комплексу платини в межах концентрації HCl 1–4 моль/л до 99,9 %.

У СДВ сорбатів Pt-Sn-комплексу, вилученого з розчинів 1 М HCl, спостерігається пік при 550–590 нм (рис. 2, кр. 1), характерний для сорбатів хлоридних комплексів Pt(IV) на МТПСС при $pH = 1-6$, який можна віднести до d-d переходів Pt(II). При сорбції з розчинів з більшою кислотністю (2–4 М HCl) сорбати забарвлені у жовтий колір, але максимум поглинання при 400 нм не спостерігається (рис. 2, кр. 2). СДВ таких сорбатів являють собою пологі криві без чітко виражених максимумів і перегинів та, імовірно, є результатом накладення СДВ декількох різних комплексних форм платини. Імовірно, сорбція Pt-Sn-комплексу на поверхні МТПСС відбувається як за рахунок комплексоутворення, так і завдяки аніонообмінним процесам. Це припущення підтверджується також значним зростанням сорбційної ємності МТПСС відносно оловохлоридного комплексу платини (0,14 ммоль/г) порівняно з хлоридним (0,045 ммоль/г).

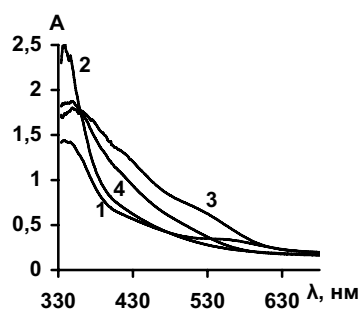
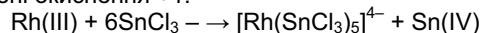


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття сорбатів оловохлоридних комплексів: 1, 2 – платини, 3 – родію, 4 – іридію на МТПСС. $C_{Pt} = 50$ мкг/0,1 г сорб, $C_{Rh} = 125$ мкг/0,1 г сорб, $C_{Ir} = 94$ мкг/0,1 г сорб, $C(HCl) = 1$ моль/л (1), $C(HCl) = 2$ моль/л (2–4)

Залежно від концентрацій олова(II), хлорид-іона, кислотності середовища родій(III) утворює оловохлоридні сполуки різного складу [2]. При зниженні концентрації олова(II) й хлоридної кислоти (≤ 1 моль/л) у розчині утворюються забарвлені в жовтий колір сполуки, в електронних спектрах поглинання яких спостерігається максимум при 430 нм. Дані характеристики приписують сполуці зі співвідношенням $Rh : Sn = 1 : 2$, в якому родій знаходиться у ступені окиснення +3. При концентрації HCl понад 1 моль/л утворюється червоно-фіолетовий оловохлоридний комплекс родію з вираженим максимумом поглинання при 476 нм (рис. 1, кр. 2). Це забарвлення зумовлене аніоном $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$, що містить Rh у ступені окиснення +1:



При контактуванні $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$ з МТПСС сорбент набуває інтенсивного оранжево-червоного забарвлення. СДВ одержаних сорбатів ідентичні СДВ сорбатів відповідних хлоридних комплексів родію(III). При цьому характерний максимум поглинання для Rh-Sn-комплексу при 476 нм не спостерігається (рис. 2, кр. 3). Це свідчить про глибоку перебудову сорбованого $[Rh(SnCl_3)_5]^{4-}$ зі зміною його складу і ступеня окиснення родію.

Сорбція оловохлоридного комплексу родію з 1–4 М HCl відбувається на 94–98 %, тоді як хлоридний комплекс родію в цьому інтервалі кислотності сорбується не більше ніж на 77 %. Сорбційна рівновага встановлюється протягом 40 хв при нагріванні на водяній бані ($t = 95^\circ C$), тоді як для хлоридних комплексів родію – при контакті фаз 90 хв з 2 М HCl. Уведення в систему $SnCl_2$ сприяє зростанню сорбційної ємності МТПСС: для хлоридних комплексів Rh(III) з розчинів 2 М HCl вона становить $1,94 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, з розчинів з $pH = 5,6-6,6$ (оптимальні умови вилучення) – $3,64 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г, а для оловохлоридного комплексу родію з 2 М HCl – $5,1 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г.

У спектрах поглинання оловохлоридного комплексу іридію (III) присутні смуги з $\lambda_{max} = 325$ і 358 нм (рис. 1, кр. 3). Сполуці іридію з хлоридом олова(II), що має смугу поглинання при 358 нм, приписують склад $[IrCl_3(SnCl_3)_2]^{4-}$, а сполуці, що має смугу поглинання при 325 нм, – склад $[IrCl(SnCl_3)_5]^{3-}$ [4].

Ступінь вилучення хлоридного комплексу Ir(IV) МТПСС у межах кислотності від $pH = 5-6$ до 4М HCl не перевищує 38 %, а Ir(III) – 33 %. При цьому сорбати Ir(IV) та Ir(III) практично безбарвні й набувають слабого жовтуватого забарвлення зі збільшенням кислотності розчину.

Сорбція оловохлоридних комплексів іридію на МТПСС досліджувалася з розчинів з переважним вмістом комплексу складу $[IrCl_3(SnCl_3)_2]^{4-}$, це досягалося

в умовах, описаних у статті [4]: мольне співвідношення $\text{Ir}:\text{Sn}=1:30$, температура $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{C}(\text{HCl})=2\text{ моль/л}$, $\text{C}(\text{SnCl}_2)=0,5\text{ моль/л}$. Одержані сорбати мають жовто-оранжеве забарвлення з переходом у яскраво-оранжеве зі збільшенням вмісту металу у фазі сорбенту. СДВ відповідних сорбатів характеризуються широкою смугою поглинання при $340\text{--}360\text{ нм}$ (рис. 2, кр. 4), тоді як СДВ сорбатів хлорокомплексів Ir(III,IV) являють собою пологі криві на межі видимої й ультрафіолетової області спектра без виражених максимумів і перегинів. Ймовірно, максимум при $340\text{--}360\text{ нм}$ у СДВ сорбатів оловохлоридного комплексу іридію на МТПСС зумовлений значним внеском аніонообмінного механізму сорбції за рахунок протонуваних поверхневих груп. Ступінь вилучення Ir-Sn -комплексу в діапазоні концентрації HCl $1\text{--}4\text{ моль/л}$ зростає від 64 до 78% зі збільшенням концентрації кислоти. Рівновага сорбції досягається за 10 хв при нагріванні на водяній бані ($95\text{ }^{\circ}\text{C}$). Сорбційна ємність МТПСС відносно оловохлоридного комплексу іридію становить $2,6 \cdot 10^{-2}\text{ ммоль/г}$.

Висновки. Досліджено процеси сорбції оловохлоридних комплексів платини, родію та іридію на поверхні силікагелю з хімічно зв'язаними $\text{N-(5-меркапто-1,3,4-тіодіазол-2-іл)-N'-пропілсечовинними}$ групами. Установлено, що сорбція оловохлоридних комплексів цих металів проходить як за комплексоутворювальним, так і за іонообмінним механізмом. Показано, що сорбція плати-

ни, родію та іридію у вигляді оловохлоридних комплексів на МТПСС має суттєву перевагу порівняно з їхньою сорбцією у вигляді хлоридних комплексів, що полягає у збільшенні ступеня сорбції відповідних металів і сорбційної ємності сорбенту, а також у зменшенні часу встановлення сорбційної рівноваги.

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. – М., 1969.
2. Венедиктов А.Б., Гомбоева Ц.Н., Беляев А.В. Реакционная способность различных комплексных форм родия(III) при взаимодействии с хлоридом олова(II) // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11. – С. 346-351.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. Аналитическая химия платиновых металлов. – М., 1972.
4. Калинин С.К. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования иридия с хлоридом олова(II) // Журн. аналит. хим. – 1987. – Т. XLII. – С. 1863-1869.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964.
6. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия хлоридных и оловохлоридных комплексов родия и иридия с $\text{N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилиомочевинными}$ группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2005. – № 6. – С. 961-966.
7. Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. Особенности взаимодействия оловохлоридных комплексов палладия и платины с $\text{N-(2,6-диметил-4-метилентрифенилфосфонийхлорид)фенил-N'-пропилиомочевинными}$ группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. хим. – 2003. – № 6. – С. 923-930.
8. Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К., Легенчук А.В., Иванова З.Г. Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и n -гексана // Коллоид. журнал. – 2004. – Т. 66, № 1. – С. 88-94.
9. Stewart J.J.P. // J. of Computer-Aided Molecular Design. – 1990. – Vol. 4. – P. 1-119.

Надійшла до редколегії 29.01.07

УДК 546. 65' 56' 431

К. Левицька, студ.,
Т. Войтенко, канд. хім. наук,
С. Неділько, д-р хім. наук

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$, $(0.05 \leq x \leq 0.2)$

Синтезовано низку зразків складу $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ тверді розчини складу $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ $(0.05 \leq x \leq 0.2)$ методами співосадження та керамічним. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$ від складу. Визначено електропровідність синтезованих зразків. Показано, що надпровідний перехід при температурі вище 77 К у системах $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ спостерігається для всіх зразків.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ and $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ $(0.05 \leq x \leq 0.2)$ systems were synthesized using co-precipitation and ceramic methods. Dependence of parameters and kinds of lattice symmetry of $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ from the displacement degree x was studied. At research of electric conductivity of samples $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_{8\pm\Delta}$ $(0.05 \leq x \leq 0.2)$ it is positioned, that all samples pass in a superconducting condition at temperatures above 77 К .

Вступ. ВТНП сполуки складу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm z}$ (Y123) з критичною температурою $T_c \approx 92\text{ К}$ у вигляді плівок знайшли своє практичне застосування при виготовленні сквідів, балотометрів, надпровідної піни, яка може стати основою для практично ідеальних обмежувачів небезпечних струмів у електроенергетиці [1; 6–7]. Проте на відміну від Y123 вона характеризується постійною стехіометрією, не має дефектів по кисневих позиціях, містить подвійний Cu-O зв'язок, є стійкішою до кисневого обміну із середовищем і, на відміну від Y123 , вміст кисню в цій фазі практично не змінюється з часом. Тому в технологічному застосуванні сполука Y124 , має більший потенціал, ніж Y123 [4; 7–8].

Об'єкт і мета дослідження. Метою даної роботи був вибір оптимального способу синтезу, синтезування фази $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) і твердих розчинів складу $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$ $(0.05 \leq x \leq 0.2)$, а також дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

Серії зразків було синтезовано твердофазним методом [5]. Як вихідні речовини для синтезу зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ та $\text{Y}_x\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_4\text{O}_8$ $(0.05 \leq x \leq 0.2)$, були взяті порошки $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$, CuO та Y_2O_3 . Вміст катіонів рідкісноземельних елементів та міді визначали методом прямого трилонометричного титрування [2], вміст Ba^{2+} – ваговим методом [3]. Компоненти змішували, розтирали та прожарювали протягом 12 год при температурі $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

для розкладу карбонатів. Наявність карбонатів металів контролювалася методом ІЧ-спектроскопії. Потім зразки знову перетирали, пресували в таблетки та прожарювали протягом 24 год при температурі $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ з проміжним перетиранням та пресуванням у таблетки. Після цього зразки прожарювали протягом 24 год у потоці кисню при температурі $920\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ІЧ-спектри поглинання продуктів відпалювання записували на спектрофотометрі UR-10 в області $1200\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, пресуючи таблетки з KBr .

Фазовий склад і параметри кристалічних ґраток визначали рентгенографічним методом на порошках (ДРОН-3М; $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінювання з Ni -фільтром). Дифрактограми записували зі швидкістю 1 град./хв .

Просвічувальну електронну мікроскопію (ПЕМ) здійснювали на електронному мікроскопі Hitachi S2400.

Резистивні вимірювання проводили стандартним чотирьохконтактним зондовим методом в інтервалі температур $300\text{--}78\text{ К}$ з використанням індій-галієвої евтектики.

Результати та їх обговорення. Властивості металоксидних надпровідних матеріалів у більшості випадків суттєво залежать від технології та умов синтезу. З метою знаходження оптимальних умов проведення синтезу, було вивчено умови осаження як окремих компонентів, так і їхніх сумішей. Як вихідні речовини використовували $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{Ac})_2$ і $\text{Cu}(\text{Ac})_2$. Для синтезу ВТНП складу

Y124 методом співосадження як осаджувач брали оксалатну кислоту у водно-ацетонному середовищі. Оптимальним виявилось співвідношення ацетон : вода 1 : 1 (при цьому досягається найповніше осаження елементів). Повне осаження міді оксалатною кислотою з водного розчину відбувається при $n = 1,25$ та $pH = 1,00$; барію при $n = 0,5$ та $pH = 1,23$; ітрію при $n = 1$ та $pH = 1,00$. Повне осаження міді оксалатною кислотою з водно-ацетонного розчину відбувається при $n = 1$; барію при $n = 0,5$; ітрію при $n = 1$ (рис. 1).

Таким чином, у системі $Y(NO_3)_3 - Ba(Ac)_2 - Cu(Ac)_2 - H_2C_2O_4 - CH_3COCH_3 - H_2O$ практично повного осаження компонентів з водних розчинів можна досягти використовуючи водно-ацетонний розчин і великий надлишок оксалатної кислоти.

Однак цим методом не завжди гарантовано можна досягти повного співосадження всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню шихти стехіометричного

складу. Тому нами для порівняння одночасно був застосований метод твердофазного синтезу.

Рентгенографічні дослідження для систем $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ показали, що всі одержані зразки мали шарувату перовскітоподібну орторомбічну структуру з просторовою групою симетрії $Ammm$.

Для уточнення меж гомогенності мікроструктуру зразків $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ досліджували методом просвічуальної електронної мікроскопії. Одержані результати показали, що структура зразка $YBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ є досить однорідною і для неї характерні достатньо чіткі зерна. Порівняння даних рентгенографічного аналізу і просвічуальної електронної мікроскопії дозволяє говорити про те, що склад зразків відповідає фазі Y124. Зі збільшенням ступеня заміщення x , поряд із крупнішими зернами фази Y124 з'являються дрібні зерна, які можна ідентифікувати як домішкові фази. Ці дані узгоджуються з результатами рентгенографічного аналізу.

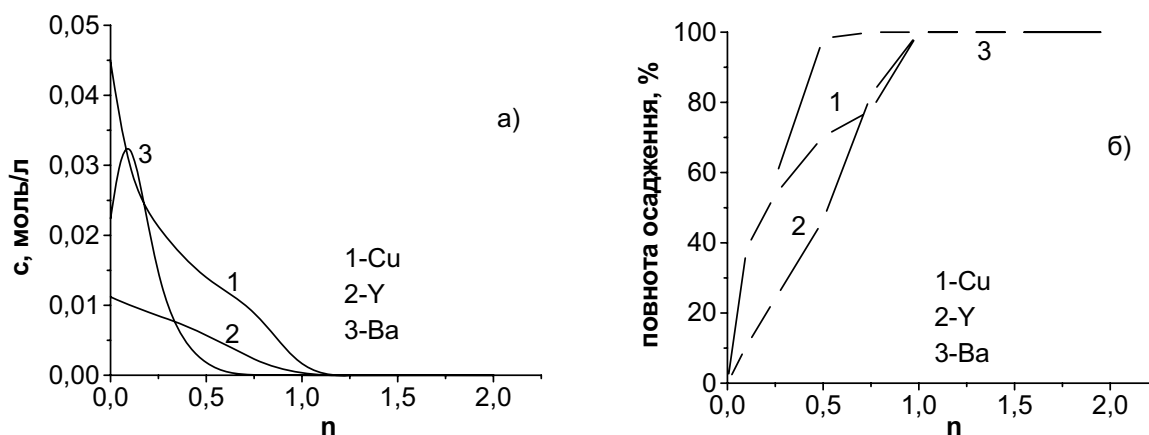


Рис. 1. Осаження ітрію, барію та міді в системі $Y(NO_3)_3 - Ba(Ac)_2 - Cu(Ac)_2 - H_2C_2O_4 - CH_3COCH_3 - H_2O$: залежно від: а – зміни концентрації іонів від n ; б – зміни повноти осаження від n ;

Показано (табл. 1), що для системи $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ спостерігається несуттєве збільшення параметрів a , b , c зі збільшенням ступеня заміщення x , а також збільшення об'єму (V) елементарної комірки, але ці зміни відбува-

ється в межах похибки вимірювання. Це пов'язано з невеликим ступенем заміщення. При цьому різниця в іонних радіусах барію та ітрію впливає несуттєво.

Таблиця 1. Параметри кристалічної ґратки та критична температура систем $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$

Склад	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	T_c , К
$YBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0.383 ± 0.003	0.385 ± 0.004	2.744 ± 0.02	0.405 ± 0.009	96
$Y_{0.05}YBa_{1.95}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0.382 ± 0.003	0.389 ± 0.005	2.742 ± 0.02	0.408 ± 0.009	112
$Y_{0.1}YBa_{1.9}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0.383 ± 0.001	0.387 ± 0.001	2.784 ± 0.02	0.413 ± 0.005	107
$Y_{0.15}YBa_{1.85}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0.383 ± 0.001	0.387 ± 0.001	2.774 ± 0.01	0.412 ± 0.003	99
$Y_{0.2}YBa_{1.8}Cu_4O_{8\pm\delta}$	0.385 ± 0.002	0.386 ± 0.002	2.785 ± 0.02	0.414 ± 0.007	98

Резистивні вимірювання зразків у системі $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ в інтервалі температур 300–78 К показали (табл. 1), що надпровідний перехід при температурі вище 77 К спостерігається для зразків з $x = 0, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$.

Висновки. Синтезовано ряд зразків складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$, тверді розчини складу $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) методами співосадження та керамічним. Відпрацьовано й уточнено оптимальні умови синтезу ВТНП матеріалів складу $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$. Показано, що використання методу СОК не дозволяє досягти повного осаження одночасно всіх компонентів системи, що не сприяє утворенню гомогенної шихти стехіометричного складу. Досліджено характер зміни параметрів і симетрії кристалічних ґраток $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_8$ від складу та електропровідність синтезованих зразків. Показано, що

надпровідний перехід при температурі вище 77 К у системах $Y_xYBa_{2-x}Cu_4O_{8\pm\delta}$ спостерігається для всіх зразків.

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи хим. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 1-34. 2. Шарло Г. Методы аналитической химии. – М., 1965. 3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М., 1970. 4. Kagawa N., Ishida T., Okuda K. et al. Superconducting anisotropy in double-chain $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals // Physica C. – 2001. – Vol. 357-360. – P. 302-304. 5. Matsui H., Zheng H.G., Tanaka S. et al. Fabrication and characterization of Y124 wires // Physica C. – 1997. – Vol. 282-287. – P. 2565-2566. 6. Sudhakar Reddy E., Schmitz G.J. Superconducting foams // Supercond. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 15. – P. L21-24. 7. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Fundamental chemical aspects of the synthesis of neodymium-barium cuprates // Russian J. of Inorgan. Chem. – 2001. – Vol. 46, № 3. – P. S203-S234. 8. Qiu X.G., Moshchalkov V.V., Bruyseraeder Y. et al. Vortex melting and decoupling transitions in $YBa_2Cu_4O_8$ single crystals // Physica C. – 2000. – Vol. 341-348. – P. 1057-1058.

Надійшла до редколегії 12.02.07

УДК 543.3, 542.61, 611.185.1

О. Федорчук, асп.,
В. Дорошук, канд. хім. наук,
С. Куліченко, канд. хім. наук

ВПЛИВ МОДИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК НА ФАЗОУТВОРЕННЯ В РОЗЧИНАХ НЕІОННОЇ ПАР ОП-7 ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Досліджено явище фазового розшарування в розчинах неіонної ПАР ОП-7 у присутності гідротропних добавок, електроліту та додецилсульфат натрію. З'ясовано вплив концентраційних умов, додатків електролітів, аніонної ПАР і фенолу на фазоутворення у водних розчинах ОП-7.

Phase separation in the nonionic surfactant solutions at the presence of hydrotropic additions, electrolyte and ionic surfactant sodium dodecylsulphate was investigated. The influence of the concentration conditions, addition of electrolytes, anionic surfactant and phenol on the phase separation of OP-7 water solutions was studied.

Вступ. Останнім часом набуває розвитку низькотемпературна (індукована) міцелярна екстракція фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) у присутності модифікуючих добавок для концентруванні мікродомішок. Міцелярно-екстракційне концентрування базується на фазовому розшаруванні у водних розчинах НПАР при температурі помутніння [2; 3]. З літератури відомо декілька способів індукування фазового розшарування в міцелярних розчинах неіонних ПАР: класичне розшарування фаз при нагріванні до температури помутніння [1; 7]; стимулювання утворення фаз гідротропними добавками [6]; кислотно-індуковані фазові переходи у присутності електролітів [5; 8; 10]; фазоутворення в розчинах НПАР у присутності іонних добавок, фенолу або їхніх комбінацій з електролітами [4; 9; 8]. Кожний із цих варіантів фазоутворення має свої переваги й недоліки, а також сферу практичного використання.

Загалом, перевагою низькотемпературних варіантів міцелярної екстракції є простота виконання експерименту, зниження імовірності реакцій гідролізу, розширення асортименту придатних до концентрування летких органічних токсикантів, а також можливість концентрування та розділення біологічних об'єктів. Для подальшого розвитку методу необхідно з'ясувати закономірності фазоутворення в таких системах, дослідити вплив основних параметрів (температури, концентрації ПАР та додатків) на властивості системи та утворюваних міцелярних фаз НПАР. Найбільш ефективною гідротропною добавкою є фенол [5; 6; 8; 10].

У роботі досліджували вплив основних факторів на фазоутворення в розчинах неіонної ПАР ОП-7 при нагріванні у присутності стимулюючих розшарування добавок. Вибір ОП-7 був зумовлений його доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, значною солюбілізаційною ємністю, невисокою температурою помутніння, здатністю до швидкого формування компактних міцелярних фаз у класичному варіанті міцелярної екстракції [5; 8]. Вибір модифікуючих реагентів базувався на наявних у літературі даних, аналіз яких показав доцільність використання фенолу, хлориду натрію й додецилсульфату натрію [6; 10].

Реагенти та апаратура. У роботі використовували поліоксиетильований алкілфенол ОП-7 із середнім ступенем оксиетилювання 6–9. Препарати групи ОП є вітчизняними аналогами найуживаніших у високотемпературних міцелярно-екстракційних методиках препаратів типу Triton. Робочі розчини ПАР, хлориду натрію (х.ч.), додецилсульфату натрію ("Merck") і фенолу (ч.) готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді.

Методика експерименту. Приготовлені при кімнатній температурі водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі й охолоджували до +3 °С у крижаній бані. Охолодженні розчини нагрівали до появи характерної опалесценції.

Зміну температури проводили зі швидкістю ~1 °С / хв. Для всіх досліджених систем міцелярна фаза мала густину більшу ніж для води, і збиралася на дні циліндра. У разі утворення потенційно придатних для цілей концентрування фаз перевірялася можливість розділення фаз декантацією.

Результати та їх обговорення. У роботі досліджено умови й закономірності утворення фаз у двокомпонентних системах НПАР-NaCl; НПАР-ДДСН і трикомпонентних системах НПАР-фенол-ДДСН та НПАР-фенол-NaCl.

Вплив концентрації модифікуючого реагенту.

НПАР-NaCl. При нагріванні 1 % розчинів ОП-7 із зростанням концентрації хлориду натрію від 0,01 М до 1,0 М відбувається зниження температури помутніння від 65 °С до 49 °С, що узгоджується з даними літератури про вплив електролітів на властивості розчинів неіонних ПАР [5; 8; 10]. При цьому об'єм міцелярної фази практично не змінюється. Лише у присутності 1,0 М добавок NaCl розшарування фаз не спостерігалось, що можна пояснити утворенням у системі комплексних катіонних ПАР, яким досліджувані фазові переходи не характерні.

Із збільшенням вихідної концентрації ОП-7 при $C_{NaCl}=0,25$ М спостерігається зростання температури помутніння (рис. 1, кр. 2). Цікаво, що в інтервалі концентрацій ОП-7 1,25 %–3,5 % спостерігається гідрофілізація системи і характер залежності $T_p = f(C_{НПАР})$ змінюється. При цьому в зазначеному діапазоні концентрацій НПАР помутніння розчинів не спостерігали навіть при нагріванні до 100 °С. Варто відмітити, що подальше зростання концентрації НПАР у вихідному розчині викликало зменшення величин T_p , які наближались до показників розшарування індивідуальних розчинів ОП-7.

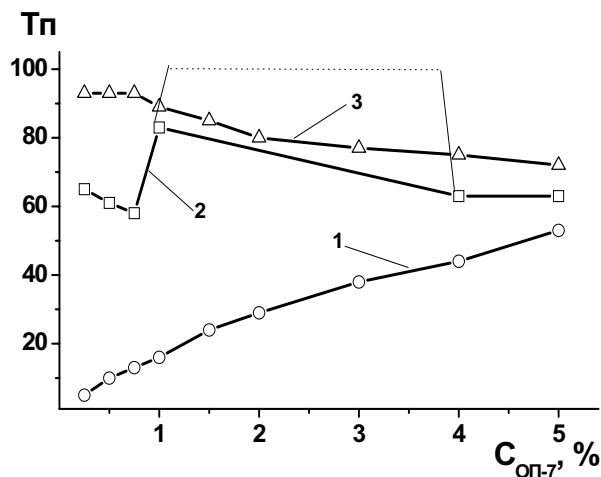


Рис. 1. Залежність температури помутніння розчинів ОП-7 від концентрації НПАР.

1 – $C_{NaCl} = 0,25$ М, $C_{ph-oh} = 0,5$ %, 2 – $C_{NaCl} = 0,25$ М, 3 – $C_{ddcn} = 0,0001$ М

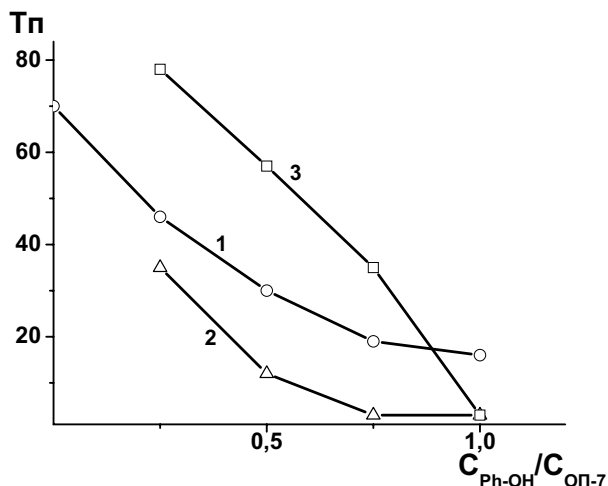


Рис. 2. Залежність температури помутніння розчинів ОП-7 від концентрації фенолу за відсутності (1) і в присутності хлориду натрію (2) і ДДСН (3).
 $C_{\text{ОП-7}} = 1\%$ (1–3), $C_{\text{NaCl}} = 0,25\text{ M}$ (2),
 $C_{\text{ДДСН}} = 0,0001\text{ M}$ (3). $V_0 = 10\text{ мл}$

НПАР-ДДСН. При додаванні ДДСН до розчинів НПАР спостерігається підвищення температури помутніння розчинів ОП-7 до 87°C . Однак добавки ДДСН перешкоджали утворенню мицелярної фази. Цікаво, що ДДСН, як і хлорид натрію, за природою є іонною сполукою. Але на відміну від NaCl, добавки іонної ПАР збільшують температуру помутніння в дослідженій системі. На нашу думку, це викликано утворенням більш гідрофільних полярних змішаних мицел АПАР-НПАР.

Залежність температури помутніння від концентрації ОП-7 характеризується двома ділянками: верхнє плато в межах концентрацій НПАР $0,25\text{--}0,75\%$ та низхідна ділянка при концентрації НПАР $>0,75\%$ (рис. 1, кр. 3). У системі спостерігається нівелююча дія НПАР, яка зумовлена зменшенням частки змішаних мицел. Логічно, що за таких умов температура помутніння знижується до показників індивідуальних розчинів НПАР. Збільшення концентрації НПАР у системі сприяє також виділенню мицелярної фази.

НПАР-фенол-NaCl. Уведення $0,25\text{--}1,0\%$ добавок фенолу в $1,0\%$ -ві розчини ОП-7 у присутності $0,25\text{ M}$ хлориду натрію викликає зниження температури помутніння від 35°C до 3°C і наступне розшарування фаз (рис. 2, кр. 2). У цьому випадку спостерігається кооперативна дія фенолу та електроліту. Об'єм утвореної мицелярної фази залежить від концентрацій усіх компонентів і залежно від умов проведення експерименту змінюється в інтервалі $0,2\text{--}0,8\text{ мл}$. Аналогічно до цього, при сталій концентрації фенолу та змінній концентрації хлориду натрію спостерігається зниження температури фазоутворення. Обидва модифікуючих реагенти зменшують температуру помутніння розчинів ОП-7, але діють за різними механізмами. Сформована за

цих умов фаза є прозорою густою маслянистою рідиною і легко відокремлюється від водної фази декантацією. Коефіцієнт абсолютного концентрування (співвідношення об'ємів водної та мицелярної фаз) у таких системах досягає 50.

Із зростанням вихідної концентрації ОП-7 температура помутніння збільшується і наближається до температури помутніння індивідуальних розчинів ОП-7 унаслідок зростання мольної частки НПАР у вихідному розчині. Аналогічно до температури помутніння, об'єми утворюваних мицелярних фаз зростають із збільшенням концентрації ОП-7.

НПАР-фенол-ДДСН. Змішування всіх трьох компонентів приводить до зниження температури помутніння порівняно з двокомпонентними системами ОП-7-ДДСН. Так, для розчинів зі сталою концентрацією ДДСН при змінному вмісті фенолу спостерігається зниження температури помутніння до 3°C (рис. 1, кр. 3). Однак формування мицелярної фази в таких системах також ускладнено. При підвищенні концентрації ДДСН спостерігається зростання T_p і при $C_{\text{ДДСН}} = 0,00025\text{ M}$ нагрівання розчинів до 100°C не викликало помутніння.

Висновки. Досліджено умови фазового розшарування в розчинах неіонної ПАР ОП-7 у присутності електролітів і фенолу. Показано, що поява нової мицелярної фази в досліджених системах зумовлюється наявністю фенолу. У свою чергу, добавки електролітів сприяють різкому зниженню температури помутніння до кімнатної та нижче. Показано, що в таких системах вирішальним фактором, який впливає на температуру помутніння та об'єми утворюваних мицелярних фаз, є абсолютна концентрація НПАР і гідротропів та їхнє співвідношення.

1. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 586–590.
2. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028.
3. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. основные достижения и тенденции развития // Журн. аналит. хим. – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 679–686.
4. Aswal V.K., Kohlbrecher J. Clouding in charge micelles as studied by SANS // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 424. – P. 91–96.
5. Coelho L.M., Arruda M.A.Z. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B. – 2005. – Vol. 60. – P. 743–748.
6. Donbrow M., Azaz E. Solubilization of phenolic compounds in nonionic surface-active agents II. Cloud point and phase changes in solubilization of phenol, cresols, xylenols and benzoic acid // J. Colloid Interface Sci. – 1976. – Vol. 57, № 1. – P. 20–27.
7. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 767–773.
8. Leszek M. Cloud Point of Mixed ionic-Nonionic Surfactant Solutions in the Presence of Electrolytes // Langmuir. – 1988. – Vol. 4. – P. 90–93.
9. Leszek M. Effect of Aromatic hydrotropic Agents on the Cloud Point of Mixed ionic-Nonionic Surfactant Solutions // Langmuir. – 1990. – Vol. 6. – P. 347–350.
10. Nascentes C.C., Arruda M.A.Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – P. 759–768.

Надійшла до редколегії 25.02.07

УДК 543.2, 542.61, 543.062, 661.183.1

В. Дорошук, канд. хім. наук,
А. Горбачевський, асп.,
С. Куліченко, канд. хім. наук,
Н. Куцевська, д-р тех. наук

МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ТАЛІЮ ФАЗАМИ НЕІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Вивчено міцелярну екстракцію талію з краун-ефірами, карбоновими кислотами та азобарвниками у фази неіонних ПАР ОП-7 і неонолу АФ₉-12 при температурі помутніння. Установлено оптимальні умови міцелярно-екстракційного вилучення металу. Створено передумови для розробки методики атомно-абсорбційного визначення талію(III) у природних водах з попереднім фенол-індукованим міцелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолоазо)-2-нафтолом.

The micellar extraction of thallium with crown-ether, carboxylic acids and azo-dyes into the phases of non-ionic surfactant OP-7 and neonol AF₉-12 at cloud point temperature was investigated. The optimum conditions of micellar extraction of metal ion was established. The data was obtained enable to create procedure of atomic-absorption determination of thallium (III) in the natural water sample's with micellar extraction pre-concentrating.

Вступ. Екстракція є одним з найуніверсальніших і розповсюджених методів розділення та концентрування мікрокомпонентів [5]. Однак суттєвим недоліком екстракційного концентрування є низькі коефіцієнти абсолютного концентрування та токсичність використовуваних розчинників. Екобезпечною альтернативою традиційній екстракції виступає перспективний метод міцелярної екстракції, що ґрунтується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [7; 9; 11]. Основними перевагами міцелярно-екстракційного концентрування є досягнення високих коефіцієнтів абсолютного концентрування при аналізі малих об'ємів проби (50–100 мл) і легкість сполучення зі спектрофотометричним, атомно-абсорбційним, хроматографічними та електрохімічними методами аналізу. Міцелярна екстракція ґрунтується на фазовому розшаруванні у водних розчинах НПАР при температурі помутніння. При цьому утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелами міцелярна фаза і водний розчин НПАР з концентрацією близькою до критичної концентрації міцелоутворення.

Талій належить до групи найтоксичніших антропогенних забруднювачів навколишнього середовища і переважна більшість методик його визначення у природних об'єктах включають операцію попереднього концентрування [2]. Низькі значення гранично-допустимих концентрацій металу зумовлюють необхідність створення нових чутливих методик його визначення в об'єктах довкілля та продуктах харчування.

При екстракції талію органічними розчинниками як реагенти широко використовують краун-ефіри з протіонами органічних барвників [6]. З іншого боку, міцелярно-екстракційне концентрування металів зручно проводити з гідрофобними та дифільними органічними реагентами, зокрема з 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом (ТАН), 1-(2-тіазолілазо)резорцином (ТАР), аліфатичними карбоновими кислотами та їхніми сумішами з амінами [1; 3; 4; 8; 10]. Тому в роботі дослідили можливість використання міцелярної екстракції фазами НПАР при температурі помутніння для концентрування талію з різними реагентами перед його атомно-абсорбційним визначенням.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували поліоксиетильовані алкілфеноли ОП-7 і неонол АФ₉-12. Вибір для міцелярної екстракції препаратів ОП-7 та неонолу АФ₉-12 був зумовлений доброю розчинністю у воді, низьким значенням критичної концентрації міцелоутворення, великою сольобілізаційною ємністю та невисоким значенням температури помутніння. Крім того, вибрані препарати здатні до більш швидкого, порівняно з іншими неіонними ПАР, формування міцеляр-

них фаз при нагріванні розчинів, компактністю та високою в'язкістю утворюваних фаз НПАР, що дозволяло відокремлювати їх від водного розчину декантацією. Робочі розчини ПАР готували розчиненням точної навески препаратів у дистильованій воді.

У роботі використовували дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), бромфеноловий синій (БФС), тропеолін 00 (Тр-00) кваліфікації "чда". Препарати ТАН і ТАР (НТЦ "Метрологія") очищували перекристалізацією відповідно з етанолу та петролейного ефіру. Розчини реагентів готували розчиненням точної навески препаратів у водно-міцелярному розчині ОП-7 та неонолу відповідної концентрації. Робочі розчини талію(I) і талію(III) готували розчиненням TlNO_3 та Tl_2O_3 у воді та концентрованої азотної кислоти, відповідно. Спектри поглинання вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-46 і фотокolorиметра КФК-3. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340".

Методика експерименту. Водні розчини НПАР, що містили всі необхідні компоненти, поміщали в калібровані мірні циліндри об'ємом 10 мл, закріплювали у штативі, занурювали у водяну баню й нагрівали. Температуру розчинів контролювали за допомогою термометрів, занурених у циліндри та безпосередньо у водяну баню. Температуру помутніння реєстрували при появі характерної опалесценції розчинів. Густина міцелярної фази дещо більша за густину води й утворювана фаза НПАР збиралась на дні мірного циліндра. Водну фазу відділяли декантацією, а міцелярну фазу перед проведенням визначення розбавляли дистильованою водою до необхідного об'єму. Розподіл талію в системі вода – фаза НПАР контролювали атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрометра "Сатурн" при довжині хвилі 377,6 нм. Склад горючої суміші: ацетилен-повітря.

Результати та їх обговорення. На першому етапі роботи дослідили можливість використання краун-ефірів з органічними барвниками для міцелярно-екстракційного вилучення талію(I). Вибір для міцелярної екстракції таких реагентів був зумовлений широким використанням їх для екстракції металу органічними розчинниками [6]. На основі даних літератури для міцелярної екстракції талію були обрані дициклогексил-18-краун-6 і бромфеноловий синій.

Установлено, що при використанні для міцелярної екстракції талію(I) ДЦГ18К6 і БФС повне вилучення металу у фазу НПАР не досягається. Як видно з рис. 1, максимальний ступінь вилучення талію ($R = 45\%$) спостерігається в інтервалі рН 1–5. У такому діапазоні рН бромфеноловий синій знаходиться у вигляді моноаніону і в міцелярну фазу екстрагується електронейтральний іонний асоціат типу $(\text{ТДЦГ18К6})^+\text{БФС}^-$. Зниження

ефективності мицелярної екстракції талію з підвищенням рН зумовлене дисоціацією бромфенолового синього по протону оксигрупи й у фазу НПАР вилучається заряджений асоціат типу $(\text{ТІДЦГ18К6})^+\text{БФС}^{2-}$.

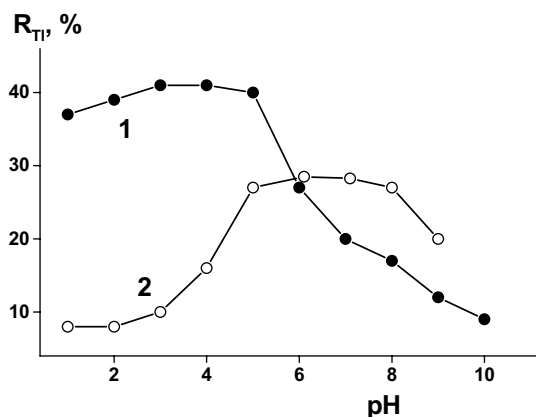


Рис. 1. Вплив кислотності розчинів на ступінь вилучення ТІ(І) у мицелярну фазу ОП-7 з дициклогексил-18-краун-6 та бромфеноловим синім (1) і тропеоліном-00 (2). $C_{\text{ТІ}}=3$ мг/л, $C_{\text{ДЦГ-18-К-6}}=10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ОП-7}}=2.25$ %, $C_{\text{БФС}}=10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ТР-00}}=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $V_0=10$ мл

Тропеолінові індикатори та метиловий оранжевий також широко використовуються як протиіони при екстракції іонів металів краун-ефірами [6]. Тому в роботі використали тропеолін 00, який має найбільші гідрофобні властивості в ряду досліджуваних барвників. Однак застосування для екстракції талію з ДЦГ18К6 тропеоліну 00 приводить також лише до часткового вилучення металу у фазу НПАР. Так, в інтервалі рН 5–8 ступінь вилучення талію становить ≈ 30 %. У такому діапазоні рН тропеолін-00 знаходиться у вигляді моноаніону і в мицелярну фазу екстрагується електронейтральний асоціат $(\text{ТІДЦГ18К6})^+\text{ТР-00}^-$.

Аналіз отриманих даних щодо мицелярно-екстракційного концентрування талію(І) з ТАР і ТАН показав, що вилучення металу у фазу НПАР не перевищує 50 %. Це свідчить про недоцільність використання таких реагентних систем для концентрування металу в ступені окислення +1.

Карбонові кислоти та їхні суміші з амінами запропоновані для екстракційного вилучення багатьох металів [1; 3; 4; 10]. Тому в роботі дослідили можливість використання таких систем для мицелярно-екстракційного концентрування талію. Але при використанні для мицелярної екстракції талію(І) суміші капрінової кислоти та октиламіну вдалося досягнути лише 55 %-го вилучення металу в мицелярну фазу НПАР.

У зв'язку з цим, на наступному етапі роботи було досліджено можливість використання низькотемпературної фенол-індукованої мицелярної екстракції для концентрування талію(ІІІ), для якого характерне комплексоутворення в кислих розчинах. На нашу думку, такі прийоми повинні нівелювати гідролітичні процеси в системі та сприяти підвищенню ефективності мицелярної екстракції металу.

Дослідження мицелярної екстракції талію(ІІІ) з ТАН показало, що в інтервалі рН 1–2,5 утворюваний комплекс практично повністю ($R > 99$ %) вилучається в мицелярну фазу неололу АФ₉-12 (рис. 2). Зниження ефективності екстракції талію при рН $> 2,5$ можна пояснити гідролізом металу при нагріванні розчинів. Разом з цим, у присутності ТАР талій(ІІІ) вилучається в мицелярну фазу НПАР лише на ≈ 50 % (рис. 2). Такий характер розподілу комплексів

талію з ТАН та ТАР узгоджується з результатами, отриманими при дослідженні мицелярної екстракції самих реагентів. Гідрофобний, з краще вираженими дифільними властивостями, комплекс ТІ(ІІІ)-ТАН ефективніше екстрагується в мицелярну фазу порівняно з гідрофільним комплексом ТІ(ІІІ)-ТАР. Аналогічна тенденція спостерігається і при розподілі індивідуальних реагентів у дослідженій системі.

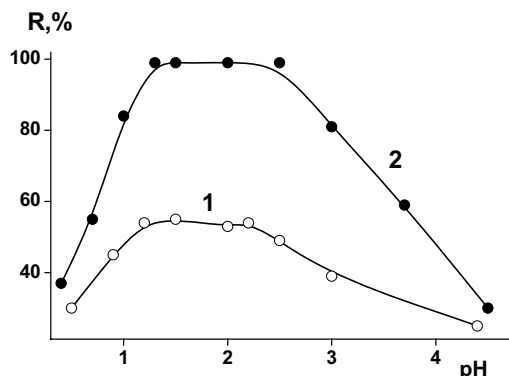


Рис. 2. Вплив кислотності розчинів на ступінь вилучення комплексу ТІ(ІІІ) у мицелярну фазу НПАР в присутності ТАР (1) і ТАН (2). $C_{\text{ТІ(ІІІ)}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{ТАР}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{НПАР}} = 1$ %, $C_{\text{ФЕНОЛУ}} = 0,85$ %

Отримані дані створюють передумови для розробки методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім мицелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолоазо)-2-нафтолом.

Висновки. Досліджено мицелярну екстракцію асоціатів талію(І) з дициклогексил-18-краун-6 та органічними барвниками при температурі помутніння. Показано, що використання органічних протиіонів різної гідрофобності, навіть високогідрофобних, приводить лише до часткового вилучення металу в мицелярну фазу.

Вивчено фенол-індуковану мицелярну екстракцію талію(ІІІ) з 1-(2-тіазолілазо)резорцином та 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолом. Показано, що повне вилучення металу досягається при використанні більш гідрофобного ТАН. Створено передумови для розробки методики атомно-абсорбційного визначення талію у природних водах з попереднім фенол-індукованим мицелярно-екстракційним концентруванням з 1-(2-тіазолоазо)-2-нафтолом.

1. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // Журн. аналит. хим. – 2005. – № 5. – С. 458–463.
2. Коренман И.М., Аналитическая хим. талія. – М., 1960. – С. 75–82.
3. Куличенко С.А., Дорошук В.А., Ищенко В.Б. Мицелярно-экстракционное концентрирование свинца фазами неионных ПАВ при температуре помутнения // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 3. – С. 248–256.
4. Куличенко С.А., Дорошук В.А. Атомно-абсорбционное определение цинка с предварительным мицелярно-экстракционным концентрированием фазами неионных ПАВ // Журн. аналит. хим. – 2003. – Т. 58, № 6. – С. 586–590.
5. Москеин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л., 1991.
6. Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структура, свойства / Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. – М., 1988.
7. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028.
8. Chen G., Teo K.C. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 450, № 2–3. – P. 215–222.
9. Hinze W.L., Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – Vol. 24, № 2. – P. 133–177.
10. Kulichenko S.A., Doroshuk V.O., Lelyushok S.O. The cloud point extraction of copper(II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase // Talanta. – 2003. – Vol. 59, № 4. – P. 767–773.
11. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, № 11. – P. 4150–4168.

Надійшла до редколегії 28.02.07

ОЦІНКА НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ РЕЧОВИНИ

Розглянуто теоретичні й практичні аспекти оцінки невизначеності для рентгенофлуоресцентного аналізу речовини. Наведено процедуру оцінки невизначеності на прикладі аналізу вмісту мангану в зразку ферромангану.

Theoretical and practical aspects of quantifying uncertainty for XRFA of materials are considered. The procedure for the assessment of uncertainty in case of the content analysis of manganese in a ferromanganese sample is described in details.

Нині, в умовах активного поступу України до європейських та інших міжнародних структур, великого значення набуває проблема освоєння й упровадження в аналітичну практику нового підходу для характеристики якості вимірювань – концепції невизначеності вимірювань. Відповідне "Керівництво для вираження невизначеності у вимірюваннях" [6], опубліковане в 1993 р. Міжнародною організацією зі стандартизації (ISO), було розроблене під егідою ISO та ряду інших авторитетних міжнародних організацій, які утворили Об'єднаний комітет з керівництв у галузі метрології (JCGM). Відзначимо, що до нього також приєдналась організація з Міжнародного співробітництва у сфері акредитації лабораторій (ILAC). До кінця минулого століття зазначений документ [6] трансформувався в стандарт США [3] і Європейський стандарт [4].

З 1 січня 2005 р. в нашій державі діє нова редакція Закону України "Про метрологію та метрологічну діяльність", яка на законодавчому рівні вводить ще один метод оцінювання результатів вимірювань – невизначеність вимірювань (ст. 10 Закону).

Отже, актуальність детального вивчення концепції невизначеності вимірювань (особливо в частині порівняння її з класичною теорією похибок) і застосування її для подання результатів вимірювань в Україні є безсумнівною.

Розглянемо в цьому контексті особливості аналітичних вимірювань для визначення хімічного складу речовини методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РСФА) і процедури оцінювання відповідних невизначеностей.

Спіратися при цьому будемо на документ ЄВРА-ХІМ/СІТАК "Кількісний опис невизначеності в аналітичних вимірюваннях" [5], що вийшов другим, переробленим і доповненим виданням у 2000 р.

Відзначимо, що концепція невизначеності вимірювання фактично виключає з розгляду поняття істинного значення вимірюваної величини, що є цілком виправданим у випадку аналітичних досліджень хімічного складу речовини (оскільки, наприклад, істинне значення вмісту певного хімічного елементу в зразку теоретично дорівнює точній кількості атомів цього елемента в зразку, яке, очевидно, практично визначити неможливо). Звідси випливає, що в загальному випадку втрачає сенс і традиційне поняття похибки вимірювань.

Відповідно до документа [5], можливі два основні підходи до оцінювання невизначеності в аналітичних вимірюваннях. Перший передбачає розгляд усіх і кожного зокрема джерел невизначеності та наступне сумування складових підсумкової невизначеності, урахуовуючи рівняння вимірювань. Другий підхід базується на безпосередньому визначенні сумарного внеску невизначеності від деяких або всіх цих джерел з використанням характеристик конкретної аналітичної методики в цілому. За другого підходу аналітичну лабораторію, що виконує аналіз за даною методикою, розглядають як один з елементів множини лабораторій, використовуючи для розрахунку невизначеності результати міжлабораторного експерименту й застосо-

вуючи методи статистичної обробки даних, що не потребує знання формалізованих функцій і детального аналізу впливу різних факторів у РСФА. Допустима також комбінація описаних двох підходів.

Необхідно відзначити, що розвинута таким чином у документі [5] концепція визначення невизначеності для аналітичних досліджень істотно розширює положення вихідного документа ISO [6].

Дослідження відповідності числових параметрів невизначеності та характеристик похибки приводить до необхідності розрізняти невизначеності результатів вимірювань і невизначеність вимірюваної величини для РСФА.

Як і в загальному випадку, для РСФА необхідно враховувати невизначеність вимірювань типу А, якщо її зумовлено джерелами випадкового характеру, і типу В, якщо невизначеність пов'язано з джерелами, які мають систематичний характер. При цьому не можна забувати, що насправді невизначеності класифікують не за природою їхньої появи (подібно до похибок – "випадкові" та "систематичні"), а за способом їхнього оцінювання, а саме: невизначеності за типом А оцінюють *апостеріорно* за допомогою статистичного аналізу результатів багаторазових вимірювань, тоді як невизначеності за типом В – *априорно*, використовуючи, наприклад, дані перевірки, калібрування, паспортних відомостей про прилад, відомостей про невизначеності констант і довідкових даних, загальної інформації про поведінку та властивості приладів і матеріалів.

Відповідно до документа [5], наведемо можливі джерела невизначеності на різних етапах реалізації аналітичної процедури в разі використання спектральних методів:

- 1) на етапі пробовідбору слід урахувати фактори неоднорідності матеріалу зразка, вплив обраної стратегії відбору, фізичний стан матеріалу, можливий вплив процесу відбирання проб для визначення складу зразка тощо;
- 2) на етапі пробопідготовки беруть до уваги ефекти гомогенізації, шліфування поверхні, помел, забруднення тощо;
- 3) на етапі калібрування вимірювального приладу – похибки калібрування, виконаного за допомогою стандартних зразків;
- 4) на етапі аналізу – вплив матриці зразка й супутніх елементів, установка параметрів вимірювального приладу й систематичні ефекти, внесені оператором-людиною;
- 5) на етапі обробки даних – вплив похибок арифметичних операцій, статистичних процедур і неадекватності вибраних моделей і розрахункових алгоритмів;
- 6) нарешті, на етапі подання результатів невизначеність вносить сама оцінка невизначеності та вибраний рівень надійної ймовірності.

Очевидно, що в загальному випадку практично надто складно виконати вичерпний опис кожного з можливих джерел невизначеності для установлення хімічного складу матеріалів спектральними методами.

Розглянемо в цьому ракурсі оцінювання невизначеності для РСФА, виконаного з використанням розрахунково-емпіричних співвідношень для знаходження

інтенсивності випромінювання від концентрації визначуваного елемента [1].

Рівняння вимірювань у цій ситуації можна подати у вигляді однієї з таких моделей:

$$C^{(1)} = a_1 I + a_0, \quad (1)$$

$$C^{(2)} = b_2 I^2 + b_1 I + b_0, \quad (2)$$

$$C^{(3)} = a_0 + \sum_{j=1}^n a_j I_j, \quad (3)$$

де $I(I_j)$ – інтенсивність випромінювання (j -го елемента); $C^{(k)}$, $k = 1, 2, 3$ – концентрація визначуваного елемента (речовини), верхній індекс позначає номер використовуваної моделі; a_j, b_j – коефіцієнти, значення яких установлюють під час калібрування спектрометра.

Подані моделі насправді є моделями регресії (лінійної, квадратичної та множинної відповідно), а зазначені коефіцієнти обчислюють методом найменших квадратів.

Порядок розрахунку невизначеності в рамках лінійної моделі (1) (але в дещо іншій ситуації – для калібрування вимірювального приладу) детально викладено в документі [5].

Розглянемо детальніше випадок РСФА з використанням рівняння вимірювань (1). Керуючись документом [5], сформулюємо опис чотирьох основних джерел невизначеності, що зумовлюють невизначеність оцінюваного значення концентрації аналізованого елемента:

1) випадкові коливання у вимірюваннях характеристичної інтенсивності елемента, що впливають як на значення інтенсивності для стандартних зразків, так і аналізованого зразка (наприклад, унаслідок особливостей установки проби в прилад, непаралельності під час пресування тощо);

2) випадкові ефекти, зумовлені невизначеністю атестованих значень концентрацій елементів у стандартних зразках;

3) одержані значення інтенсивностей і концентрацій можуть бути піддані певному невідомому зміщенню (наприклад, викликаною дрейфом апаратури, репера або неточною установкою струму чи напруги на рентгєнівській трубці);

4) припущення про лінійність моделі може виявитися неадекватним.

Для калібрування фактично синтезують регресійну модель вигляду

$$I = b_0 + b_1 C, \quad (4)$$

де C – концентрація вимірюваного елемента в еталонному зразку, I – отримана під час вимірювання інтенсивність випромінювання. Після синтезу моделі її використовують для визначення концентрації досліджуваного елемента $C^{(1)}$ у зразку за формулою (1) (що впливає з формули (4) очевидним чином), в якій $a_0 = -(b_0/b_1)$,

$a_1 = 1/b_1$, $I = I^{(1)}$ – спостережувана інтенсивність випромінювання. Тоді дисперсію $\text{var}(C^{(1)})$, необхідну для знаходження невизначеності, обчислюємо за формулою

$$\text{var}(C^{(1)}) = \frac{S^2}{b_1^2} \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C^{(1)} - \bar{C})^2}{\sum_{k=1}^n (C_k - \bar{C})^2} \right),$$

де S – середньоквадратичний залишок, обчислюваний за формулою $S = \sqrt{\sum (I_k - I^{(1)})^2 / (n - 2)}$, $\bar{C} = (\sum_{k=1}^n C_k) / n$, n – кількість зразків, p – кількість паралельних вимірювань.

Розглянемо конкретний приклад аналізу вмісту мангану у феромангані. Для калібрування виконали вимірювання інтенсивності MnK_α в 11 зразках:

Номер зразка	Концентрація, %	Відносна інтенсивність
1	91.5	1.00
2	88.9	0.95
3	89.4	0.98
4	79.3	0.82
5	89.6	0.95
6	87.9	0.96
7	85.0	0.91
8	83.2	0.88
9	87.7	0.92
10	90.7	0.99
11	83.3	0.88

Обробка даних методом найменших квадратів дає: $b_0 = -0.305$; $b_1 = 0.014$. Стандартна похибка оцінки дорівнює 0.032 (для 9 степенів вільності), а коефіцієнт кореляції $r = 0.98$.

Показник	Значення	Стандартна похибка
b_0	-0,305	0,091
b_1	0,014	0,001

У разі, коли виконано лише одне вимірювання ($p=1$) дисперсія для $C^{(1)} = 0.9$ дорівнює

$$\text{var}(C^{(1)}) = \frac{0.0243^2}{0.014^2} \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{11} + \frac{(88.298 - 86.965)^2}{\sum (C_k - 0.926)^2} \right) \cong 4.34$$

Тоді стандартне відхилення буде мати значення 2.08, отже, стандартна невизначеність $u(C) = 2.08$.

Аналіз одержаного регресійного рівняння показує, що лінійна модель задовільно описує оброблені експериментальні дані, залишки не мають систематичного тренду і немає необхідності підвищувати порядок рівняння (перевірка свідчить, що член другого порядку буде статистично незначущим).

Отже, четвертим із перелічених джерел невизначеності можна знехтувати.

Розраховуючи невизначеність вимірювань, виконуваних методом РСФА для встановлення хімічного складу зразків, слід узяти до уваги такі джерела невизначеності, оцінювані за типом B:

- ✓ невизначеність еталонів (стандартних зразків);
- ✓ невизначеність пробопідготовки;
- ✓ невизначеність приладу (спектрометра).

Невизначеність еталонів (стандартних зразків) оцінюємо за даними Свідоцтва на стандартний зразок. У нашому випадку, наприклад, стандартний зразок феромангану 201д має атестований вміст мангану 91.5 ± 0.1 , де величина після знака "±" відповідає надійній імовірності 0.95 (за даними дев'яти лабораторій). Оскільки вид розподілу у свідоцтві не зазначено, розраховуємо невизначеність стандартного зразка як $u_0 = 0.1/2 = 0.05$ [4].

Відносно невизначеності пробопідготовки слід послатися на відоме з літератури твердження, що для відлагодженої методики РСФА похибка процедури пробопідготовки має бути істотно меншою за сумарну похибку аналізу. Переформулювавши це твердження в термінах невизна-

ченості, можна сказати, що невизначеність, зумовлена прободіготовкою, у відлагодженій методиці має бути істотно меншою за невизначеність вимірювань.

Розглядаючи для конкретності такі процедури прободіготовки зразків для РСФА, як механічне подрібнення й шліфування поверхні, можемо відзначити, що невизначеність, зумовлена зазначеними процедурами, для відлагодженої методики має бути досить малою порівняно з невизначеністю результатів аналізу, тому нею завдяки цьому нехтуємо.

Однак у загальному випадку (наприклад, у разі розробки методики визначення хімічного складу матеріалів методом РСФА) невизначеність, пов'язану з прободіготовкою, слід розраховувати на основі оцінки відтворюваності вимірювань інтенсивності для серії з 10–15 паралельних проб і розрахунку середньоквадратичного відхилення.

Насамкінець, невизначеність спектрометра оцінимо за даними перевірки приладу.

У нашому випадку межа абсолютної похибки для надійної ймовірності 0.95 становить 0.18 %. Оскільки вид розподілу в перевірконому документі не зазначено, розраховуємо невизначеність спектрометра як $u_d = 0.18/2 = 0.09$ 0.18/2=0.09 [5].

Тепер можемо розрахувати комбіновану невизначеність звичайним чином як корінь квадратний із суми квадратів невизначеностей:

$$u_c = \sqrt{u(C)^2 + u_0^2 + u_d^2} = \sqrt{2.08^2 + 0.05^2 + 0.09^2} \approx 2.081$$

Тоді результат вимірювання вмісту мангану в зразку феромангану подамо у вигляді 88.3; 2.08.

Розширену невизначеність обчислимо, використовуючи коефіцієнт покриття 2:

$$U_r = 2.081 \times 2 = 4.16$$

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

Результат розрахунку розширеної невизначеності вмісту мангану в досліджуваному зразку подамо у вигляді

$$(88.30 \pm 4.16)\%, P = 0.95.$$

Аналогічно, скориставшись відомими формулами методу найменших квадратів для розрахунку дисперсій і коваріацій, можна одержати оцінку невизначеності для квадратичної регресійної моделі (2).

Порядок оцінювання невизначеності в рамках лінійної моделі множинної регресії (3) відповідно до документу [6] подано в роботі [2].

Оскільки невизначеність розраховують як дисперсію досить великої кількості (більше 10) вимірювань, то застосування поняття невизначеності для подання результатів РСФА має практичний сенс у випадку виконання акредитаційних випробувань або атестації методик. Проте у випадку виконання поточних оперативних аналітичних вимірювань (наприклад, у заводських лабораторіях), коли з міркувань доцільності або вимушено реально допустиму кількість вимірювань обмежено, звичайний стандартний спосіб подання результатів вимірювань варто залишити без змін.

1. Кадис Р.Л. Оценивание неопределенности в аналитических измерениях. От Руководства ISO к Руководству ЕВРАХИМ/СИТАК: от общего к частному и обратно // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2002. – Т. 68, № 6. – С. 52–60. 2. Ціделко В.Д., Яремчук Н.А. Невизначеність вимірювання. Обробка даних і подання результату вимірювання: Монографія. – К., 2002. 3. ANSI/NCCL Z540-2-1997 U.S. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. – National Conference of Standards Laboratories. 4. ENV 13005:1999 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. – European Committee for Standardization. 5. EUROCHEM/CITAK Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement: Second edition. – 2000. 6. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement: First Edition. – ISO, Switzerland, 1993.

Надійшла до редакції 07.05.07

Т. Костюк, асп.,
С. Куліченко, канд. хім. наук

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ БІОМОЛЕКУЛ

Досліджено вплив природи та концентрації неіонних ПАР, кислотності, різних добавок на параметри фазоутворення в розчинах при температурі помутніння. Досліджена можливість вилучення альбуміну в міцелярні фази неіонних ПАР Triton X-100 та Акуро LF1. Показано, що природа ПАР і кислотність середовища є основними факторами регулювання процесу екстракції.

The influence of nature and concentration of the nonionic surfactants, acidity and introduction of different additives on parameter of the phase separation at the cloud point temperature was investigated. The possibility of the extraction of albumin into micellar-rich phases of the nonionic surfactants was shown. The nature of surfactants and the acidity of the medium are the base factors for the regulation of the micelle extraction processes was indicated.

Вступ. Останнім часом все більший інтерес викликає міцелярно-екстракційне концентрування органічних речовин для подальшого визначення фізичними та фізико-хімічними методами [5–7; 12]. У першу чергу, це зумовлено вимогами до створення простих, експресних та чутливих методик визначення мікрокількостей органічних сполук, у тому числі білкової природи, в об'єктах навколишнього середовища та біологічних рідинах. Незважаючи на інтенсивний розвиток фізико-хімічних методів аналізу, визначення органічних сполук в об'єктах зі складним фоновим складом залишається нетривіальним завданням. Так, у клінічному аналізі традиційні лабораторно-діагностичні методи часто не вирішують проблему визначення білка в сечі на рівні норми та при початкових патологічних станах [2; 10]. Тому проблема розробки ефективних методів концентрування біологічних молекул залишається актуальною.

Міцелярна екстракція є ефективним прийомом концентрування, очищення та розділення компонентів біологічних рідин, у тому числі й протеїнів; чутливим, точним і експресним методом розділення гідрофобних і гідрофільних біоматеріалів при аналізі великої кількості зразків [11]. Ряд методик біохімічної очистки протеїнів з використанням міцелярної екстракції фазами НПАР прийняті як стандартні [13; 14]. Трициклова методика міцелярно-екстракційного розділення з використанням Triton X-100 була використана для вилучення ($R > 99\%$) ендотоксину з препаратів протеїну. Методика не втрачає ефективності при роботі з великими кількостями протеїну (в інтервалі 200–500 мг) [15]. У деяких випадках міцелярна екстракція фазами НПАР виступає альтернативою хроматографічному методу очистки та розділення рослинних протеїнів. Так, додатки НПАР перешкоджають взаємодії фенолів з ферментом, що аналізують, унаслідок якої можуть змінитися характеристики

ки препарату. Крім того, у таких системах нівелюється вплив хлорофілу при аналізі активності ензиму, а також потенційна зміна активності ензиму під час розділення традиційними методами [19].

Основною перевагою міцелярно-екстракційних систем є їхня селективність до певних класів органічних сполук, яку додатково можна регулювати, змінюючи властивості додатків споріднених лігандів і водорозчинних полімерних модифікаторів [16; 17]. Недоліком класичних варіантів міцелярної екстракції часто є висока температура фазового розділення та необхідність використання для її зниження сторонніх речовин, що не завжди є бажаним.

Таким чином, для концентрування біоматеріалів необхідні ПАР, які мають відповідати ряду вимог. Так, розчини ПАР повинні мати низьку температуру помутніння, що дає можливість проводити розділення при кімнатній температурі. Препарати ПАР також мають забезпечувати екстракційну селективність щодо певних груп біологічних матеріалів. І нарешті, у системі ліганд-ПАР неіонні ПАР мають забезпечувати спорідненість щодо гідрофільних протеїнів, які не вилучаються в міцелярні фази без додавання відповідних ко-лігандів.

Найдоцільнішим використанням НПАР-систем з низькою температурою помутніння вбачається для концентрування сполук білкової природи. Вони нестійкі за підвищених температур, що обмежує можливості застосування класичної міцелярної екстракції. Крім того, білки чутливі до дії більшості гідротропних модифікаторів, які зазвичай використовують з метою зниження температури помутніння розчинів НПАР (фенол, електроліти). Тому метою роботи був пошук оптимальних міцелярно-екстракційних систем для концентрування білків фазами неіонних ПАР зі зниженою температурою помутніння.

Реагенти й апаратура. У роботі використовували неіонні ПАР різного типу: поліоксидетиловані алкілфеноли – Triton X-100, ОП-7, ОП-10, Неонол АФ₉-10; поліоксидетиловані етери сорбітану – Tween 20, Tween 21, Tween 61, Tween 65, Tween 85; неіонну ПАР Акуро LF1 – натрію карбоксилат каприлполігліколевого ефіру із загальною формулою $R(OC_2H_4)_nOCH_2COOH$ з $R=C_8$ та $n=5$; модифікатор блокополімер Ніюноген 1000. Препарати Triton X-100, Tween 20, Tween 21, Tween 61, Tween 65, Tween 85 були фірми "Merck" із вмістом основної речовини > 99 %, Акуро LF1 – фірми KaoChemicals із вмістом основної речовини 88,5 %.

Вибір Triton X-100 був зумовлений доброю розчинністю у воді, відносно швидким формуванням фази при відносно невисокій температурі помутніння, компактністю, в'язкістю та нейтральністю утворюваних ним фаз. Препарати Tween 20, Tween 21, Tween 61, Tween 65, Tween 85, Ніюноген 1000, ОП-7, ОП-10, Неонол АФ₉-10 були використані як добавки з метою зниження температури помутніння розчинів Triton X-100.

Препарат Акуро LF1 обрали завдяки низьким значенням температури помутніння (37–38 °С) і наявності у молекулі карбоксильної групи, яка потенційно може виконувати роль ко-ліганду при міцелярній екстракції білкової молекули.

Вихідні робочі розчини Triton X-100, ОП-7, ОП-10, Неонол АФ₉-10, Tween 20, Акуро LF1 готували розчиненням точної наважки препаратів у дистильованій воді. Робочі розчини Ніюноген 1000, Tween 21, Tween 61, Tween 65, Tween 85 готували шляхом емульгування у 2 %-му розчині Тритон X-100. Досліджено вплив природи та концентрації неіонних ПАР, кислотності, різних добавок на параметри фазоутворення в розчинах при температурі помутніння. Досліджена можливість вилучення альбуміну в міцелярні фази неіонних ПАР Triton X-100 та Акуро LF1. Показано, що природа ПАР і кисло-

тність середовища є основними факторами регулювання процесу екстракції.

Робочий розчин білка (альбуміну) і біуретовий реактив готували, як описано в роботі [3]. Вміст білка визначали фотометричним методом за біуретовою реакцією [4]. Попередньо встановлено, що компоненти досліджених міцелярно-екстракційних систем на аналітичний сигнал білка в біуретовій реакції не впливають.

Світлопоглинання розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра КФК-3; кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-340".

Методика експерименту. Міцелярну екстракцію білків і визначення параметрів фазоутворення (температури помутніння, T_n , °С та об'єму міцелярної фази, $V_{м.ф.}$, мл) проводили за загальною методикою, наведеною у роботі [9]. На основі даних спектрофотометричного аналізу визначали ступінь вилучення білка (R , %) у міцелярну фазу неіонних ПАР.

Результати та їх обговорення. У роботі досліджено вплив основних факторів на ступінь вилучення альбуміну в міцелярну фазу неіонних ПАР різних типів. Вивчено вплив природи та концентрації НПАР, кислотності розчинів, вмісту білка як на параметри фазоутворення, так і на ступінь вилучення субстрату.

Так, водні розчини НПАР ОП-7, ОП-10, Неонол АФ₉-10, Tween 20 характеризувалися високими значеннями температури помутніння (>75 °С), що є небажаним при концентруванні білків. Крім цього, ступінь вилучення білка в міцелярну фазу в широкому інтервалі рН не перевищує 15 %. Тому в подальшій роботі препарати НПАР ОП-7, ОП-10, Неонол АФ₉-10, Tween 20 як самостійні екстрагенти не використовували.

Препарат Triton X-100 характеризувався нижчими значеннями температури помутніння (68 °С для 2 %-вих розчинів), але вміст білка в міцелярній фазі був також невеликим ($R=0$ при рН=7,8 і $R_{\max}=18$ % при рН=4,5). Знизити температуру помутніння до 36 °С зі збереженням явища фазоутворення вдалося при застосуванні системи Triton X-100 – Ніюноген 1000 ($C_{ТХ-100}=C_{Ніюноген}=2$ %, $V_{м.ф.}=0,6$ мл). Проте і для цієї системи спостерігали незначне вилучення білка в міцелярну фазу ($R_{\max}=18$ % при рН=2,0).

Використанням як добавки до розчину Triton X-100 препарату Tween 85 вдалося знизити температуру помутніння до 45 °С. Міцелярна фаза, яка при цьому утворювалася, мала киселеподібну консистенцію, значний об'єм і погано відокремлювалася. Унаслідок цього система Triton X-100 – Tween 85 була невдалою для використання з метою концентрування. Препарати Tween 21, Tween 61, Tween 65 у воді та в розчинах Triton X-100 розчинити й заемульгувати не вдалося, тому як добавки вони також виявилися непридатними. При використанні добавок препаратів Tween 20, ОП-7, ОП-10, Неонол АФ₉-10 температура помутніння зростала до 90 °С, фазоутворення не відбувалося. Додавання білка та зміна кислотності на параметри фазоутворення не впливали. Через відсутність міцелярної фази екстракція не відбувалася, тому подальше дослідження даних систем НПАР не проводилося.

Відмінний від описаного в літературі [1; 8; 9] характер фазових процесів, спостерігали для препарату НПАР Акуро LF1. Було встановлено, що розчини препарату НПАР Акуро LF1 характеризуються низькими значеннями температури помутніння (37–38 °С) та, на відміну від нейтральних алкілфенольних НПАР, кислою реакцією середовища в межах рН 2,6+3,6. Результати рН-метричного титрування підтвердили кислотний характер Акуро LF1 (рис. 1). Параметри фазоутворення в розчинах Акуро LF1 залежали від кислотності: помутніння та формування міцелярної фази відбувалося при

pH<3,5. Міцелярна фаза у розчинах Акуро LF1 з концентрацією <1 % не формувалася в широкому інтервалі pH. Від концентрації НПАР Акуро LF1 у розчині температура помутніння практично не залежала (рис. 2, кр. 1).

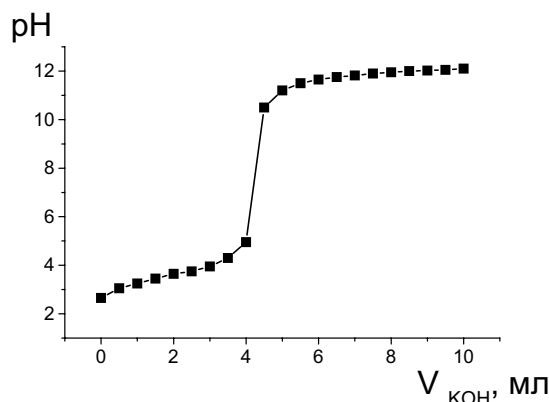


Рис. 1. pH-метричне титрування 10 мл 1 % (0,025 моль/л) розчину Акуро LF1 0,050 моль/л розчином КОН

Додавання білка змінювало параметри фазоутворення в розчинах Акуро LF1. Такі зміни не спостерігались при застосуванні інших типів НПАР. Так, уведення 0,5 % білка викликало значне зниження температури помутніння. Доведено, що зі зниженням концентрації Акуро LF1 знижувалася температура помутніння системи НПАР – білок (рис. 2, кр. 3). Фазоутворення спостерігалось при застосуванні 0,5 %-вих розчинів Акуро LF1 і при pH ≤ 5,5. Міцелярна фаза в чистих розчинах Акуро LF1 при pH 3,5÷5,5 не утворювалася. Також порівняно з чистими розчинами НПАР формування фази у присутності білка відбувалось швидше. Утворювана при цьому фаза добре відокремлювалася центрифугуванням.

Досліджено залежність ступеня вилучення білка в міцелярну фазу Акуро LF1 від концентрації НПАР: $R_{\max}=88\%$ при застосуванні 0,5 %-го розчину Акуро LF1. Таким чином, оптимальними для концентрування виявились 0,5 %-ві розчини препарату Акуро LF1, фазоутворення в яких за відсутності білка не відбувалось.

Показано, що залежність ступеня вилучення білка в міцелярну фазу Акуро LF1 від кислотності характеризується наявністю екстремумів. Так, найвищий ступінь вилучення білка в міцелярну фазу ($R\sim 91\%$) фіксували при застосуванні 0,5 %-го розчину Акуро LF1 та pH системи 4,5 ($T_n=17^\circ\text{C}$, $V_{m.f.}=0,6$ мл). При pH=3,0 вміст білка в міцелярній фазі Акуро LF1 виявився дещо нижчим ($R\sim 88\%$). При pH≥5,5 фазоутворення не спостерігали.

Максимальний ступінь вилучення аналіту в міцелярну фазу ($R>98\%$) спостерігали при концентраціях білка 0,1÷0,3 % та pH системи 4,5. При цьому $T_n=17^\circ\text{C}$, $V_{m.f.}=0,6\pm 0,7$ мл. При збільшенні концентрації білка ступінь вилучення його в міцелярну фазу Акуро LF1 незначно знижувався.

Високий вміст білка в міцелярній фазі неіонної ПАР Акуро LF1 указує на можливість перебігу процесів комплексоутворення між білком і НПАР, унаслідок чого відбувається вилучення білка в міцелярну фазу НПАР Акуро (НПАР Акуро LF1 виступає у ролі ко-ліганда).

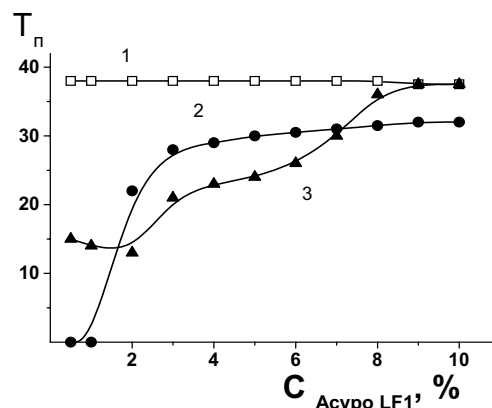


Рис. 2. Залежність температури помутніння від концентрації НПАР Акуро LF1 у чистих її розчинах (крива 1), при pH = 2 (крива 2) та у присутності 0,5 % білка (крива 3)

Висновки. Показано можливість концентрування білка фазами неіонних ПАР Triton X-100 та Акуро LF1. Низький вміст аналіту в міцелярній фазі алкілфенольних НПАР показав (підтвердив) необхідність застосування для екстракції білка фазами даних НПАР певних ко-лігандів. Високий вміст білка в міцелярній фазі НПАР Акуро LF1 пояснюється ко-лігандовою природою самої НПАР.

1. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, применение / Под. ред. Абрамзона А.А. – Л., 1988.
2. Колб В.Г., Камышинов В.С. Клиническая биохимия. – Минск, 1982.
3. Корстелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1962.
4. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу "Біоаналітика" для студентів-магістрів хімічного факультету кафедри аналітичної хімії / Упоряд. доц. О.Ю. Наджафова. – К., 2006.
5. Методы анализа органических соединений. – М., 1981.
6. Остерман Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот. – М., 1981.
7. Паперно Т.Я., Поздняков В.П., Смирнова А.А. Физико-химические методы исследования в органической и биологической химии. – М., 1977.
8. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества – М., 1991.
9. Сухан В.В., Куличенко С.А., Девятка В.В. Фазовое разделение растворов неионогенного ПАВ при температуре помутнения для целей концентрирования // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61, № 7. – С. 34-38.
10. Хашен Р., Шейх Д. Очерки по патологической биохимии. – М., 1981.
11. Akita S., Takeuchi H. Cloud-point extraction of organic compounds from aqueous solutions with nonionic surfactant // Sep. Sci. Technol. – 1995. – Vol. 30, № 5. – P. 833-846.
12. Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Moreno-Cordero B. et al. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis // J. Chromatography A. – 2000. – Vol. 902, № 1. – P. 251-265.
13. Bordier C. Phase separation of integral membrane proteins in Triton X-114 solution // J. Biol. Chem. – 1981. – Vol. 256, № 10. – P. 1604-1607.
14. Justice J.M., Murtagh J.J., Moss J., Vaughan M. Hydrophobicity and subunit interactions of rod outer segment proteins investigated using Triton X-114 phase partitioning // J. Biol. Chem. – 1995. – Vol. 270, № 30. – P. 17970-17976.
15. Liu S., Tobias R., McClure S. et al. Removal of Endotoxin from Recombinant Protein Preparations // Clin. Biochem. – 1997. – Vol. 30, № 6. – P. 455-463.
16. Saitoh T., Hinze W.L. Concentration of hydrophobic organic compounds and extraction of protein using alkylammoniosulfate zwitterionic surfactant mediated phase separations (cloud point extractions) // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, № 21. – P. 2520-2525.
17. Saitoh T., Hinze W.L. Use of surfactant-mediated phase separation (cloud point extraction) with affinity ligands for the extraction of hydrophilic proteins // Talanta. – 1995. – Vol. 42, № 1. – P. 119-127.
18. Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H. Phase separation in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants for protein separation // Trends Anal. Chem. – 1995. – Vol. 14, № 5. – P. 213-217.
19. Stangl G., Weller M.G., Niessner R. Increased sensitivity and selectivity of an enzyme-linked immunosorbent Assay for the determination of atrazine by use of nonionic surfactant // Fresenius J. Anal. Chem. – 1995. – Vol. 351, № 2-3. – P. 301-304.
20. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind.Eng.Chem.Res. – 1999. – Vol. 38, № 11. – P. 4150-4168.

Надійшло до редколегії 07.05.07

УДК 614.7, 628.5

М. Слободяник, д-р хім. наук,
І. Лабунська, ст. наук. співроб.,
К. Брігден, канд. хім. наук

ВИЗНАЧЕННЯ РЕЧОВИН, ЩО ПОТРАПЛЯЮТЬ ДО НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА В МІСЦЯХ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЕЛЕКТРОНІКИ. ЧАСТИНА 1. МЕТАЛИ

Отримано кількісні результати аналізу на вміст металів у зразках об'єктів навколишнього середовища в Китаї та Індії в місцях переробки відходів електроніки. Виявлено високі рівні токсичних металів, що використовуються в секторі електроніки, у зразках ґрунту з робочих місць, ґрунтів навколо переробних цехів та в донних відкладах водних об'єктів. Надзвичайно високі концентрації зафіксовані для свинцю, олова, міді та кадмію. Концентрації барію, хрому, кобальту, золота, ртуті, нікелю, срібла й цинку були також відносно високими в багатьох зразках.

The results of the quantitative metal analysis of the environmental samples associated with electronic wastes processing in China and India were obtained. High levels of toxic metals which known to have extensive use in the electronics sector were found around workplaces, surrounding soils and water courses. Extremely high levels of lead, tin, copper and cadmium were registered. The levels of barium, chromium, cobalt, gold, mercury, nickel, silver and zinc were also relatively abundant in many samples.

Вступ. З кожним роком зростає світове виробництво електричного та електронного обладнання [5]. Водночас терміни використання деякого обладнання стають усе коротшими, наприклад, комп'ютери тепер використовують приблизно три роки, тоді як на початку 1980-х рр. їх використовували не менше ніж десять років. Це сталося через постійне вдосконалення технологій, що привело до "морального старіння" попередніх моделей. Подібна ситуація спостерігається й у виробництві мобільних телефонів, які замінюються в середньому кожні два роки [4]. Результатом зростання обсягу виробництва та асортименту електричного й електронного обладнання та зменшення терміну їхнього використання стало збільшення відходів цієї продукції.

Це є дуже значною проблемою, оскільки деяке обладнання, у тому числі комп'ютери й мобільні телефони, містить важкі метали та інші хімічні речовини, які є небезпечними і, відповідно, становлять загрозу для навколишнього середовища та здоров'я людини. Більшість із цих електронних відходів потрапляє до звичайних муніципальних відходів, які захоронюють або спалюють. Узагалі відходи електричного та електронного обладнання є найбільшим джерелом важких металів і органічних забруднювачів у муніципальних відходах [4]. Їх також визнано як найшвидше зростаючий потік відходів [3].

У матеріалах ЮНЕП [19] підкреслюється: "Кожного року від 20 до 50 млн тонн відходів електричного та електронного обладнання утворюється в усьому світі, що може викликати серйозну загрозу. Водночас тільки в одному Китаї щорічно знімається з використання 4 млн комп'ютерів".

Для подолання проблеми з утилізації відходів були запропоновані проекти з вилучення деяких важких металів і пластмас із відходів. У 1990-х рр. уряди Європейської Співдружності, Японії та декілька штатів США запровадили проекти з утилізації електронних відходів. Так, у Німеччині [20], Швейцарії [13] і на Тайвані [15] було введено в дію законодавство, яким передбачено, що виробник повертає до себе електричні та електронні вироби після закінчення терміну використання їх.

У країнах Європейської Співдружності були запроваджені дві директиви – Директива Європейського Парламенту та Європейської Ради з відходів електричного та електронного обладнання (WEEE), а також Директива з обмеження використання деяких небезпечних речовин в електричному та електронному обладнанні (RoHS). У цих документах поставлено вимогу, щоб Члени Угоди були відповідальними за організацію переробки та утилізації відходів виробниками [9]. Крім того, вони також пови-

нні забороняють використання деяких небезпечних речовин у виробництві електричного та електронного обладнання.

Однак багато країн не може вирішити проблему утилізації великої кількості електронних відходів і вилучення небезпечних компонентів. Тому ці держави експортують відходи до країн Азії, де законодавство як із забезпечення повернення відходів до виробника, так і з екологічно чистої переробки та утилізації є ще нерозвиненим. У таких країнах електронні вироби розбирають на складові частини, деякі речовини утилізують, а надлишок скидають на ґрунти та до водоймищ.

Метою даного дослідження було кількісне визначення небезпечних токсичних металів та ідентифікація органічних забруднювачів з подальшим кількісним визначенням тих органічних сполук, які належать до класу токсичних речовин, на робочих місцях у деяких промислових районах Китаю та Індії, де проводиться переробка відходів електроніки, та в місцях захоронення залишків після переробки цих відходів. Понад 70 зразків було відібрано поблизу міста Гуїю у провінції Гуангдонг на півдні Китаю та в передмісті Нью Делі в Індії, включаючи промислові відходи, пил усередині приміщень, ґрунти, річкові донні відклади, ґрунтові води в типових місцях, що представляють всі головні фази демонтажу, переробки та подальшого захоронення відходів електроніки в обох країнах. У даній публікації наведено результати дослідження пилу, ґрунтів і донних відкладів, які були відібрані представниками наукового підрозділу Грінпіс і проаналізовані на вміст металів у Дослідницьких лабораторіях Грінпіс, розташованих в Університеті м. Екстер, Велика Британія.

Реагенти та апаратура. Усі хімічні реагенти були кваліфікації Aristar, BDH, Велика Британія (найвищої чистоти, придатні для аналізу слідових кількостей речовин). Весь хімічний посуд спочатку мили в розчині детергенту Descon 90, потім промивали водопровідною та деіонізованою водою, замочували в розчині 10 %-вої нітратної кислоти на 10–12 год, знову промивали деіонізованою водою та висушували при температурі 105°C. Аналіз зразків після відповідної підготовки (див. нижче) проводився методом плазмової спектроскопії із застосуванням спектрометра Varian MPX. Наступні метали вимірювали прямим методом: стибій (Sb), арсен (As), барій (Ba), берилій (Be), вісмут (Bi), кадмій (Cd), хром (Cr), кобальт (Co), мідь (Cu), галій (Ga), германій (Ge), золото (Au), індій (In), свинець (Pb), манган (Mn), ртуть (Hg), молибден (Mo), нікель (Ni), паладій (Pd), платина (Pt), селен (Se), срібло (Ag), тантал (Ta), олово (Sn), ванадій (V), ітрій (Y) та цинк (Zn). Розчин багато-

елементного калібрувального стандарту був приготовлений за концентрації 10 мг/л, матриця була така сама, що й у зразків (15 %-ва хлоридна кислота та 5 %-ва нітратна кислота – за об'ємом). Перевірку валідності калібрування проводили із застосуванням стандарту для контролю якості, який був приготований за концентрації 8 мг/л, використовуючи інші, додаткові вихідні розчини. Зразки, концентрація яких виходила за межі діапазону калібрування, були відповідно розбавлені, аналіз (у дублюванні) був проведений повторно.

У зразках з низькою концентрацією ртуті аналіз також проводили із застосуванням метода Cold Vapour Generation ICP-AES. Для цього іони ртуті, Hg(II) , були відновлені до елементарної ртуті, Hg(0) , застосовуючи 0.6 %-вий розчин борогідриду натрію, 0.5 %-вий розчин гідроксиду натрію та 10 М хлоридну кислоту. Пари елементарної ртуті транспортувались до спектрометра з потоком аргону. Два калібрувальні розчини були приготовані за концентрацій 10 мкг/л та 100 мкг/л, матриця була така сама, що й у зразків (15 %-ва хлоридна кислота та 5 %-ва нітратна кислота). Перевірку валідності калібрування проводили із застосуванням стандарту для контролю якості, який був приготований за концентрації 80 мкг/л, використовуючи інші, додаткові вихідні розчини. Зразки, концентрація яких виходила за межі діапазону калібрування, були відповідно розбавлені та проаналізовані повторно.

Методика підготовки зразків. Зразки, висушені на повітрі до постійної маси, були гомогенізовані у ступці та просіяні через сито з діаметром пор 2 мм. Потім зразки пилу були просіяні через сито з діаметром пор 63 мкм. Приблизно 0.5 г зразка було перенесено у 100-мілілітрову реакційну пробірку й визначено його точну масу. Після того у пробірку добавляли 10 мл деіонізованої води, 7.5 мл концентрованої хлоридної кислоти та 2.5 мл концентрованої нітратної кислоти. Суміш витримували при кімнатній температурі 15–18 год, після чого поміщали в комірку Gerhardt Kjeldatherm, з'єднану з газопромивною колонкою Gerhardt Turbosog, наповнену 10 %-вим розчином гідроксиду натрію. Зразки були дефлегмовані при 130 °C протягом 4 год. Таку ж процедуру підготовки зразків було застосовано й для аналізів на вміст ртуті, але при температурі 90 °C. Після охолодження отримані розчини фільтрували, розбавляли деіонізованою водою до об'єму 50 мл і добре перемішували. У кожній серії один із десяти зразків був проаналізований двічі для перевірки відтворюваності методу. Додатково проводили аналізи холостих зразків і сертифікованих стандартних зразків, які включали: жовто-червоний ґрунт GBW07406, сертифікований China National Analysis Centre for Iron and Steel, Beijing, China; глину 7004, сертифіковану Czech Metrological Institute; річкові донні відклади GBW8301, сертифіковані State Bureau of Metrology of The People's Republic of China; донні відклади з водотоку GBW07311, сертифіковані China National Analysis Centre for Iron and Steel, Beijing, China; пил із приміщень 2583, сертифікований US National Institute of Standards and Technology, і морські донні відклади PACS-2, сертифіковані National Research Council of Canada.

Відбір зразків. Виробничі об'єкти, на яких переробляють відходи електроніки в Китаї та Індії, дуже часто являють собою незалежні невеликі цехи. Як правило, на цих об'єктах не існує контролю (або він присутній у примітивній формі) над матеріалами, що переробляються, процесами переробки, а також викидами твердих або рідких відходів. У Китаї зразки відбирали на об'єктах, розташованих навколо міста Гуїю, поблизу Шан Тоу Сіті, провінції Гуангдонг на півдні країни. В Індії відбір зразків

проводили в м. Нью Делі, в основному в районі східного Делі. Матеріали, що перероблялись на цих об'єктах, здебільшого були комп'ютери та їхнє периферійне устаткування (монітори, клавіатура, принтери), які розбирали на складові частини та вилучали первинну сировину (наприклад, пластик, мідь). Зразки були відібрані з різних секторів переробки відходів електроніки. Ці сектори були схожими для обох країн, але в деяких випадках реальні технологічні процеси, які використовувалися в цих секторах, були різними для Китаю та Індії. Сектори переробки включали такі операції:

1. Розділення, переробка та утилізація пластмас.
2. Ручний демонтаж електронних приладів.
3. Вилучення припоїв, використовуючи нагрівання.
4. Кислотна екстракція металів з багатокомпонентних сумішей.
5. Спалювання відходів для видалення горючих пластиків та вилучення металів.

6. Вилучення скла з катодно-променевих трубок

Усього для проведення аналізу було відібрано 19 зразків пилу, 17 зразків ґрунтів і 14 зразків донних відкладів. У Китаї вісім зразків пилу (П01-П08) були відібрані з трьох різних цехів переробки відходів електроніки (подрібнення та гарячого пресування пластику; переробки друкованих плат і видобутку припоїв; ручного демонтажу принтерів), а також три зразки пилу відібрали з приватних будинків робітників, два з яких працюють у цеху, де видобувають припої (П09-П10), а третій не зайнятий у сфері переробки відходів електроніки. Зразки пилу з Індії відібрали на шести об'єктах, що включали цехи переробки друкованих плат та інших компонентів (П12-П15), переробки батарей (П16-П17), механічного подрібнення пластмас (П19), а також склад катодно-променевих трубок (П18). Зразки ґрунтів були відібрані в Китаї з двох районів (у поселенні Лонганг і поблизу поселення Нанянг), що розташовані біля міста Гуїю. Обидва райони мають цехи кислотної переробки відходів електроніки, де були відібрані зразки Г01 Г06. У поселенні Лонганг також відібрали зразки ґрунтів у промисловій зоні, де розміщений цех подрібнення пластику (Г07) та на місці спалювання відходів електроніки (Г08). Зразок ґрунту Г09 був відібраний з подвір'я біля цеху ручного демонтажу принтерів у поселенні Нанянг. В Індії відібрали вісім зразків ґрунту з різних районів м. Нью Делі: Г10-Г12 – на території цехів переробки комп'ютерних компонентів та вилучення припоїв; на трьох різних вулицях, дві з яких мають цехи переробки відходів електроніки (Г13-Г14), а третя (Г15) знаходиться в житловому районі, де немає промислових підприємств; Г16-Г17 – на території двох різних приміщень для складування катодно-променевих трубок. Зразки донних відкладів були відібрані тільки в Китаї: Д01-Д09 – з водотоків поселень Лонганг, Хуамей та Нанянг, в які надходять стічні води з цехів кислотної переробки відходів електроніки; Д10 – з невеликої річки, яка не протікає через промислову зону; Д11-Д14 – з водотоків, що зазнали впливу з цехів демонтажу відходів електроніки та їхнього механічного подрібнення.

Результати та їх обговорення. Концентрації всіх досліджуваних металів у холостих зразках не перевищували ліміту визначення методу. Помилка визначення металів у сертифікованих стандартних зразках не перевищувала 10 % залежно від елемента. Деякі метали, на вміст яких проводили аналіз, не були присутні в зразках у кількостях, вищих за ліміт визначення методу. Значення ліміту визначення методу для цих металів наведені в табл. 1. Дані аналізи на вміст металів у зразках пилу навколо робочих місць та будинків, ґрун-

тів навколо місць переробки відходів електроніки та донних відкладів з водоймищ, які були забрудненні рідкими відходами, показано в табл. 2 і 3.

Таблиця 1. Метали, рівні яких у зразках не перевищували ліміт визначення

Метал	Ліміт визначення, мг/кг сухої ваги
Галій	<20
Германій	<30
Індій	<20
Паладій	<10
Платина	<10
Селен	<30
Тантал	<10

Разом з тим необхідно підкреслити, що рівні вмісту цих металів у зразках об'єктів навколишнього середовища також можуть з часом зростати внаслідок постійного впливу викидів з промислових підприємств, що переробляють відходи електроніки. Це призводить до поширення зони розсіювання металів як за рахунок біогенного переносу, так і внаслідок фізичних і фізико-хімічних процесів.

Надзвичайно високі концентрації міді, свинцю, олова та цинку визначили в багатьох зразках пилу, що були відібрані з місць переробки відходів електроніки в Китаї та Індії. Максимальні визначені рівні цих металів становили

відповідно 25400, 76000, 293000 та 9345 мг/кг для Китаю. Більш того, рівні міді, свинцю та особливо олова були в декілька разів вищими у зразках пилу з будинків робітників, які працюють у секторі переробки електронних відходів, ніж у зразках з будинку, мешканці якого у цьому секторі не працюють.

Подібна картина спостерігалась і в зразках пилу з приміщень цехів переробки в Індії, в яких максимальні рівні вмісту міді, свинцю, олова та цинку становили 6805, 88100, 17400 та 21100 мг/кг відповідно. Типові рівні, що спостерігаються у зразках пилу в місцях, що не зазнали промислового впливу, не перевищують 200 мг/кг для міді й олова, 500 мг/кг для свинцю та 1500 мг/кг для цинку [6; 8]. Концентрація стибію була підвищена в 10 зразках пилу з Китаю з максимумом 1330 мг/кг, кадмію – у 5 зразках з максимумом 104 мг/кг, вісмуту – у 4 зразках з максимумом 296 мг/кг, нікелю – у 6 зразках з максимумом 1020 мг/кг. У зразках пилу з Індії максимальний рівень вмісту стибію був ще вищим (574 мг/кг), аномально висока концентрація кадмію досягла 20000 мг/кг в одному із семи зразків, що мали завеликі рівні цього металу. Вміст ртуті та нікелю були перевищеними у 2 та 5 зразках з максимумом концентрації 460 та 47900 мг/кг відповідно. Ці метали зазвичай містяться в значно менших кількостях у зразках пилу з незабруднених приміщень (15 мг/кг для стибію, 5 мг/кг для кадмію, 10 мг/кг для вісмуту та 100 мг/кг для нікелю) [1; 6; 8; 15; 17].

Таблиця 2. Концентрація металів (мг/кг сухої ваги) у зразках ґрунтів з місць переробки відходів електроніки, Китай

	G01	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08	G09
Sb	1590	1245	839	1300	1280	1670	30	979	405
As	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Ba	513	142	407	62	118	61	166	1845	467
Be	0.5	1.3	1.5	0.4	0.5	0.7	0.3	0.2	<0.2
Bi	33	99	<20	108	49	43	<20	<20	<20
Cd	<0.5	20	3.2	3.5	2.8	<0.5	1.6	70.4	32.3
Cr	11	11	66	15	20	12	31	429	66
Co	3	8	9	23	12	3	5	20	86
Cu	229	3295	6640	15200	2770	613	777	17550	15600
Au	<10	36	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Pb	2560	5395	3600	3710	2540	246	163	1593	2460
Mn	81	226	239	72	107	104	321	349	289
Hg	1.2	0.7	1.4	0.8	3.0	4.7	0.7	<0.2	33.1
Mo	8	<2	<2	6	8	<2	3	24	21
Ni	27	316	241	707	469	44	118	931	198
Ag	631	1920	82	945	577	153	6	26	43
Sn	3590	1690	2720	1280	1750	716	98	320	422
V	8	9	21	3	8	12	9	30	14
Y	4	33	14	1	2	7	10	3	17
Zn	39	241	648	230	237	31	443	3055	2690

Відомо [14], що всі ці метали використовуються у виробництві електронних приладів. Дослідження, які публікують рівні вмісту металів у пилу, зазвичай не містять даних для золота, але природні рівні золота в навколишньому середовищі дуже низькі. Ґрунти, наприклад, містять тільки 0,001–0,02 мг/кг золота [1]. Рівні вмісту цього металу в зразках з Індії були в межах <10–107 мг/кг, у зразках із Китаю – <10–36 мг/кг, що в деяких випадках набагато перевищувало природні рівні. Золото використовують в електронній промисловості при виготовленні контактних деталей [14]. Рівні срібла були перевищені в 6 зразках пилу з Китаю (з максимумом 1170 мг/кг), а в Індії – у 5 зразках (з максимумом 343 мг/кг). Задokumentовані рівні вмісту срібла у зразках пилу внутрішніх приміщень не перевищують 6 мг/кг [6; 18].

Особливе занепокоєння викликають високі концентрації свинцю, що були знайдені у зразках пилу. Сvineць є високотоксичним для людей і тварин. Потрапляючи

до організму через органи дихання з пилом, він накопичується та може приводити до ряду токсичних ефектів, багато з яких необоротні (наприклад, ушкодження нервової системи) [2; 7].

Зразки ґрунтів, що відбирались поблизу місць переробки відходів електроніки в обох країнах, також мали дуже високі рівні вмісту багатьох металів порівняно з природними, що особливо стосувалось зразків з Китаю (табл. 2). Як і для зразків пилу, найбільше перевищення рівнів спостерігалось для міді, свинцю та олова. Природні рівні у ґрунтах для міді та свинцю становлять 30 мг/кг, олова – 10 мг/кг [6]. Концентрація міді, визначена у зразках ґрунтів з Китаю, коливалась у межах 229–17550 мг/кг. Таким чином, концентрація міді перевищувала природні рівні в усіх зразках ґрунтів з Китаю в межах 7–500 разів. Деяко нижчі рівні вмісту цього металу (у порівнянні з пробами ґрунтів із Китаю) були визначені в ґрунтах з Індії, але деякі з них все одно мали

високі значення з максимумом 414 мг/кг, що майже в 14 разів вище, ніж природні рівні. Велика різниця у рівнях стибію у ґрунтах виявлена для Китаю та Індії. Якщо концентрація стибію в усіх зразках ґрунтів з Китаю перевищувала природний рівень (який становить 10 мг/кг) у 3–167 разів, то в ґрунтах з Індії поблизу місць переробки відходів електроніки її рівні були в межах природних. Причиною такої різниці може бути різний тип електроніки, що приймається до переробки. Відомо, що сполуки стибію використовуються у напівпровідниках і як інгібітори горіння у пластиках та інших полімерних матеріалах [11], як правило, у комбінації з іншими, бромованими інгібіторами горіння. Стийбій також використовується у виробництві батарей на основі свинцю та як складова частина припоїв [12]. Рівні вмісту свинцю та олова у пробах із Китаю коливались у межах 163–5395 та 98–3590 мг/кг відповідно, що перевищує природні рівні у 5–18 та 9–359 разів. Рівні цих металів у зразках ґрунтів з Індії були загалом дещо нижчими порівняно з ґрунтами з Китаю, але в деяких випадках також були

високими, досягаючи рівнів 1580 мг/кг для свинцю та 2020 мг/кг для олова. Концентрації срібла у зразках ґрунтів з Китаю були дуже високими в деяких випадках, що не було характерним для ґрунтів з Індії. Необхідно відзначити, що концентрації міді та свинцю були в межах природних рівнів тільки в одному зразку, який був відібраний з однієї з вулиць Нью Делі, де немає цехів, що переробляють електронні відходи.

Зразки донних відкладів були відібрані тільки в Китаї, з тих водних об'єктів, що знаходились в основному поблизу цехів кислотної переробки, демонтажу та механічного подрібнення відходів. Результати аналізу наведено в табл. 3. Зразки з невеличких річок і струмків, куди потрапляють рідкі відходи з цехів кислотної переробки, мали схожий профіль підвищених рівнів вмісту металів з тими, що були знайдені у ґрунтах поблизу цих цехів (див. табл. 2). Рівні стибію, міді, свинцю та олова були знайдені у високих концентраціях, які досягали 1290, 9530, 2690 та 2350 мг/кг відповідно, що в багато разів перевищує природні рівні вмісту цих металів.

Таблиця 3. Концентрація металів (мг/кг сухої ваги) у зразках донних відкладів з місць переробки відходів електроніки, Китай

	D01	D02	D03	D04	D05	D06	D07	D08	D09	D10	D11	D12	D13	D14
Sb	14	346	356	26	21	190	1290	1100	105	<10	1750	2150	1390	1800
As	<20	24	25	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	58	70	42
Ba	107	139	141	95	76	99	129	141	146	83	2770	1670	1890	4460
Be	2.8	3.8	3.8	8.3	3.8	1.0	1.4	1.1	7.3	2.0	<0.2	<0.2	1.1	0.4
Bi	<20	<20	<20	<20	<20	12	71	48	<20	<20	126	24	71	250
Cd	0.9	12.3	12.3	<0.5	<0.5	0.9	2.8	<0.5	<0.5	<0.5	13.5	19.5	31.0	85.2
Cr	19	43	43	56	29	37	39	18	49	29	92	32	53	189
Co	11	82	83	58	21	19	20	5	14	8	38	15	39	95
Cu	474	4570	5080	1850	9530	1520	3210	149	1690	28	30100	9520	9980	45900
Au	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Pb	130	362	350	632	2690	161	83	137	195	44	12000	4505	10000	44300
Mn	537	280	284	187	83	116	132	101	240	193	4440	1780	3860	8750
Hg	0.2	6.1	8.2	20.1	8.0	1.3	3.8	2.1	3.1	0.5	2.0	7.1	18.1	41.9
Mo	<2	10	10	238	171	6	24	3	4	<2	28	7	22	126
Ni	29	929	940	320	138	388	829	21	436	13	850	149	349	2060
Ag	<2	27	27	60	26	13	79	130	35	<2	258	115	312	739
Sn	104	672	639	1480	780	237	2350	1560	295	34	5310	4560	9830	33000
V	27	27	27	40	23	28	24	18	34	38	10	16	23	21
Y	46	48	49	22	5	5	5	6	48	31	3	6	31	7
Zn	187	832	839	2120	2470	138	204	49	225	62	5250	2005	3710	13700

Концентрації таких металів, як нікель, срібло, ртуть та цинк також були високими. Разом з тим, рівні вмісту цих металів у донних відкладах з річки, куди не скидають рідкі відходи, були в межах природних. Надзвичайно високі рівні багатьох елементів, що використовуються у виробництві електроніки, було знайдено у зразках донних відкладів, відібраних із каналів, куди скидають відходи з цехів, що займаються демонтажем і подрібненням відходів електроніки. Ці елементи включали стибій, кадмій, кобальт, мідь, свинець, ртуть, нікель, олово та цинк. В одному з таких каналів концентрації вищезазначених елементів були представлені в концентраціях, що були одними з найвищих серед всіх зразків, проаналізованих у даному дослідженні. Вміст стибію в цьому зразку досягав концентрації 2150 мг/кг, кадмію – 85.2, кобальту – 95, міді – 45900, свинцю – 44300, ртуті – 41.9, нікелю – 2060, олова – 33000 і цинку – 13700 мг/кг.

Що стосується впливу на навколишнє середовище, багато з металів, визначених у високих дозах в цьому дослідженні, є токсичними для багатьох рослин та живих організмів. Майже всі рідкі відходи, що скидають із цехів кислотної переробки відходів у різноманітні водотоки, мали високу кислотність, яка в деяких випадках досягала pH 1. Відомо, що в кислому середовищі підвищується мобільність багатьох токсичних металів [10],

що полегшує їхню доступність для рослин і акватичних організмів. Більш того, вони здатні акумулювати метали. Потрапляючи до харчового ланцюга, можуть загрожувати здоров'ю людини.

Висновки. Результати дослідження показують надзвичайне забруднення робочих місць і навколишнього середовища в секторі переробки відходів електроніки низкою токсичних металів у деяких промислових районах Китаю та Індії. Метали, які найчастіше були знайдені в рівнях, які перевищували природний, включали:

- ✓ свинець і олово – надходять, найімовірніше, здебільшого з припоїв та, у випадку свинцю, з батарей;
- ✓ мідь – з проводів і кабелів;
- ✓ кадмій – з різноманітних джерел, таких як батареї та спаяні деталі;
- ✓ стибій – надходить, швидше за все, унаслідок використання триоксиду стибію як інгібіруючої горіння добавки до пластиків та еластиків, а також у припоях.

Результати дослідження також дають уявлення про масштаб проблем у цьому секторі промисловості, як пов'язаних із впливом на здоров'я людей, так і на навколишнє середовище. Дуже часто поводженню з відходами та небезпечними хімікатами, що використовуються під час процесів переробки, приділяється недостатньо уваги. Це є застережною інформацією для кра-

їн, де сектор переробки відходів електроніки також не є достатньо розвиненим і врегульованим і тих, що лише починають або збираються починати налагодження системи поводження з цією постійно зростаючою часткою відходів. Використовуючи дані дослідження можна рекомендувати таким країнам урахувати негативний досвід Китаю та Індії, де продовжується масштабне забруднення об'єктів довкілля внаслідок використання примітивних технологій переробки відходів. Перш за все необхідно вдосконалити технологію виробництва електронних виробів, запроваджуючи безпечні або ж менш токсичні речовини як альтернативу до тих, що традиційно використовуються і є токсичними. По-друге, необхідно законодавчо закріпити за виробником обов'язкове налагодження переробки й утилізації відходів електроніки за екологічно безпечними технологіями, як це вже зроблено в країнах Європейської Співдружності. Це дозволить не тільки уникнути безконтрольного розповсюдження та розповзання токсичних забруднювачів навколишнього середовища, але й допоможе визначити доцільність так званих деяких "виробництв", оскільки шкода, яку вони завдають, є значно більшою, ніж користь від вилучених окремих речовин, у тому числі металів.

1. Alloway B.J. Heavy metals in soils. ISBN 0470215984. – New York, 1990.
2. Bellinger D., Dietrich K.N. Low-level lead exposure and cognitive functioning in children // *Pediatric Annals*. – 2000. – Vol. 23. – P. 600-605.
3. Betram M., Graedel T.E., Rechberger H. та ін. The contemporary European copper cycle: waste management subsystem // *Ecological Economics*. – 2002. – Vol. 42. – P. 43-574.
4. Boghe D. Electronic scrap: a growing resource // *MBM*. – 2001. – June. – P. 21-24.
5. Cui J., Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review // *J. of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. B99 – P. 243-263.
6. Butte W., Heinow B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination

7. Canfield R.L., Henderson C.R., Cory-Slechta D.A. et al. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 μg per deciliter // *New England J. of Medic.* – 2003. – Vol. 348, № 16. – P. 1517-1526.
8. Culbard E.B., Thornton I., Watt J. et al. Metal contamination in British urban Dusts and soils // *J. of Environment. Quality*. – 1998. – Vol. 17, № 2. – P. 226-234.
9. Feszty K., Murchison C., Baird J. et al. Assessment of the quantities of waste electrical and electronic equipment (WEEE) in Scotland // *Waste Managem. and Res.* – 2003. – Vol. 21 – P. 207-217.
10. Gerhardt, A. Review of impact of heavy-metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions // *Water air and soil pollution*. – 1993. – Vol. 66, № 3-4. – P. 289-314.
11. Jenkins R.O., Morris T.A., Craig P.J. et al. Evaluation of cot mattress inner foam as a potential site for microbial generation of toxic gases // *Human and Experim. Toxicol.* – 2000. – Vol. 19, № 12. – P. 693-702.
12. Kentner M., Leinemann M., Schaller K.H. et al. External and internal antimony exposure in starter battery production // *Intern. Arch. of Occupat. and Environment. Health*. – 1995. – Vol. 67, № 2. – P. 119-123.
13. E-waste in Switzerland. – Künzler Bossert & Partner GmbH – http://www.umwelt-schweiz.ch/buwall/eng/fachgebiete/fg_abfall/abfallwegweiser/eschrott/index.html. – 2001.
14. OECD. Technical guidance for the environmentally sound management of specific waste streams: used and scrap personal computers. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Working Group on Waste Prevention and Recycling. – 2003. – ENV/EPOC/WGWPR(2001)3/FINAL.
15. Shih L-H. Reverse logistics system planning for recycling electrical appliances and computers in Taiwan // *Resourc., Conserv. and Recycl.* – 2001. – Vol. 32. – P. 55-72.
16. Rasmussen P.E., Subramanian K.S., Jessiman B.J. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada // *Science of the Total Environment*. – 2001. – Vol. 267, № 1-3. – P. 125-140.
17. Salomons W., Forstner U. Metals in the hydrocycle. ISBN 3540127550. – Berlin; New York; Tokyo, 1984.
18. Tong S.T.Y., Lam K.C. Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong // *Science of the Total Environment*. – 2000. – Vol. 256. – P. 115-123.
19. UNEP. E-wastes in Asia and the Pacific // Background document for the regional expert group meeting. Bangkok, June 2004.
20. Zhang and Forssberg E. Mechanical recycling of electronics scrap – the current status and prospects // *Waste Managem. Res.* – 1998. – Vol. 16, № 2. – P. 119-128.

Надійшла до редколегії 08.05.07

УДК 541.49+546.65

О. Амірханов, асп.,
Р. Смалій, канд. хім. наук,
С. Шишкіна, канд. хім. наук,
В. Овчинніков, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук,
І. Фрицький, д-р хім. наук

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА КОМПЛЕКСУ НІТРАТУ УРАНІЛУ

З БІС(N, N'-ДИЕТИЛАМІДО) (N"- α -МЕТИЛПІРОЛ-КАРБОКСАМІД)-ТРИАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано й досліджено координаційну сполуку складу $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, де HL – біс(N, N'-диетиламід) (N"- α -метилпірол-карбоксамід)-триамідофосфат. Розшифровано кристалічну структуру синтезованого комплексу. Установлено, що ліганди входять до складу координаційної сфери в нейтральній формі, координуючись монодентатно через атоми кисню фосфорильної групи. Координаційне число центрального атома урану дорівнює 8: 2 O (від лігандів HL) + 4 O (від двох бідентатно циклічно координованих нітратних груп) + 2 O (від оксолігандів). Координаційний полідр можна охарактеризувати як гексагональну біпіраміду.

Coordination compound $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, where HL – bis(N, N'-diethylamido) (N"- α -methylpyrrole-carboxamido)-triamidophosphate, have been synthesized and investigated. Structure of $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ was solved by X-ray diffraction method. It was determined, that ligands are included in coordination sphere of complex in molecular form monodentately via oxygen atom of phosphoryl group. Coordination number of central uranium atom is equal to 8: 2 O (of HL ligands) + 4 O (of two bidentate cyclic coordinated nitrate groups) + 2 O (oxoligands). Coordination polyhedron can be characterized as hexagonal bipyramid.

Вступ. Перші дослідження комплексів d- і f-металів з КАФ лігандами (КАФ – сполуки карбоциламідфосфатного типу, що мають у своєму складі функціональний фрагмент -C(O)NHP(O)-) показали схожість властивостей КАФ сполук, з одного боку, з β -дикетонами [1], а з іншого – з НМРА [2, 3]. Інтерес до координаційної хімії цього класу сполук зумовлений багатьма причинами, найважливішими з яких є наступні:

✓ структурна аналогія КАФ з добре дослідженими β -дикетонами, які широко застосовуються в сучасних технологіях;

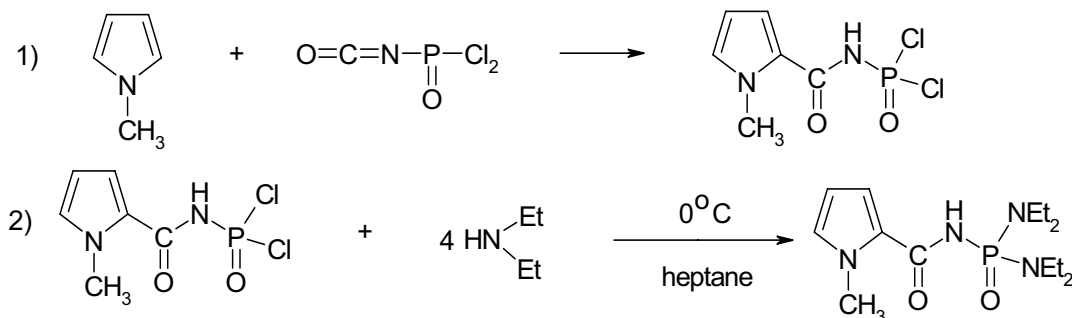
✓ біологічна активність, притаманна великій кількості КАФ. Так, їхні етиленіміні похідні застосовуються в клінічній практиці як протипухлинні препарати [4].

Крім того, слід відмітити, що найефективнішими екстрагентами, які тепер використовуються при вилученні й очищенні урану й трасуранієвих елементів, залишаються органічні фосфорилвмісні сполуки. На наш погляд, ліганди КАФ типу є досить перспективними об'єктами дослідження.

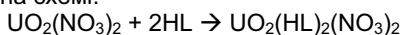
Об'єкти й методи дослідження.

Синтез.

Синтез ліганду проводився у дві стадії:



Уранільний комплекс був отриманий за реакцією, наведеною на схемі:



До розчину 0,5 ммоль $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл ацетонітрилу було додано розчин 1 ммоль HL у 10 мл метанолу. Суміш залишили на деякий час при кімнатній температурі у вакуум-ексикаторі над хлоридом кальцію. Через 24 год утворилися добре ограничені прозорі кристали характерного жовто-зеленого кольору. Кристали були відфільтровані та промиті холодним діетиловим ефіром і висушені у вакуум-ексикаторі. Вихід 80%. Отримані кристали стійкі на повітрі, розчинні у спиртах, ацетоні, гірше – в ізопропанолі, практично не розчинні в неполярних апротонних розчинниках і воді.

Аналіз і фізико-хімічні методи дослідження.

Кристали $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ триклінні, розміром $0.30 \times 0.20 \times 0.15$ мм, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{O}_6\text{PU}$ 0.50', при 223°C , $a = 9.3453(19)$, $b = 10.4875(16)$, $c = 12.033(2)$ Å, $\alpha = 71.986(15)^\circ$, $\beta = 80.786(16)^\circ$, $\gamma = 68.488(16)^\circ$, $V = 1041.9(3)$ Å³, $M_r = 512.40$, $Z = 2$, просторова група $P1$, d розр. = 1.633 г/см³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.344$ мм⁻¹, $F(000) = 512$. Параметри елементарної комірки та інтенсивності 13218 відбиттів (8784 незалежних, $R_{\text{int}} = 0.0205$) виміряні на дифрактометрі "Xcalibur-3" (MoK α , CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування, $2\theta_{\text{макс}} = 65^\circ$), поглинання враховували аналітично $T_{\text{мін}} = 0.3772$, $T_{\text{макс}} = 0.5827$.

Структуру розшифровано прямим методом за комплексом програм SHELXTL. Положення атомів водню задавали геометрично та уточнювали методом "вершника". Структуру уточнено за F^2 повноматричних МНК у анізотропному наближенні для неводневих атомів до $R_1 = 0.0273$ ($wR_2 = 0.0340$) по 8784 відбиттях (по 8010 відбиттях з $F > 4\sigma(F)$, $R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0340$ $S = 0.883$). Довжини основних зв'язків і валентних кутів наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Зв'язок	Відстань (Å)	Зв'язки	Кут (°)
U(1)O(4)	2.357(30)	O(4)P(1)N(6)	103.98(2)
O(4)P(1)	1.479(18)	P(1)N(6)C(20)	130.52(2)
P(1)N(6)	1.738(17)	N(6)C(20)O(3)	114.18(3)
N(6)C(20)	1.378(8)	N(7)P(1)N(6)	114.45(2)
C(20)O(3)	1.218(15)	N(8)P(1)N(7)	107.88(2)
P(1)N(7)	1.556(1)	O(4)P(1)N(7)	109.28(2)
P(1)N(8)	1.735(5)	O(3)C(20)C(19)	133.63(3)
C(20)C(19)	1.337(14)	C(19)C(20)N(6)	112.10(2)
N(6)O(10)	2.236(25)	O(8)N(9)O(10)	113.80(3)
U(1)O(10)	2.560(19)	O(10)N(9)O(9)	117.06(3)
U(1)O(8)	2.519(24)	O(9)N(9)O(8)	129.02(3)
U(1)O(11)	1.730(6)	N(9)U(1)O(12)	91.51(1)

Елементний аналіз (C, N, O, P, H) проводили на автоматичному аналізаторі "Carlo Erba". Результати елементного аналізу відповідали запропонованому складу комплексу.

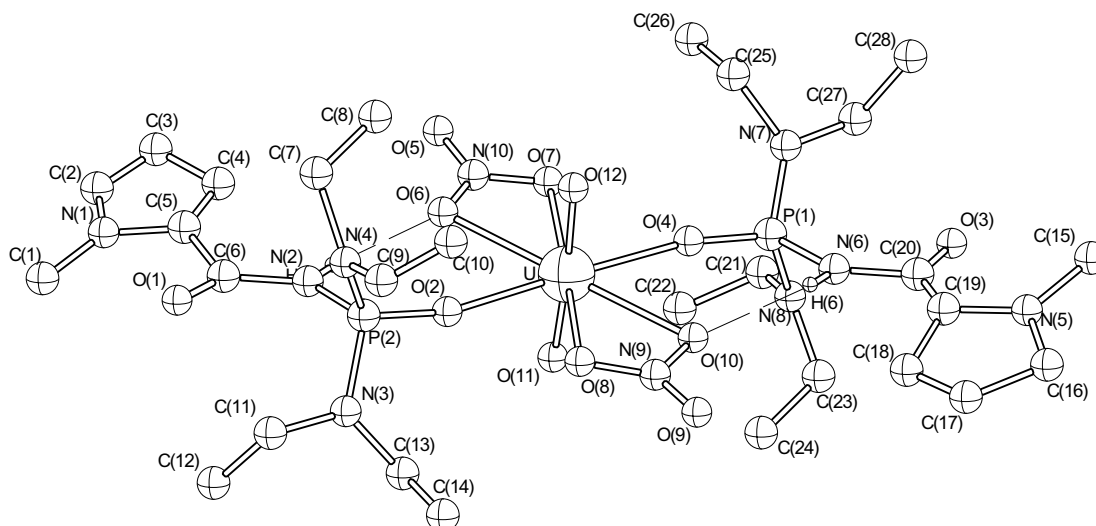
Результати та їх обговорення. Молекулярну структуру комплексу показано на рис. 1. Щільних контактів між молекулярними фрагментами в кристалі не зареєстровано.

Координаційне оточення атому урану складається з восьми атомів кисню, поліедр інтерпретовано як викривлену гексагональну біпіраміду, з аксіальними оксолігандами та 6 атомами кисню в екваторіальній площині від фосфорильних груп лігандів і киснів нітратних залишків.

Симетрія оточення центрального атома приблизно C_{2h} . У структурі схожого за будовою уранільного комплексу з гексаметилфосфортриамідом (HMPA) площини нітратних груп перетинаються під кутом 25° . Очевидно, положення нітратних груп визначається орієнтуючим впливом внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $\text{NH}-\text{ONO}_2$, як це показано на рис. 1. Такий самий тип зв'язку був зареєстрований раніше для комплексів Eu^{3+} та Pr^{3+} з N,N'-тетраетил-N"-трихлор-ацетилфосфортриамідом [2, 3].

Площинний чотиричленний металоцикл $\text{UO}(6)\text{N}(10)\text{O}(7)$ характеризується середнім значенням кута UON $98.16(2)^\circ$ та середньою довжиною зв'язку $\text{U}-\text{O}$ $2.545(21)$ Å. Ці значення добре узгоджуються з літературними даними [5]. Нітратні групи мають майже площинну будову рівностороннього трикутника з внутрішньоцикловим кутом $\text{O}(6)-\text{N}(10)-\text{O}(7) = 115.00(3)^\circ$ і екзоциклическим кутом $122.48(3)^\circ$. Нітратні групи дещо викривлені через координацію. Довжини зв'язків у нітратній групі такі: $\text{N}(10)-\text{O}(6) = 1.203(14)$ Å, $\text{N}(10)-\text{O}(5) = 1.213(12)$ Å, але $\text{N}(10)-\text{O}(7) = 1.244(9)$ Å. Іон уранілу має сильніший вплив на геометрію нітратних груп у структурі ніж іон європію [2].

Раніше було синтезовано та досліджено деякі уранільні комплекси на основі лігандів КАФ типу [5, 6]. Одержані в даній роботі відомості узгоджуються з опублікованими даними для комплексів з фосфорильними лігандами [1, 5, 7]. $\text{U}-\text{O}(2)$ і $\text{O}(2)-\text{P}(2)$ зв'язки не колінеарні. Кут $\text{U}-\text{O}(2)-\text{P}(2)$ ($166.38(3)^\circ$) дещо більший ніж кут, що спостерігався для комплексів лантаноїдів з N,N'-тетраетил-N"-трихлорацетилфосфортриамідом [2, 3] та зв'язок $\text{U}-\text{O}(2) - 2.315(30)$ Å, більший ніж для комплексу уранілу з HMPA ($2.2385(3)$ Å).

Рис 1. Будова комплексу складу $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$

Фосфорильні й карбонільні групи координованого ліганду знаходяться в *анти* положенні одна до одної. Така конфігурація характерна для "вільних" лігандів КАФ типу. Атом фосфору має викривлене тетраедричне оточення.

Геометрія оточення амідного атому азоту N(2) практично площинна. Сума оточуючих кутів дорівнює 360° (sp^2 гібридизація). Сума вимірів кутів для атомів азоту N(3) і N(4) у диетиламідних групах становить $358.4^\circ(2)$ і свідчить про те, що оточуючі їх атоми знаходяться в площині.

Висновки. Синтезована координаційна сполука $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ має молекулярну кристалічну будову. Координаційний поліедр реалізований у вигляді гексагональної біпіраміди, утвореної за рахунок фосфорильних атомів кисню та атомів кисню оксолігандів і нітратних груп. Практично площинне розташування нітратних груп визначається орієнтуючим впливом внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $\text{NH}\cdots\text{ONO}_2$. Координаційне число центрального атома урану дорівнює восьми: 2 O (від лігандів HL) + 4 O (від двох бідентатно циклічно координованих нітратних груп) + 2 O (від оксолігандів).

Координація лігандів у молекулярній формі відбувається монодентатно через атоми кисню фосфорильних груп.

1. Амірханов В.М., Труш В.А., Капшук А.О., Скопенко В.В. Свойства и строение анионных комплексов лантаноидов с диметилловым эфиром трихлорацетиламинофосфорной кислоты // Журн. неорган. хим. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 2052-2057.
2. Амірханов В.М., Капшук А.А., Овчинников В.А., Скопенко В.В. Структура комплекса нитрата европия с ди-(диетиламидо)-трихлорацетиламинофосфорной кислотой // Журн. неорган. хим. – 1996. – Т. 41, № 9. – С. 1470-1475.
3. Амірханов В.М., Овчинников В.А., Капшук А.А., Скопенко В.В. Синтез и исследование координационных соединений РЗЭ с бис-(диетиламидо)-трихлорацетиламинофосфорной кислотой // Журн. неорган. хим. – 1995 – Т. 40, № 11. – С. 1869-1873.
4. Реброва О.Н., Биюшкин В.Н., Малиновский Т.И., Проценко Л.Д., Днепрова Т.Н. Кристаллическая и молекулярная структура бензотэфа - N-бензоил-N',N'',N'''-диэтилентриамида фосфорной кислоты // Докл. АН СССР. – 1982. – Т. 66, № 6. – С. 1391-1395.
5. Amirkhanov V.M., Sieler J., Trush V.A. et al. Synthesis, IR and X-ray study of a dioxouranium(VI) nitrate complex with N,N'-tetraethyl-N''-trichloroacetylphosphorotriamide // Intern. Conf. "Actinides '97". Baden-Baden, Germany. September 21-26. – Baden-Baden, 1997. – T3-P1.
6. Amirkhanov V.M., Sieler J., Trush V.A. et al. Synthesis, IR and X-ray Studies of Dioxouranium (VI) Nitrate Complex with N,N'-tetraethyl-N''-trichloroacetylphosphorotriamide // Z. Naturforschung. – 1997. – Vol. 52b. – P. 1194-1198.

Надійшла до редколегії 22.02.07