

4.3 т в ння ф нкц н л з в ни м т л в

Ц К Л КАЧ С А П ДУКЦИИ

Центр контроля качества продукции (далее - **Центр**) является совместной аналитической лабораторией созданной Украинским научно-исследовательским институтом спирта и биотехнологий продовольственных продуктов (УкрНИИспиртбиопрод) и Национальным аналитическим центром.

Центр аккредитован **гном по кк едит ции л бо то ий еликоб ит ни** (**UKAS**) (аттестат аккредитации № 2416 от 1 декабря 2001 г.) и работает по системе качества, которая соответствует требованиям международного стандарта ISO/IEC 17025:2000, а также **отн д том Ук ины в к ин кой и теме е тифик ции п од кции Ук С П** и **Комитетом по воп о м гигиенич кой егл мент ции ини те тв о ны здо овья Ук ины**.

политика качества **Центра** направлена на достижение высокого качества предоставляемых услуг и максимальное удовлетворение своих клиентов.

Центр выполняет широкий спектр работ, связанных с исследованием показателей качества и безопасности продуктов питания, продовольственного сырья, пищевых добавок, идентификацией фальсифицированной продукции и т.п.

Центр располагает штатом высококвалифицированных специалистов в области исследования пищевых продуктов, что позволяет решать аналитические задачи различного уровня сложности. Центр оснащен современным аналитическим оборудованием, в т. ч.: газовым и жидкостным хроматомасспектрометрами, атомно-абсорбционным спектрометром и радиологическим оборудованием.

В **Центре** разработан пакет методик по определению различных компонентов и загрязнителей пищевых продуктов. Методики прошли аттестацию в Госстандарте Украины и согласование с МОЗ Украины. **Центр** также располагает комплектом методик испытаний продукции и исследования окружающей среды (свыше 2,5 тыс. методик) Официальной Ассоциации Аналитической Химии (АОАС), общепризнанных во всем мире.

Если у Вас возникла необходимость в проведение испытаний пищевой продукции или проведении других работ, связанных с исследованием Вашей продукции, разработкой методик испытаний, подготовкой квалифицированных специалистов, мы будем рады Вам помочь.

аш ад ес: 03190, Киев, , пер. Бабушкина, 3 (р-н М "Нивки")
ел. \факс: 442-04-14, 449-03-54, *факс:* 449-0311,

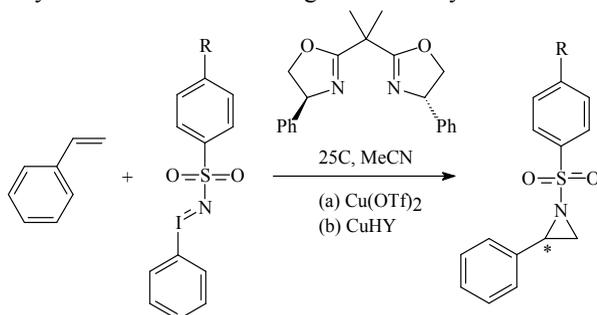
4.1 К Л 3

Enantioselective catalysis using modified zeolites

Mr. Gullock G. J., Prof. Hutchings G.J. and Dr McMorn P.

Dept of Chemistry, Cardiff University Cardiff UK

In our research we have shown that by careful adjustment of the reactant molar ratios we can obtain 95% enantioselectivity at high yield for the heterogeneously catalysed aziridination reaction. The aziridination of styrene using Cu exchanged zeolite Y has been optimised and we have shown that the enantioselectivity is very sensitive to the ratio of the substrate and the nitrene donor. However, the key result is that the heterogeneous catalyst can give both higher yields and higher enantioselectivity than the standard homogeneous catalysis.



Влияние электрогидравлического воздействия на активность катализаторов селективного каталитического восстановления NO_x углеводородами

Кротова И.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

С ростом населения и с развитием промышленности нагрузка на биосферу за счет газообразных выбросов приобретает угрожающий характер. Из используемых способов очистки газовых выбросов наиболее широко применяемыми являются каталитические методы, где альтернативой существующей аммиачной технологии очистки газов от NO_x является селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO_x углеводородами. этому разработка новых каталитических систем является весьма

актуальной проблемой. СКВ оксидов азота тяжелыми углеводородами (в частности деканом) практически не изучено и в связи с этим представляет значительный интерес, как моделирующее процесс очистки выхлопов дизельных двигателей от оксидов азота. Нами использован метод электрогидроудара (ЭГУ) для модификации катализаторов с целью применения их в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами. Эффект ЭГУ связан с преобразованием энергии высоковольтного импульсного электрического разряда в жидкости, главным образом, в механическую энергию ударных волн, сопровождающийся рядом вторичных процессов, приводящих к изменению структуры и свойств обрабатываемых объектов. Изучена активность катализатора НТК, обработанного ЭГУ, в реакции СКВ NO_x деканом. В результате исследований установлено, что обработка исходной каталитической системы электрогидроударом приводит к увеличению активности катализатора в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота деканом. оказано, что основные параметры обработки (величина приложенного к электродам напряжения, длительность разряда и частота следования импульсов) оказывают значительное влияние на свойства катализаторов. Таким образом, в условиях электрогидравлического воздействия на катализатор НТК мощные инфра- и ультразвуковые колебания приводят к диспергированию и изменению фазового состава исходного материала, что способствует формированию каталитической системы, проявляющей более высокую активность в восстановлении оксидов азота.

Immobilization of chiral homogeneous catalysts and their use for oxidation and hydrogenation reactions

Hoelderich Wolfgang F

*Department of Chemical Technology and Heterogeneous Catalysis, University of
Technology RWTH Aachen, Worringer Weg 1, 52074 Aachen, Germany*

With regard to the expensive nature of the majority of chiral homogeneous catalysts their heterogenisation seems worthwhile, because one of the most striking advantages of heterogeneous catalysts is their easy separation from the reaction mixture. The growing interest in zeolite encapsulated metal complexes may be attributed in part to recent developments in the area of oxidation and hydrogenation catalysis. The physical entrapment of metal complexes in micro- and mesoporous space rather than covalent or ionic attachment to a solid support provides many advantages in catalysis that cannot be realized by homogeneous or conventional heterogeneous systems. In the appropriate molecular sieve host, the

metal complex should be free to move about within the confines of the cavities but prevented from leaching by restrictive pore openings. It can be anticipated that metal complexes not bound to the zeolite surface will retain solution like activity, however, the crystalline microporous host is also expected to bestow size and shape selectivity on the catalyst. A lot of chiral homogeneous catalysts contain very bulky organic substituents, e.g. *tert.*-butyl groups or substituted phenyl groups, which make the common Faujasite supercage (11,8 Å cavity) too small a host for these complexes. Zeolites X and Y have been highly dealuminated by a succession of different dealumination methods, i.e. dealumination by treatment with SiCl₄ and dealumination by steaming, generating mesopores which are surrounded by microporous space. After ion-exchange of the material with Mn(II)acetate-solution the Jacobsen ligand (R, R')-(*N, N'*)-Bis(3,5-di-*tert.*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamine has been synthesized in these mesopores via the “ship-in-a-bottle” synthesis method. This new, Faujasite-encapsulated chiral *N, N'*-Bis(3,5-di-*tert.*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediaminomanganese(III) complex catalyses the diastereoselective epoxidation of for example (–)- α -pinene. Thereby 96 % selectivity and 91 % de could be achieved at 100 % conversion. A second method is the immobilization in mesoporous materials such as MCM-41. For example, we have been able to heterogenize Rhodium Phosphan-Complexes. These materials have been used for the hydrogenation of dimethyl itaconate. In the case of methyl-Duphos as ligand 99 % selectivity and 92 % ee have been obtained at 100 % conversion. In the paper the immobilization methods and the characterization of the heterogenized catalysts as well as some catalytic performance data are presented.

Selective oxidation of methane to formaldehyde over V₂O₅/SiO₂ catalysts prepared by different methods

Bostan A.I.^a, Kolomiets S.R.^a, Pyatnitsky Yu.I.^a, Raevskaya L.N.^a,
Kiw̄ Minsker L.^b, Renken A.^b

^a*L.V.Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

^b*Lab. of Chemical Reaction Engineering, Swiss Federal Institute of Technology CH-1015 Lausanne, Switzerland*

Introduction. The direct conversion of methane to formaldehyde *via* partial oxidation of methane has gained increasing attention in recent years as an alternative to the costly, energy-intensive steam reforming. Vanadia supported on SiO₂ are known to be among the most efficient catalysts for this process. Two-dimensional vanadia layer, consisting of isolated or low-oligomeric VO_x species is proposed as catalytically active phase in methane selective oxidation to

formaldehyde. Formation of VO_x monolayer on the surface of silica strongly depends on the method of catalyst preparation. Herein we report the comparative results of activity/selectivity for $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ systems prepared by two methods: impregnation and chemical vapor deposition (CVD) aiming on improved catalytic performance towards formaldehyde formation.

Results and discussion. Fig.1 shows the dependencies of methane conversion on contact time (Fig.1a) and formaldehyde selectivity on methane conversion (Fig.1b) at 550°C obtained for the catalysts prepared by different methods.

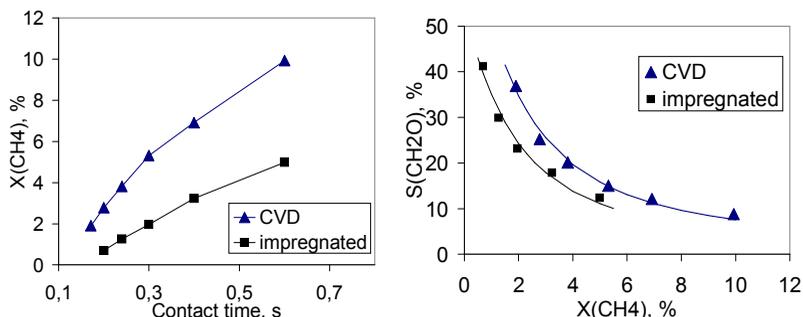


Fig.1. Methane conversion vs contact time (a) and selectivity to formaldehyde vs methane conversion (b) at 550°C for the CVD and 'impregnated' $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. As seen, the CVD catalyst is more active and slightly more selective in comparison with 'impregnated' sample. This suggests that the CVD method of vanadia deposition leads to a higher surface concentration of two-dimensional VO_x species responsible for catalytic activity and selectivity to formaldehyde. On the other hand, the catalyst obtained by impregnation method may contain bulk vanadium oxide known to be responsible for complete oxidation of hydrocarbons. It can decrease the catalyst activity and selectivity with respect to formaldehyde. Thus, the chemical vapor deposition method of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ catalyst preparation is preferring method to obtain two-dimensional supported vanadium oxide active/selective in oxidation of methane in formaldehyde.

Acknowledgment. The financial support for this work provided partially by Swiss National Science Foundation is gratefully acknowledged.

Кремнеземы, модифицированные сульфокислотными группами и нанокompозиты SiO₂/Nafion, как катализаторы синтеза этил-третбутилового эфира

Кочкин Ю. Н.¹⁾, Эванс Дж.²⁾, Алексеев С.А.³⁾, Зайцев В.Н.³⁾

¹⁾ *Институт физической химии им. Л.В. Исаржевского, Киев*

²⁾ *Southampton University, Southampton, UK*

³⁾ *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев*

Катализаторы на основе кремнеземов, модифицированных сульфокислотными группами (SiO₂-SO₃H) и нанокompозитов SiO₂/Nafion имеют более высокую химическую и термическую стабильность и лучшие кинетические характеристики по сравнению с применяющимися в промышленности полимерными сульфокатионитами. Энд-кеппинг силанольных групп триметилсилильными дает возможность изменять макроадсорбционные свойства этих материалов, и тем самым влиять на их селективность в каталитических реакциях. Нами были исследованы адсорбционные свойства по отношению к азоту и воде для SiO₂-SO₃H на основе силикагелей КСК и Мерк, SiO₂/Nafion и соответствующих материалов после энд-кеппинга. Методами термодесорбции пиридина и ³¹P спектроскопии адсорбированного триэтилфосфиноксида изучены их кислотные свойства. Каталитические свойства изучались в реакции синтеза этил-третбутилового эфира (ЭТБЭ) в жидкой фазе в реакторе проточного типа в области температур 30 – 180⁰С. Как реагенты применялись изобутилен и этанол с разным (0 – 25%) содержанием воды. Найдено, что процессы адсорбции воды для силикагелей КСК и всех остальных исследованных материалов существенно различаются. Для КСК адсорбция воды подчиняется стандартной модели (образование адсорбированного монослоя воды с последующим объемным заполнением пор по механизму капиллярной конденсации). На остальных материалах вода образует отдельные кластеры вокруг силанольных групп, которые при повышении р/р_s сливаются в 3-х мерную сетку, но объемного заполнения пор не происходит.

Сила кислотных центров в SiO₂/Nafion значительно выше, чем в SiO₂-SO₃H, что связано с химической природой кислотных групп. Триметилсилилирование приводит к повышению силы кислотных центров, более значительному для SiO₂-SO₃H. Это связано с блокирование водородных связей между сульфо- и силанольными группами. На основе модели Ленгмюра-Хиншельвуда рассмотрена кинетика реакции синтеза ЭТБЭ и побочной реакции образования трет-бутанола. оказано, что при низких температурах селективность катализаторов по отношению к ЭТБЭ

связана с кинетическими, а при высоких – с адсорбционными факторами. В соответствии с этим найдено повышение селективности при высокой температуре для триметилсилилированного $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ по сравнению с немодифицированным. Большие значения вычисленных констант скорости для $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ и $\text{SiO}_2/\text{Nafion}$ по сравнению с константами для промышленного катализатора Amberlyst-15 свидетельствуют о лучшей доступности для реагирующих молекул кислотных центров этих материалов по сравнению с центрами Amberlyst-15. Высокая кислотность $\text{SiO}_2/\text{Nafion}$ приводит к образованию побочного продукта, диизобутилена, при высоких температурах проведения реакции. Начальная температура этого процесса понижается при увеличении концентрации полимера в композите и повышается при увеличении содержания воды в спирте.

Механохимическая активация промышленных оксидных катализаторов

Бурдейная Т.Н., Власова Ю.А., Кротова И.Н.,
Закорчевная Ю. ., Букурова Ю.Н., Третьяков В.Ф.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Изучено влияние механохимической активации на активность механических смесей промышленных катализаторов СТК, НТК-10-1, Ni-Cr-оксидного, используемых в виде бинарных композиций в реакциях селективного восстановления оксидов азота пропаном в присутствии кислорода и глубокого окисления углеводородов (на примере толуола). оказано, что активность каталитических композиций, полученных при совместном помолу компонентов в планетарном активаторе, в реакции селективного восстановления оксидов азота пропаном существенным образом зависела от условий проведения механохимической обработки (нагрузки мелющих тел и времени помола). Синтезирован механохимический образец MK_1A , (нагрузка 1 : 5, время помола 10 мин.), который позволяет достигать практически 100%-ной конверсии NO при 350-450°C, что почти на 100°C ниже температуры достижения максимальной конверсии на механической смеси MK_1 аналогичного состава. Установлено, что на поверхности каталитической композиции MK_1A адсорбируется в 3 раза больше NO по сравнению с вкладами индивидуальных компонентов - катализаторами НТК-10-1 и Ni-Cr-оксидным, что свидетельствует о неаддитивном увеличении адсорбционной способности бинарной композиции - эффекте синергизма, который существенным образом усиливается при механохимической обработке. Методом термопрограммированной десорбции показано, что в условиях реакции СКВ на каталитической системе MK_1A NO локализован

на поверхности катализатора НТК-10-1, а активация пропана протекает на активных центрах Ni-Cr оксидного катализатора, при этом кислород практически не адсорбируется до 500°C и не препятствует эффективному протеканию процессу СКВ NO пропаном. Таким образом, полученные данные показывают возможность применения технологии механохимического синтеза катализаторов различного состава со свойствами, превосходящими аналогичные промышленные катализаторы, получаемые традиционными способами. С учетом высокой экологической чистоты технологии получения катализаторов механохимическим методом и быстрого развертывания производства можно положительно оценить перспективность метода.

Новые катализаторы селективного восстановления NO_x углеводородами

Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Кротова И.Н., Букурова Ю.Н., Садыков В.А.*
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
**Институт катализа им. К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

применение каталитического восстановления оксидов азота в окислительных условиях имеет актуальное значение для охраны окружающей среды. Одной из основных задач в этом направлении является поиск эффективного катализатора селективного восстановления NO_x углеводородами в избытке кислорода. перспективными являются катализаторы на основе столбчатых глин, которые получают путем обмена катионов, находящихся в межслоевом пространстве глин, на неорганические полиоксо(гидроксо) катионы. Металл-оксидные кластеры, называемые столбцами, встраивающиеся в процессе синтеза между слоями глины, препятствуют их сближению, в результате образуется двумерная пористая структура с расстояниями между алюмосиликатными слоями до 20 Å. При этом вследствие деалю-минирования алюмосиликатных слоев столбчатых глин наряду с микро-порами формируются макро- и мезопоры, что обеспечивает увеличение удельной поверхности до 400 м²/г. Кроме того, благодаря низкой кислотности, они менее подвержены спеканию, чем обычные глины и цеолиты, что весьма важно, при использовании в качестве восстановителей углеводородов с длинной цепью. Следовательно, они более эффективны, чем традиционные цеолитные катализаторы в реакциях СКВ. Нами проведено изучение активности катализаторов на основе Zr-алюмосиликатов (столбчатых глин), содержащих Cu, Cu и Pt, Pd, в процес-се селективного восстановления NO_x пропиленом и деканом в избытке кислорода (до 10 %). Исследованные образцы показали высокую актив-ность

при объемных скоростях от 10000 до 70000 ч⁻¹. Установлено, что изученные катализаторы не теряют активности при одновременном присутствии в газовом потоке оксида серы и паров воды. Разработана каталитическая система, обеспечивающая конверсию оксидов азота 90% при t=340-350⁰C при восстановлении деканом, моделирующим условия СКВ NO_x для дизельных двигателей. проведенные исследования дают основание утверждать, что пилорированные глины являются чрезвычайно перспективным типом катализаторов нового поколения для процессов СКВ оксидов азота углеводородами, обеспечивающие эффективную очистку промышленных газовых выбросов и выхлопных газов и решающие, таким образом, актуальную экологическую проблему.

Каталіз аморфними легованими сплавами заліза оксидно-відновних процесів оксидів азоту

Герцик О.М., Беднарська Л.М., Котур Б.Я., Ковбуз М.О.

Львівський національний університет імені Івана Франка м. Львів, Україна

З метою оцінки каталітичної здатності аморфних металевих сплавів (АМС) на основі заліза розглянуто міжфазні оксидно-відновні процеси газів NO та NO₂ з участю металевих поверхонь складу Fe_{80,0}Si_{6,0}B_{14,0} (АМС-1) та Fe_{66,5}Ni_{17,0}Cr_{8,0}Mo_{0,1}W_{1,9}V_{0,4}Si_{2,9}B_{3,2} (АМС-2). Дослідження каталітичних процесів, що відбуваються на поверхні стрічки АМС з участю адсорбованих газоподібних молекул окисника, а також зміни активності та структурного стану поверхні проводили із застосуванням методів рентгеноструктурного і рентгеноспектрального мікроаналізу, циклічно вольтамперометрії та потенціометрії. Встановлено, що поверхня АМС-1, який містить крім базового металу, заліза, лише аморфізуючі добавки Si та B проявляє низьку корозійну стійкість в атмосфері оксидів азоту і покривається продуктами окиснювальної реакції у вигляді коричневих розеток. поверхня АМС-2, який леговано Ni, Cr, Mo, W та V не втрачає металевий блиск і покривається безбарвною маслянистою речовиною. Нами показано, що АМС-1 каталізує доокиснення NO до NO₂ приблизно при -0.5В, що викликає деяке побуріння середовища в приелектродному просторі. Під впливом циклічно зміни потенціалу в інтервалі -(1.2±0.2)В на обох сплавах процеси окиснення відновлення прискорюються. Особливо це помітно у випадку відновлення NO на поверхні АМС-2 електроду. Отже, складнолегований АМС-2 схильний каталізувати процеси відновлення NO до гідрозину, що з парами води утворює гідрозин-гідрат, утворення якого і спостерігається на поверхні сплаву при довготривалому витримуванні його як в атмосфері NO, так і NO₂. Сумісне використання обох сплавів в середовищі NO приводить до

диспропорціонування, що також супроводжується побурінням газової фази: $4\text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{N}_2$. За умов високого потенціалу в подвійному електричному шарі можливі паралельні маршрути процесів з утворенням поверхневих оксидів або нітридів. Конкуренція між оксидно-відновними процесами оксидів азоту в присутності обох зразків АМС, очевидно, залежить від адсорбції останніх на металевій поверхні. Отже, легування аморфних металевих сплавів може приводити не тільки до зміни швидкості оксидно-відновних процесів, каталізованих на поверхнею, але й до зміни природи кінцевих продуктів реакції.

A Catalytic Ru-based Membrane Reactor for the CH₄ reforming with CO₂

Angelo Basile¹, Luca Paturzo¹, Giovanni Vitulli²

Research Institute on Membranes and Modelling of Chemical Reactors, IRMERC-CNR, c/o University of Calabria, I-87030 Rende (CS) Italy
Centro di Studio per le Macromolecole Stereordinate ed Otticamente Attive, CNR-CSMSOA, c/o Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, University of Pisa, I-50126 Pisa, Italy

The main process performed for syngas production today is the steam reforming of methane. However, high temperatures and pressures required for achieving high methane conversion, high temperature and pressure resisting materials, are disadvantages for carrying out this reaction. Another approach for syngas production could be the dry reforming of methane, which is a little bit more endothermic with respect to the steam reforming of methane, but it produces a gaseous mixture with a lower H₂/CO molar ratio:



Furthermore, an industrial application of this reaction could allow to reduce the amount of greenhouse gases present in the atmosphere. This reaction has become more interesting in the recent years: different kinds of catalyst were used, such as Ni, Ru, Rh, Pd, and Pt based ones. However, the endothermic character of the overall reaction system makes it so that an energy input is needed. A membrane reactor is an engineering device that offers the possibility to overcome the thermodynamic limitations giving the possibility to achieve either higher methane conversion than a traditional process at a fixed temperature, or the same methane conversion but at lower temperature. In fact, it combines the separation properties of membranes with the typical characteristics of catalytic reactions. In particular, by selectively removing hydrogen from the reaction mixture, the conversion of

CH₄ was increased for steam reforming of CH₄ and for dry reforming of CH₄. In the present work, an experimental plant has been set to perform the reaction of dry reforming of methane to produce syngas.

Влияние природы носителя и модифицирующих добавок на каталитические свойства марганцевых катализаторов глубокого окисления метана

Канцеров М. Р., Космамбетова Г. Р., Орлик С.Н.

Институт физической химии им. Л. В. Исаржевского НАН Украины

Алюмомарганцевые оксидные системы являются активными катализаторами реакций глубокого окисления, в том числе каталитического сжигания природного газа. Это обусловлено тем, что при нанесении на Al₂O₃ оксиды марганца сохраняют высокие значения дисперсности (7-8 нм) и степени окисления 4⁺-3⁺ до температур 850-900°С: при этом их активность и термическая стабильность зависит от способа приготовления и природы модифицирующих добавок редкоземельных и щелочноземельных элементов (РЗЭ и ЩЗЭ). В данной работе в качестве носителей марганцевых катализаторов использованы низкотемпературные модификации оксида алюминия, полученные терморазложением гидроксидов (бемита и гидраргиллита), оксид алюминия, синтезированный золь-гель методом из неорганических солей и его смесь с кальцийсодержащим катиондеканированным цеолитом структуры пентасила (60% мас.Са-Н-ЦВН + 40% мас. Al₂O₃). Нами усовершенствован метод синтеза алюмомарганцевых катализаторов, модифицированных оксидами Ва, Sr, La. Сущность метода приготовления катализаторов заключается в проведении процесса пропитки носителя раствором смеси активных металлов в неравновесных условиях, что достигается увеличением концентрации и температуры пропиточных растворов и сокращением времени пропитки. Это позволяет обеспечить более равномерное распределение активных компонентов по грануле носителя и избежать высаживания слаборастворимых органических солей металлов. Содержание оксида марганца на носителе (в пересчете на металл) составляло 5% мас., модифицирующих добавок - до 5% мас. Активность катализаторов характеризовали конверсией метана, которую определяли проточным методом в реакции глубокого окисления смеси 1% объемн. метана в воздухе при объемной скорости 6000 ч⁻¹. Для марганцевых катализаторов на носителе γ-Al₂O₃ (бемит) показано, что по эффективности в исследуемой реакции катализаторы приготовленные обычной пропиткой (I) и усовершенствованным способом (II) располагаются в ряд:

$Mn-P3Э-Щ3Э(II) > Mn-P3Э(II) > Mn-Щ3Э(II) > Mn(II) > Mn-P3Э-Щ3Э(I)$
 Усовершенствование способа нанесения активного компонента позволяет достичь большего эффекта, чем введение модифицирующих добавок РЗЭ и ЩЗЭ: температура начала реакции (10% степени превращения метана) и достижения 80%-ной степени превращения CH_4 снижается на 50^0 для образца катализатора, приготовленного способом (II). В таблице представлены данные по конверсии метана на Mn-La-Ba-Sr-катализаторах, приготовленных усовершенствованным способом на различных типах алюмооксидных носителей до и после высокотемпературного прогрева при 900^0C в течение 5 часов.

Таблица. Активность нанесенных Mn-La-Ba-Sr-катализаторов
 /1% объемн. CH_4 + воздух; $V=6000 \text{ ч}^{-1}$ /

Носитель (способ приготовления)	Конверсия CH_4 , % при температурах, T^0C					
	400	450	500	550	600	650
$\gamma-Al_2O_3$ (бемит)	8	42	81	100	100	100
900 0C , 5ч	3,1	13,5	49	86,5	100	100
$\chi-Al_2O_3$ (гидраргиллит)	20	44,5	72	100	100	100
900 0C , 5ч	0	32,5	57	80	100	100
$\gamma-Al_2O_3$ (золь-гель)	9	31	58	91,5	100	100
900 0C , 5ч	0	12	27,2	68	88	100
Ca-H-ЦВН + $\gamma-Al_2O_3$	2,4	28	46	84	100	100
(золь-гель)						
900 0C , 5ч	0	9	25	68	85	100

Как видно из таблицы, катализаторы на носителях, полученных терморазложением бемита и гидраргиллита обладают более высокой активностью и термостабильностью после высокотемпературного прогрева конверсия метана на них снизилась на 5-10%, тогда как у образцов на носителях, синтезированных с использованием золь-гель метода, - на 15-20%. Согласно данным РФА в носителях, полученных терморазложением сохраняются структурные дефекты, которые, по-видимому, препятствуют фазовым превращениям Al_2O_3 и повышают термическую стабильность катализаторов. Методом термо-программированного восстановления показано, что модифицирующие добавки РЗЭ и ЩЗЭ приводят к снижению энергии связи Me-O и таким образом повышают активность алюмомарганцевых катализаторов в реакциях глубокого окисления.

Каталітичні властивості мідьвмісних цеолітів стосовно селективно окиснювально деструкції газофазного піридину

Капран А.Ю., Стружко В.Л.

Інститут фізично хімії ім. Л.В. Ісаржевського НАН України, Київ, Україна

Знешкодження промислових газових викидів від високотоксичних азотвмісних органічних сполук є однією з актуальних задач охорони повітряного басейну. Раціональному вирішенню цієї задачі сприятиме пошук ефективних каталізаторів газоочистки, що не містять дорогі металів, і, водночас, забезпечують окиснювальну деструкцію N-субстратів до екологічно прийнятних продуктів, в тому числі N_2 . Серед таких каталізаторів привертають увагу композити на основі мідьвмісних цеолітів, що здатні селективно каталізувати окиснювальний розклад N-органіки, зокрема аліфатичних амінів, до CO_2 , H_2O , N_2 . В даній роботі каталітичні властивості мідьвмісних цеолітів типу природного (рекаціонованого) морденіту (CuM), пентасилу ($CuCBH$) і фожазиту ($CuNaY$, $CuHY$) протестовано стосовно процесу селективно окиснювально деструкції представника ряду N-гетероциклів піридину ($ГДК_{в\text{ повітрі}} = 0,005$ мг/л) - вихідно сировини виробництва численних лікарських препаратів, барвників тощо. Ефективність означених катіон-обмінних цеолітів протестовано також за умов енергозберігаючого адсорбційно-каталітичного режиму газоочистки.

Використані в роботі зразки CuM ($SiO_2/Al_2O_3=12,4$), $CuCBH$ ($SiO_2/Al_2O_3=37$) і $CuNaY$ ($SiO_2/Al_2O_3=4,8$) отримували шляхом йонного обміну в рідкій фазі з водними розчинами $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. (Вміст міді в цеоліті CuM - 0,4 мг-екв/г. Ступінь йонного обміну для зразків $CuCBH$ - 96%, для $CuNaY$ - 19 і 94 %.) ри синтезі катіон-декаціонованих цеолітів $CuHY$ ($SiO_2/Al_2O_3=4,8$) йонний обмін (в діапазоні 10-50 %) здійснювали з безводним ацетатом міді в твердій фазі. Дослідження каталітичних і адсорбційних властивостей цеолітів, а також окиснювальних перетворень хемосорбованого Py за умов термопрограмовано поверхнево реакції ($T = P$, 4град./хв.) проводили в мікрореакторі проточного типу в атмосфері $He-O_2$ (20 об. % O_2 , $C^0_{Py}=0,3$ об.%, $W=7000$ год.⁻¹). Згідно до отриманих результатів, селективне перетворення гетероциклу в CO_2 , H_2O , N_2 за умов повно конверсії субстрату спостерігалось для всіх протестованих зразків. проте, на цеолітах типу пентасилу і морденіту процес відбувався при температурах, що перевищували 400°C - за умов часткового перетворення зв'язаного азоту субстрату в NO_2 . Для цеолітів $CuNaY$ при температурах 335-400°C водночас із CO_2 , H_2O , N_2 відбувалось помітне утворення CO , яке (при подальшому нагріві) припинялось паралельно з появою NO_2 серед продуктів. Найефективнішими виявились катіон-декаціоновані цеоліти $CuHY$. Для цих

зразків визначено температурні інтервали (ΔT) практично 100% конверсії зв'язаного азоту субстрату в N_2 при повному перетворенні вуглецево-водневого фрагменту молекули Pu в CO_2 і H_2O (для всіх протестованих цеолітів спостерігалось також утворення слідових кількостей N_2O). Зважаючи на параметри ΔT в залежності від ступеню йонного обміну (370-402°C – 10%; 334-400°C – 20%, 317-374 – 30%, 311-350°C – 50%), оптимальним є зразок $CuHY(20)$. На основі тестування адсорбційно-емності цеолітів (при кімнатних температурах) відносно Pu і реакційно-здатності продуктів хемосорбції в процесі термопрограмованого окиснення показано, що вищезазначений зразок $CuHY(20)$ виявляє оптимальні характеристики також і за умов енергозберігаючого адсорбційно-каталітичного режиму газоочистки. Частка адсорбату, що перетворюється в CO в ході регенерації цього зразка, не перевищує 3 %, і серед продуктів окиснювальної конверсії домінують екологічно прийнятні сполуки (CO_2 , H_2O , N_2). Паралельно з процесом окиснювальної деструкції в ході T P має місце також і часткова десорбція піридину з поверхні. Для розв'язання цієї проблеми з метою знешкодження зворотньо адсорбованого субстрату доцільним є використання в процесі регенерації додаткового реактору при оптимальних температурах каталізу. Зразок CuM не виявив істотно хемосорбційно-емності стосовно гетероциклу – певно, внаслідок важкодоступності внутрішньокристалічних каналів для відносно великих за розміром молекул Pu . Натомість, незважаючи на прийнятні адсорбційні властивості цеолітів $CuZVN$ і $CuNaY$ стосовно піридину, водночас із утворенням екологічно прийнятних продуктів в ході регенерації цих зразків спостерігалась істотна конверсія хемосорбованого субстрату в CO (до 10 %). Для $CuZVN$, окрім того, частка зворотньо адсорбованого Pu складала близько 50 %. Таким чином, мідьзамісні цеоліти типу природного (рекатіонованого) морденіту, пентасилу, фожазиту селективно каталізують окиснювальну деструкцію газофазного піридину до CO_2 , H_2O , N_2 . Оптимальними (найбільш селективними й активними) стосовно утворення вказаних продуктів, в тому числі за умов енергозберігаючого адсорбційно-каталітичного режиму газоочистки, є катіон-декатіоновані зразки $CuHY$, отримані методом йонного обміну в твердій фазі.

Влияние природы носителя мо-содержащих катализаторов на образование продуктов реакции $\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{O}_2$

Космамбетова Г.Р., Гриценко В.И., Стружко В.Л., Швец А.В.

Институт физической химии им.Л.В. исаржевского НАН Украины

Активация метана и превращение его в ценные химические продукты – одна из важных проблем современного катализа. В зависимости от условий реакции (температура, состав газовой среды), а также природы и структуры используемого катализатора из метана можно синтезировать C_1 -кислородсодержащие продукты, C_2 -углеводороды, ароматические соединения. Одним из возможных путей получения из метана новых соединений является вовлечение в реакцию дополнительных молекул например CO . Впервые такой подход был использован в работах для синтеза уксусной кислоты в жидкой фазе и метилацетат в газовой фазе. В настоящей работе в реакционной смеси состава $\text{CH}_4:\text{CO}:\text{O}_2 = 10:4:1$ были исследованы 5% Мо-содержащие катализаторы нанесенные на различные типы носителей, различающихся содержанием SiO_2 , величиной удельной поверхности, пористой структурой, кислотно-основными свойствами. Силикагель (КСС-3) имел $S_{\text{уд.}}=500 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0,93 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=7,1 \text{ нм}$; кремнеземистые молекулярные сита МСМ-41 - $S_{\text{уд.}}=600 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0,3-0,4 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=3,1 \text{ нм}$. Оба носителя характеризовались слабовыраженными кислотными свойствами. В цеолите типа НЦВН соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляло 37,8, $V_{\text{пор}}=0,2 \text{ см}^3/\text{г}$, $d_{\text{пор}}=5-6 \text{ нм}$, суммарная концентрация кислотных центров $9 \cdot 10^{20} \text{ с}_i/\text{г}$. Катализаторы готовились методом пропитки носителя раствором молибдата аммония при $\text{pH}=5$ с последующим высушиванием и прогревом при температуре 500°C в течение 3 ч (I). Образец 5%Мо/МСМ-41 был приготовлен также методом внесения молибдата аммония в первичную реакционную смесь при синтезе носителя МСМ-41 (II). Было показано, что природа носителя и способ приготовления являются основными факторами, определяющим активность и селективность катализаторов. В одних и тех же условиях, наряду с основным продуктом - диоксидом углерода на образцах были получены : Мо/КСС-3 – формальдегид, Мо/НЦВН – бензол. На образце Мо/МСМ-41, приготовленном методом (I) образовывались только оксиды углерода, тогда как на образце, синтезированном способом (II) обнаруживались следовые количества уксусной кислоты.

Парциальное окисление C₃-C₄-углеводородов монооксидом азота на диоксиде циркония, модифицированном гетерополикислотами

Остапюк В.А., Алексеенко Л.М., Стружко В.Л., Орлик С.Н.

*Институт физической химии им. Л. В. Исаржевского НАН Украины
03039, Киев, Украина*

олучение оксигенатов путем селективного окисления углеводородов с применением нетрадиционных окислителей (H₂O₂, оксидов азота и др.) - перспективное направление исследований в области гетерогенного катализа. Ранее нами показано образование продуктов парциального окисления, в частности спиртов, при окислении низших насыщенных углеводородов монооксидом азота на оксидах переходных металлов и катионообменных цеолитах. В данной работе приведены результаты исследования реакции взаимодействия C₃-C₄-углеводородов и NO с применением в качестве катализаторов диоксида циркония, модифицированного различными гетерополикислотами (Г К)- фосформолибденовой, фосфорвольфрамовой и кремнийвольфрамовой. Диоксид циркония синтезировали осаждением из раствора оксихлорида циркония или гидролизом изопропоксида циркония.

осле прокаливания получали ZrO₂ тетрагональной модификации согласно данных РФА. Катализаторы готовили пропиткой полученного диоксида циркония раствором соответствующей гетерополикислоты с последующей сушкой и прокаливанием. Экспериментальное исследование проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении, реакционная смесь содержала 10% углеводородов (УВ) и 25% NO в гелии, скорость потока 100 мл/мин, навеска катализатора 1,8 г. Анализ исходных компонентов и продуктов реакции проводили хроматографически с применением детекторов по теплопроводности и ионизации в пламени. Кислотные свойства поверхности изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (Т ДА). Активность катализаторов характеризовали конверсией углеводородов и NO, а селективность определяли как отношение количества образовавшегося продукта (продуктов парциального окисления) к количеству превратившихся исходных углеводородов. Наиболее активными в реакции оказались катализаторы на основе ZrO₂, модифицированные фосформолибденовой Г К. Степень превращения NO на них достигает 89%, а углеводородов 31% при 773 К. Среди продуктов парциального окисления в заметных количествах обнаружены пропиловый и бутиловый спирты (в т. ч. изо-строения), ацетон и пропионовая кислота, а также этиловый спирт, который образуется, по-видимому, вследствие деструктивного окисления бутана. Самый активный катализатор 20% Р-Мо-Г К/ZrO₂ характеризуется максимальным выходом изопропанола и

наибольшей селективностью его образования – до 10,3%. Селективность по другим продуктам парциального окисления составляет 1,5% для н-пропанола, 3,9% по ацетону, бутиловые спирты и пропионовая кислота образуются в значительно меньших количествах. На этом образце изучено парциальное окисление пропана монооксидом азота до C₃-спиртов: при 773К в продуктах реакции обнаруживается изопропанол (выход $3,3 \cdot 10^{-6}$ моль/мин, селективность 5,2%), н-пропанол (выход $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/мин, селективность 9,9%) и небольшое количество пропионовой кислоты (селективность 0,2%). Сопоставление активности и селективности катализаторов с кислотными свойствами их поверхности дает возможность заключить, что на слабых кислотных центрах протекает активация алканов и образование спиртов, а на сильных - их доокисление. проведено также сравнительное исследование эффективности различных окислителей (NO, N₂O, O₂) в реакции парциального окисления пропана на фосформolibденовом катализаторе. Результаты приведены в таблице, из которых следует, что по уменьшению эффективности (превращение УВ и выход продуктов парциального окисления) окислители располагаются в ряд: N₂O > NO > O₂.

Таблица. Эффективность окислителей в реакции парциального окисления пропана на катализаторе P-Mo-Г K/ZrO₂ при 773 К

Окислитель	Конверсия УВ, %	Селективность, %	Селективность по i-пропанолу, %
NO	14	15,6	5,2
N ₂ O	23	29,0	8,7
O ₂	13	0,6	следы

Таким образом экспериментально подтвержден в реакции парциального окисления пропана на диоксиде циркония, модифицированном фосформolibденовой Г К, сделанный нами ранее на основании термодинамических расчетов вывод об эффективности исследованных окислителей в реакциях мягкого окисления углеводородов .

Антиозонанты на основе гексаметилентетрамина, нанесенного на оксидные носители

Ракитская Т.Л., одмазко А.С., Бандурко А.Ю.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

Некоторые азотсодержащие соединения, самостоятельно или в составе металлокомплексов используют в качестве антиозонантов. Вместе с тем, имеющий преимущества перед другими аминами и широко применяемый в различных областях гексаметилентетрамин – (CH₂)₆N₄ (ГМТА) не изучен в реакции с озоном, хотя известно его применение для очистки воздуха от

HF, SiF₄, SO₂ и NO. редложены высокоэффективные в реакции низкотемпературного разложения озона материалы на основе ГМТА и оксидных носителей – SiO₂, Al₂O₃. ринимая во внимание термические и гидролитические свойства ГМТА, детально изучено влияние условий приготовления образцов (температура и продолжительность сушки) на их активность в реакции с озоном. ри сушке образцов (T= 90–120 °C) в течение 3 часов примерно 7% ГМТА на SiO₂ и 0,01% на Al₂O₃ разлагается на аммиак и формальдегид, основная масса которых адсорбируется и прочно удерживается носителями. ри этом альдегид в отличие от NH₄⁺, самостоятельно и совместно с ГМТА окисляется озоном. Данные по кинетике разложения озона полученными образцами хорошо воспроизводимы, что дало возможность детально изучить влияние C_{ГМТА} (2·10⁻⁵ - 3·10⁻⁴ моль/г), C_{ОН⁻} = C_{НРО₄²⁻} (0 - 1·10⁻³ моль/г), C_{O₃} и влажности озono-воздушной смеси на кинетические и стехиометрические параметры реакции. Расчет констант скорости реакции в начале опыта (до 20 мин.)- k₁ и при 50% превращении озона - k_{1/2} показал, что первый порядок реакции по озону соблюдается только вначале (k₁ – const). Константа k_{1/2} зависит от C_{O₃}, что указывает на протекание реакции по радикально-цепному механизму с участием ОН⁻-радикала, обнаруженного добавлением изопропилового спирта. Развитию радикально-цепного процесса способствует введение в состав ОН⁻ и НРО₄²⁻-ионов, в присутствии которых значительно увеличивается количество озона, вступившего в реакцию. Этот эффект обнаруживается в широкой области C_{O₃} от 1,5 до 400 мг/м³. Более того, образцы проявляют высокую эффективность при C_{O₃}=1,5 мг/м³, обеспечивая очистку воздуха до концентрации озона ниже ДК (<0,1 мг/м³), что позволяет рекомендовать такие составы для использования в малогабаритных устройствах защиты окружающей среды и человека (установки санитарной очистки воздуха, средства индивидуальной защиты органов дыхания).

Синтез складних аморфних і кристалічних цирконієвмісних систем та х каталітичні властивості в СКВ-процесі

Стружко В.Л., Орлик С.М., Миронюк Т.В., Іль н В.Г.

*Інститут фізично хімії ім. Л. В. ісаржевського НАН Укра ни,
Ки в, Укра на*

Діоксид цирконію і цеоліти структури пентасилу широко використовуються як каталізатори та ефективні носі багатьох гетерогенних реакцій, зокрема, селективного відновлення оксидів азоту вуглеводнями (СКВ-процес) [1,2].

Тому синтез нових каталітичних систем для СКВ NO_x C_nH_m пов'язаний з визначенням x оптимального складу і методів приготування з метою одержання найбільшо активності і селективності в даній реакції . Відомо, що склад, текстура і кристалічна структура діоксиду цирконію чутлива до умов одержання, що знаходить своє відображення в зміні x кислотних і каталітичних властивостей . Дана робота присвячена синтезу ZrO_2 різними методами, цирконійвмісного пентасилу та бінарних носі в на основі ZrO_2 - Н-ЦВН-цеоліту та вивченню x кислотних і каталітичних властивостей в СКВ-процесі. Діоксид цирконію получали золь-гель методом і методом осадження. Вихідний цирконійкремнегель готували змішуванням водних розчинів NaOH і $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в присутності комплексоутворювача (лимонно кислоти) з твердою сіллю тетрабутиламоніййодиду з аеросилом. Синтез цирконійвмісних пентасилів здійснювали кристалізацією цирконійкремнегелей в гідротермальних умовах в автоклавах. ісля закінчення кристалізації утворений осад помивали до рН -8, сушили на повітрі при 393 К з наступним прожарюванням при 823 К, 6 год. РФА ($\text{CuK}\alpha$ -випромінення) синтезованого зразку показав, що його структура ідентична структурі пентасилу другого структурного типу (аналог цеоліту ZSM-11), фази домішок не виявлені, хімічний склад відповідає формулі, в молях: $0.57\text{Na}_2\text{O} \cdot 1.00\text{SiO}_2 \cdot 0.01\text{ZrO}_2 \cdot 0.043\text{R}_2\text{O} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Н ZrO_2 в готовому пентасилі підтверджено рентгенофлуоресцентною спектроскопією (рентгенофлуоресцентний спектрометр "ElvaX"). Бінарні системи ZrO_2 - Н-ЦВН-цеоліт синтезували наступним чином: до водно суспензії відмитого від солей гідрогелю цирконію додавали суспензію воднево форми цеоліту з інтенсивним перемішуванням суміші протягом 45 хв. отім осад віджимали, сушили при 373 К і прожарювали при 773 К, 3 год. Варіюючи співвідношення аморфно і кристалічно фази, одержували носі різного хімічного складу. Н

(кобальт, хром) здійснювали методом просочування та іонного обміну в твердій фазі. ри термообробці ксерогелей гідроксиду цирконія, згідно даних РФА, при температурі 773 К утворюється тетрагональна модифікація діоксиду цирконію, синтезованого золь-гель методом, і моноклінна модифікація ZrO_2 , синтезованого методом осадження. Екзотермічний ефект перетворення аморфного $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в Т- ZrO_2 або М- ZrO_2 спостерігається при 733 К. Дані по каталітичній активності в реакції СКВ NO_x вуглеводнями зразків різного хімічного складу та способу приготування наведено в табл.

Активність синтезованих зразків в реакції селективного відновлення NO вуглеводнями /0.05% $\text{NO} + 0.09\%$ C_nH_m + 5% O_2 + Ar ; $V = 6000$ год.⁻¹/

Катализатор (метод приготування)	Конверсія NO , %/ Т,К
1. 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{M-ZrO}_2$ (осадження)	13/573
2. 10% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{T-ZrO}_2$ (золь-гель)	54/573

3. 10% CoO/H ⁺ -Zr-вмісний пентасил	59/575
4. 10% CoO/(65% H-ЦВН-35% ZrO ₂)	81/583

Видно, що активність оксидних каталізаторів на основі діоксиду цирконію залежить від способу приготування ZrO₂, найбільш активним каталізатором в досліджуваній реакції виявився зразок 10% Cr₂O₃/T-ZrO₂, одержаний золь-гель методом. Методами Т ДА і ІЧ-спектроскопі встановлено, що різні каталітичні властивості зразків на основі діоксиду цирконію можна пояснити різними кислотними властивостями: найбільш активний каталізатор характеризується наявністю сильних кислотних центрів Бренстеда. Серед бінарних систем максимальну активність виявив каталізатор складу 10% CoO/(65% H-ЦВН - 35% ZrO₂), при цьому каталітичні властивості таких зразків є неадитивною функцією складу носія. Синтезовані цирконійвмісні пентасили, доповані оксидом кобальту виявляють значну окислювальну активність по відношенню до монооксиду азоту (NO+O₂ ⇒ NO₂), тоді як СКВ-активність цих зразків пов'язується з певною величиною кислотності поверхні і наявністю високотемпературних кислотних центрів, необхідних для активації метану - відновника монооксиду азоту.

Использование керамических блочных матриц сотовой структуры из кордиерита для создания сажевых фильтров двигателя внутреннего сгорания

Соловьев С.А., Авликов В.Н., Гармаш Е. ., Шамрай А.А., Лескач И.В.,
Ткаченко В.Д., Савельева О.А.

*Институт физической химии им.Л.В. Исаржевского НАН Украины,
Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины,
Киев, Украина*

Одной из важнейших проблем в области каталитической нейтрализации отработавших газов автотранспортных средств является очистка их от твердых сажевых частиц, которые не сгорают на катализаторах – металлах платиновой группы. Традиционные сажевые фильтры на основе волокнистых или пористых материалов имеют ряд недостатков, в первую очередь связанных со сложностью их регенерации, которая осуществляется при высоких температурах. Поэтому в последнее время много внимания уделяется вопросам создания каталитического покрытия для сажевых фильтров, которое позволит как увеличить эффективность их работы, так и снизить температуру регенерации. Анализ литературы показывает, что основные исследования в этой области проводятся в следующих двух направлениях. Первое ориентировано на использование в качестве

каталитического покрытия соединений с низкой эвтектической температурой плавления – сульфатов цезия и оксидов ванадия, которые при рабочих температурах отработавших газов находятся в жидком состоянии. Вторым направлением являются работы, в которых изучается возможность снижения температуры каталитического сжигания сажи за счет использования в качестве окислителей NO_x , SO_2 . Мы считаем, что перспективными в качестве каталитического покрытия будут композиции, которые характеризуются высокой активностью в процессах глубокого окисления и способны обеспечивать хемосорбционное связывание токсичных компонентов отработавших газов (углеводородов, сажи) при температурах, недостаточных для их каталитического превращения. При повышенных температурах хемосорбированные токсические примеси будут выгорать с образованием продуктов их полного окисления. В качестве носителя создания для сажевого фильтра мы использовали керамические блочные матрицы из кордиерита, синтезированного на основе украинского сырья. Конструкция блока представляет собой сотовую структуру с каналами квадратной формы размером 2x2 мм, с попеременно закрытыми ячейками, что обеспечивало фильтрацию отработавших газов через стенки каналов блока. Толщина стенок каналов составляет 0,5 мм, их пористость – не менее 50%, преобладающий размер пор - 15-30 мкм. Физико-химические характеристики керамических блочных матриц обеспечивают длительную устойчивость к разрушению от термического удара в режиме термоциклирования. Развитие поверхности носителей достигали путем нанесения вторичного носителя в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по специальной технологии, что обеспечивало увеличение удельной поверхности до $12 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве каталитических покрытий использовали сложные композиции на основе оксидов марганца, меди, кобальта и хрома, которые проявили наиболее высокую активность в реакциях окисления монооксида углерода и глубокого окисления гексана. Для исследования процессов выгорания дизельной сажи были приготовлены следующие образцы кордиеритовых блочных носителей со следующими покрытиями:

№1 - $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ №2 - $\text{CuCo}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ №3 - CuCo_2O_4

№4 - без активного компонента и вторичного носителя.

Зауглераживание образцов проводили в потоке выхлопных газов дизельного двигателя. Выжигание сажистых частиц изучали методом термопрограммированной поверхностной реакции в установке с весами Мак Бена и хроматографическим анализом газообразных продуктов сгорания. Установлено, что при выгорании сажи с образцов № 1-3 единственным углеродсодержащим газообразным продуктом реакции является CO_2 . При регенерации образца № 4 имело место образование CO , концентрации которого в определенном интервале температур были

сопоставимы с содержанием CO_2 . Выполненные исследования показали, что наибольшую активность в процессе выгорания сажистых соединений, которые присутствуют в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания, проявляют каталитическое покрытие из хромита меди. За счет нанесения вторичного носителя $\nu\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигается повышение сажеемкости сажевых фильтров. Таким образом показано, что использование в сажевых фильтрах каталитического покрытия на основе сложных оксидных систем позволяет снизить температуру их регенерации до 500°C . Это открывает возможность осуществления процесса регенерации сажевых фильтров уже при рабочих температурах отработавших газов двигателя.

Селективный синтез нано-размерного анатаза и его отокаталитическая активность

Ермохина Н.И., Литвин В.И., Коржак А.В., Яцкив В.И., Кучмий С.Я., Ильин В.Г., Манорик А.

*Институт физической химии им.Л.В. Исаржевского НАН Украины
03039 Киев, проспект Науки 31*

В течение последних нескольких лет традиционные мезоструктурные синтетические маршруты (из области кремнеземных материалов) использовались нами [1,2] и другими авторами для получения мезопористых металлооксидов, в т. ч. и TiO_2 . Среди них мезопористый TiO_2 наиболее привлекателен, благодаря его исключительной роли в фотокаталитических процессах. Из трех кристаллических фаз наибольшую каталитическую активность проявляет анатаз. Однако, только Зи Гао и сотр. сообщили о первом примере получения кристаллического мезопористого TiO_2 . Другие же авторы получили аморфные или полукристаллические по природе материалы. Мезопористый TiO_2 получен нами с помощью золь-гель синтеза, где в качестве исходного вещества использован тетрабутоксид титана, а в качестве структуро-направляющего агента - краун-эфир или комплексы натрия и лантана с краун-эфирами (добензо-18-краун-6 или добензо-24-краун-8). Здесь в процессе гидротермальной обработки происходит образование анатаза. олученные образцы материалов (темплат удаляли экстракцией горячим этанолом) имеют удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) - $149\text{-}302 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, объем пор (V_S) - $0,3\text{-}0,6 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, диаметр пор (D) - $4\text{-}14 \text{ нм}$ (БЭТ, адсорбция метанола). оказано влияние условий синтеза на параметры текстуры полученных материалов и на основе анализа экспериментальных результатов очерчены пути получения материалов с заданными параметрами текстуры. редложенный нами способ получения мезопористого TiO_2 ,

основанный на эффекте темплатирования краун-эфирами (или их комплексами с металлами) позволяет получать нано-размерный анатаз с различными параметрами текстуры. проведено исследование фотокаталитической активности полученных образцов TiO_2 в реакции фотокаталитического получения молекулярного водорода из водно-спиртовых смесей в присутствии катализатора темновой стадии реакции Pd/SiO_2 . оказано, что при облучении светом с $320 \text{ нм} < \lambda < 400 \text{ нм}$ они имеют достаточно высокую фотокаталитическую активность, которая существенно зависит от условий синтеза мезопористого TiO_2 и условий проведения фотокаталитических реакций. Квантовые выходы образования молекулярного водорода достигают от 0,1 до 0,4. Установлено, что квантовые выходы приведенных фотокаталитических реакций несколько уменьшаются при повышении интенсивности источника света, что может быть связано с увеличением рекомбинации генерированных квантами света зарядов.

Каталитические свойства модифицированного фосфата циркония в реакции парциального окисления метана

Долгих Л.Ю.*, Столярчук И.Л.*, Старая Л.А.*, Брей В.В.***, Мележик А.В.**

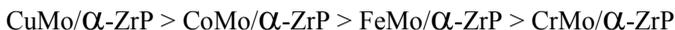
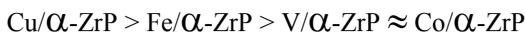
**Институт физической химии им.Л.В. Исаржевского НАН Украины, Киев, Украина*

***Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина*

Разработка процессов прямого (одностадийного) превращения метана в ценные продукты (формальдегид, метанол, этилен, бензол и др.) является одним из наиболее актуальных направлений современного катализа. Эффективная реализация таких процессов требует применения каталитических систем, сочетающих высокую селективность, выход и продуктивность по целевым продуктам со стабильной работой катализатора. Одним из методов создания высокоселективных катализаторов является включение активных компонентов в матрицу с заданными структурными свойствами. В качестве таких структурообразующих матриц могут быть использованы слоистые фосфаты 4-валентных металлов, в частности, фосфат циркония $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-ZrP}$).

Целью настоящей работы являлось изучение каталитических свойств слоистого фосфата циркония, модифицированного ионами переходных металлов, в реакции парциального окисления метана в формальдегид. Исходным материалом для получения катализаторов служил золь монослоев фосфата циркония, стабилизированный моноэтаноламином. олученный золь подвергали ионному обмену с растворами соответствующих солей

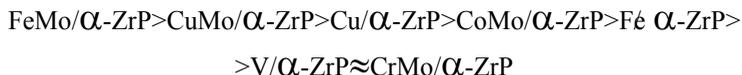
переходных металлов. В результате были получены гели, в которых протоны гидрофосфатных групп замещены на катионы переходных металлов M^{n+} : V^{5+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ; $Fe^{3+}-Mo^{6+}$, $Cr^{3+}-Mo^{6+}$, $Co^{2+}-Mo^{6+}$, $Cu^{2+}-Mo^{6+}$. Изучение каталитических свойств образцов проводили в проточной установке с хроматографическим контролем состава реакционной смеси при атмосферном давлении в интервале температур 723-973К с использованием смесей метан/воздух=1,5/1,0 при объемной скорости подачи реакционной смеси 6000 ч⁻¹. Определение формальдегида проводили методом йодометрического титрования. В результате проведенных исследований установлено, что по каталитической активности при T=873К изученные катализаторы могут быть расположены в следующие ряды (в порядке убывающей степени превращения CH₄):



Ряды селективности образования формальдегида (S_{CH_2O} , %) в зависимости от природы модифицирующего катиона могут представлены следующим образом (T=873K): $V/\alpha-ZrP > Fe/\alpha-ZrP \approx Cu/\alpha-ZrP$



В присутствии $Co/\alpha-ZrP$ наблюдается образование только продуктов глубокого окисления метана. Следует отметить, что в изученных условиях селективность по целевому продукту (CH₂O) в присутствии молибденсодержащих фосфатов $M^{n+}Mo/\alpha-ZrP$ (M=Fe, Cr, Cu) выше, чем для образцов $M^{n+}/\alpha-ZrP$. Анализ температурных зависимостей селективности по формальдегиду показывает, что для образцов $Cu/\alpha-ZrP$, $CuMo/\alpha-ZrP$, $CoMo/\alpha-ZrP$ характерно снижение S_{CH_2O} с ростом температуры. В случае $V/\alpha-ZrP$, $FeMo/\alpha-ZrP$, $CrMo/\alpha-ZrP$ селективность по формальдегиду проходит через максимум в области T=873, 823 и 843К, соответственно. По величине производительности по формальдегиду (г/(кг_{кат}·ч)) изученные катализаторы могут быть расположены в следующий ряд (T=873K):



В области максимальных показателей селективности по формальдегиду (S_{CH_2O} =34-60%) лучшие результаты по производительности демонстрируют

образцы FeMo/Al-ZrP и CuMo/Al-ZrP (26,6-43,8 г/кг_{кат}·ч). В изученных условиях максимальные значения производительности по целевому продукту, равные 52,4 г/кг_{кат}·ч (в отдельных опытах 56,1) достигнуты в присутствии FeMo/Al-ZrP (T=923K, S_{CH₂O}=11,2%).

Каталитические системы на основе углеродных материалов для гидролиза CS₂ и окисления H₂S

Егиазаров Ю.Г., Радкевич В.З., Отапова Л.Л., Волковинская Т.В.,
Яцимирский В.К.

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Киевский Национальный университет, Украина, ifoch@ifoch.bas-net.by*

Исследовано влияние природы носителя, состава и условий приготовления на активность углеродсодержащих каталитических систем в реакциях гидролиза сероуглерода и окисления сероводорода. В качестве носителей использовали натуральный (косточковый) и синтетический активированные угли марки КАУ и SKN (S_{уд} = 800 и 1200 м²/г соответственно), а также волокнистый угольный материал «Карбопон актив», полученный карбонизацией вискозы с последующей обработкой водяным паром (S_{уд} = 1200 м²/г). о данным ДТА, КАУ термостабилен на воздухе до 400°C, SKN - до 180°C, карбопон – до 150°C. Для реакции гидролиза CS₂ синтезированы катализаторы путем модификации углеродных материалов диоксидом титана и оксидом кальция. Влажные образцы, содержащие расчетные количества CaCl₂ и TiCl₄, обрабатывали газообразным NH₃ или раствором NH₄OH для осаждения метатитановой кислоты, затем их прокаливали в токе азота (350-450°C). ри этом протекала реакция парового гидролиза CaCl₂ с участием воды, выделяющейся при переходе Ti(OH)₄ в TiO₂, с образованием гидроксида, а затем оксида кальция. рокаленные образцы промывали дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего CaCl₂. Активность катализаторов в реакции гидролиза CS₂ определяли импульсным микрокаталитическим методом . Константы скорости гидролиза сероуглерода рассчитывали по уравнению Хэбгуда и Бассета для реакций, протекающих в импульсном режиме. В качестве активного компонента окисления сероводорода до элементной серы использовали комплексное соединение – этилендиаминтетраацетат железа (Fe-ЭДТА). Катализаторы готовили пропиткой углеродных материалов подщелоченным раствором комплексона, полученного смешением растворов FeCl₃ и трилона Б. Количество содержащегося в образце комплекса определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Активность катализаторов в

окислении H_2S молекулярным кислородом определяли в проточном реакторе при 20°C . Полученные результаты показывают, что исходные КАУ и SKN проявляют некоторую активность в гидролизе CS_2 : константа гидролиза ($K_{\text{гидр}}$) составляет $1.2 \cdot 10^{-3}$ и $0.4 \cdot 10^{-3}$ моль/г·с·М а соответственно. Введение 0,5 мас.% CaO в КАУ и SKN приводит к повышению их активности: $K_{\text{гидр}}$ составляет $1,9 \cdot 10^{-3}$ и $0.9 \cdot 10^{-3}$ моль/г·с·М а. Лучшие результаты получены при совместном введении титана и кальция в КАУ, обработке образца в процессе приготовления газообразным NH_3 с последующим ступенчатым прокаливанием в токе азота при 350°C и 450°C и промывке дистиллированной водой после прокаливания ($K_{\text{гидр}} = 5,3 \cdot 10^{-3}$ моль/г·с·М а). Анализ промывных вод показал, что паровому гидролизу подвергается примерно 80% от введенного в носитель CaCl_2 . Ионы титана в промывных водах отсутствуют. В окислении H_2S наиболее активными оказались каталитические системы на основе карбопона: лучшие образцы, содержащие 0,25-0,29 ммоль комплекса/г катализатора, работали в условиях опыта со 100%-ной конверсией сероводорода в течение 3-3,3 ч. Работа выполнена по фонду INTAS. Грант № 00-291.

The superacid catalysts on the basis of WO_3/ZrO_2

Brei V.V., Melezhik O.V., Levchuk M.M., Prudius S.V., Patrylak K.I.

* *Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv*

** *Institute of Bioorganic and Petroleum Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv*

The WO_x/ZrO_2 and WO_3/ZrO_2 systems are studied as promising superacid catalysts. The improving methods for obtaining of the superacid WO_3/ZrO_2 materials were developed. So, the mesoporous WO_3/ZrO_2 samples with surface area 250-150 m^2/g (after calcination at $600\text{-}700^\circ\text{C}$) were prepared with using of polyvinyl alcohol as template. The structure and acidic properties of the materials were studied by XRD, UV-Vis reflectance spectrophotometry, thermogravimetry, and desorption mass-spectrometry techniques. The prepared $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2(\text{Pt})$ catalysts show a high activity in reactions of isomerization of *n*-hexane. At 230 – 250 $^\circ\text{C}$ the yield of isomers is in the 65 – 70 % interval, selectivity for *i*- C_6 amounts to 70-94 %, and degree of hexane conversion is about 80 %. It has been found that superacid WO_3/ZrO_2 catalysts show a high activity and stability in reactions of vapour-phase nitration of benzene with 70% HNO_3 . At 170 $^\circ\text{C}$ and atmospheric pressure the yield of nitrobenzene is in the 65 – 80 % interval, selectivity for mononitrobenzene amounts to 99.8%, and the space time yield of nitrobenzene makes up 0.64 $\text{g}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$.

Блочный катализатор детоксикации газовых выбросов

Кузьмина Р.И., Иванова Ю.В., Севостьянов В. ., Мухина Л. .

Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

В качестве подложки катализатора комплексной очистки газовых выбросов процессов горения использована нержавеющая крупнопористая сталь ФНС-5. Использование ФНС-5 позволяет расширить выбор вариантов конструкционного решения системы очистки отработавших газов автотранспорта благодаря низкому перепаду давления и механической прочности. Выбор алюминия в качестве наносимого материала определяется, во-первых, легкостью образования сплава в системе Al/Fe Ni исходный материал и, во-вторых, способностью окисляться кислородом воздуха. Диффузионное нанесение алюминия на подложку при температуре 800-900°C формирует на поверхности металла прочный сплавной слой алюминия, а восстановительный отжиг в токе водорода при температуре 350°C способствует закреплению активного никеля на поверхности металла-основы (алитирование). олученный катализатор обладает удельной поверхностью ($S_{уд}$) - 2,2 м²/г, теплопроводностью - 2,4 Вт/м·К, пористостью – 32-37 %. Степень превращения оксидов азота и углерода (II) увеличивается с ростом температуры и достигает 90 % при T=550°C. Катализаторы Cu, Ni/ФНС-5 проявляют активность в процессе комплексной очистки газов от CO и NO_x. Установлено, что обработка контактов в окислительной среде при T=600°C приводит к резкому увеличению их активности. Степень превращения CO и NO_x возрастает на 50 и 30 % соответственно. Исследование микроструктуры катализатора методом электронной микроскопии показало, что после алитирования носитель приобретает сильно изрытый бугристый рельеф. В микроструктуре торцевого среза в поверхностном слое видно ярко выраженное поровое пространство, причем в некоторых местах поры выходят на поверхность, в других - виден поверхностный слой с бугристыми вкраплениями. Рентгенофазовый анализ состояния поверхности образцов показал, что, полученный достаточно высокий положительный эффект окислительного отжига связан с образованием на поверхности катализатора соединений шпинельной структуры (NiAlO_x, CuAlO_x, FeAlO_x) активных в окислительно-восстановительном превращении CO+NO_x. Таким образом, чистометаллические никель- и медьсодержащие катализаторы, отличающиеся высокой активностью в процессе комплексной очистки газовых выбросов от оксидов азота, углерода и метана, могут быть использованы в качестве конструкционного материала и насадки нейтрализаторов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания.

Иммобилизованные на аэросиле комплексы переходных металлов с основаниями Шиффа в реакции разложения озона

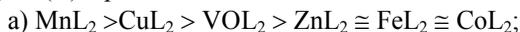
Ракитская Т.Л., одмазко А.С., Голуб А.А. *

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

**Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, Киев, Украина*

Каталитические свойства металлокомплексов в редокс-процессах определяются природой центрального атома и лигандов координационной сферы. Впервые исследуются закрепленные на аэросиле гомоядерные комплексы ML_2 (M - Cu(II), Fe(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), VO^{2+} ; L – основания Шиффа – салицилальмин, салицилальмин, 2-ОНнафтилимин); гетероядерные комплексы $(M_1M_2)L_2$ ($M_1=Zn(II)$, $M_2 - Cu(II)$, Co(II), VO^{2+} ; $M_1 - Cu(II)$, $M_2 - Co(II)$, Fe(II); L - 5-бромсалицилальмин) в реакции низкотемпературного разложения озона. Методами ИК-, ЭР-спектроскопии, ЭСДО, а также молекулярной механики (ММ+) и квантовой химии (АМ1) при разных соотношениях M : L идентифицированы и охарактеризованы исходные и после реакции с озоном комплексы.

Кинетика разложения озона синтезированными комплексами изучена при CO_3 от 1,5 до 200 мг/м³, T=298 K, относительной влажности озон-воздушной смеси 60-65%. Во всех случаях, кроме комплексов с Mn (II), выходные кинетические кривые характеризуются нарастанием концентрации озона и достижением начальной. После удаления адсорбированной воды активность образцов не восстанавливается, что свидетельствует о необратимых изменениях в составе комплексов, подтвержденных также спектральными данными. В случае комплексов Mn (II) на кинетических кривых появляются участки, отвечающие стационарному разложению озона, что, по нашему мнению, обусловлено образованием оксидной формы Mn (IV), каталитически активной в реакции; образцы после сушки даже увеличивают активность на начальной стадии процесса, хотя после трех циклов количество озона, вступившего в реакцию, уменьшается. На основании данных об эффективных константах скорости получены ряды активности (а) ML_2 (L – салицилальмин) (а) и (б) ML_2 (M - Cu(II), Co(II) с разными лигандами:



Для биядерных комплексов установлены соотношения $M_1 : M_2 : L$, при которых достигается максимальная активность. оказано, что во всех случаях координированные лиганды окисляются озоном, а ионы металлов выступают в качестве катализаторов.

Исследование возможности применения оксофторида хрома (III) в качестве катализатора в реакциях фторирования хлорзамещенных углеводородов

Глазунова Т.Ю., Болталин А.И.

Московский государственный Университет им. М.В.Ломоносова.

Фторорганические вещества находят широкое применение во многих отраслях науки, техники и медицины. Однако прямое введение фтора в органические молекулы сопряжено со значительными трудностями. Разработано много методов фторирования с помощью переносчиков фтора, в основном неорганических фторидов. К их числу принадлежат фтористый водород, фториды щелочных металлов, фторхлориды сурьмы, фториды железа, никеля, алюминия, кобальта и т.д. Эффективными катализаторами для реакций фторирования хлорзамещенных углеводородов являются фториды и оксиды хрома (III) и алюминия, обладающие свойствами кислот Льюиса, большое внимание уделяется изучению каталитической активности оксифторидных фаз.

В работе впервые изучена каталитическая активность продуктов разложения трифторацетатов в реакциях фторирования хлорзамещенных углеводородов фтороводородом на примере оксифторида хрома и системы оксифторид хрома – фторид цинка.

Синтез смешанных фаз проводили разложением смеси трифторацетатов металлов в рассчитанных соотношениях. Разложение проводили двумя способами - в открытом тигле в атмосфере сухого аргона и в тройном слое алюминиевой фольги при продувании азота через реактор (кросс-упаковка).

Газообразные исходные продукты смешивались в реакторе, при температуре 350°C, температура реакции в каждом эксперименте и во всех проведенных сериях экспериментов оставалась постоянной. Реактор представлял собой вертикальную печь, в которой на серебряной сетке находился катализатор.

Выход продуктов реакции определялся методом газовой хроматографии.

Найдено, что каталитическая активность исследуемой системы превосходит каталитическую активность используемого для этой цели в промышленности Cr_2O_3 , и обладает селективностью, чего при использовании систем на основе Cr_2O_3 добиться не удавалось.

Катализатор комплексной очистки газовых выбросов автотранспорта

Кузьмина Р.И., Иванова Ю.В., Мухина Л. ., Севостьянов В. .
Саратовский государственный университет, Саратов, Россия

В настоящее время в связи с повышением требований к охране окружающей среды весьма актуальна задача очистки газовых выбросов от токсичных примесей, из которых наиболее распространены оксид углерода (II), углеводороды и оксиды азота. Наиболее перспективной является каталитическая окислительно-восстановительная нейтрализация токсичных компонентов выхлопных газов автотранспорта. В данной работе проведены физико-химические исследования многокомпонентной алюмоникельмедной системы, не содержащей благородных металлов, и отличающейся высокой активностью в процессе очистки газов от оксида углерода (II) и оксидов азота. Методом термопрограммированной десорбции выявлен характер адсорбции реагентов (CO, NO, NO+CO) на поверхности изученного катализатора, обусловленный многофазным составом катализатора и многообразием структур, образующихся на его поверхности. Установлено, что образование слабо адсорбированных промежуточных структур взаимодействия реагентов с поверхностью катализатора способствует повышению активности катализатора окислительно-восстановительной детоксикации газовых выбросов от оксидов азота и углерода. Образование слабо адсорбированных форм токсичных компонентов очищаемого газа, десорбирующегося при $T < 100^\circ\text{C}$, приводит к повышению активности катализатора в области низких температур (100 - 200°C). Катализатор, полученный в условиях электрогидравлического удара, проявил высокую активность в процессе комплексной очистки газов. При объемной скорости исходного газа 2200-5000 ч⁻¹ степень окисления CO и восстановления NO_x достигает 100 % уже при 100°C. Спектроскопические исследования Cu,Ni/Al₂O₃-катализатора, полученного под воздействием электр гидравлического удара, показали, что синтез катализатора в экстремальных условиях приводит к увеличению объема пор в два раза, за счет возникновения микропор размером 80 А. Изучение влияния предварительной активации катализатора показало, что активация в токе водорода способствует формированию на поверхности катализатора центров, более активных в осуществлении реакции совместного обезвреживания оксидов углерода и азота. Окислительная активация в токе воздуха приводит к снижению степени очистки газов от NO. Следовательно, в процессе комплексной очистки отработавших газов автотранспорта от CO и NO_x активными являются контакты, имеющие на поверхности металлические частицы меди и никеля.

Фотокаталитическая деструкция органических соединений на особенно чистых образцах TiO_2

Халявка Т., Капинус Е., Шимановская В., Стрелко В.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г. Киев, Украина.

Разработан новый метод синтеза особенно чистых образцов диоксида титана путем термического гидролиза солянокислых растворов тетрахлорида титана в присутствии анатазных и рутильных зародышей. Синтез проводили при низких рН, что исключает попадание примесей d-металлов в матрицу частицы TiO_2 . Полученные образцы являли собой сферические частицы с диаметром 10-15 мкм и содержанием примесей не более $1 \cdot 10^{-5}$ % масс. Кроме особенно чистых образцов анатаза и рутила, были получены образцы с двухфазной структурой частиц, ядро которых состоит из анатаза, а оболочка сформирована из рутила. Количество анатаза и рутила в этих частицах варьирует от 10 до 80 %.

проведено систематическое исследование кристаллической структуры, фазового состава, удельной поверхности и сорбционных свойств особенно чистого диоксида титана на его фотокаталитическую активность.

Изучена кинетика фотокаталитического разложения поверхностно-активного вещества (тетрадецилпиридиний хлорид, ТД⁺Сl⁻), красителей (метиленового голубого, Mg^+Cl^- , тетрахлорфлуоресцеина, ТХФ) и нитрофенола (НФ) в присутствии особенно чистых образцов TiO_2 .

оказано, что фотокаталитическая активность синтезированных образцов в 4 раза превышает активность технических TiO_2 . Среди особенно чистых TiO_2 анатаз и рутил выявили близкую фотокаталитическую активность в реакции деструкции ТД⁺Сl⁻, анатаз был более активен в деструкции красителей и НФ. Среди образцов с двухфазным строением частиц наиболее активным оказался образец с содержанием анатаза 65 %.

Установлено, что константы скорости исследованных реакций не зависят от величины адсорбции субстрата на TiO_2 , что может свидетельствовать о том, что фотокаталитические реакции происходят на границе раздела фаз катализатор-раствор.

Для всех фотокаталитических систем не выявлено статистически достоверной корреляции констант скорости реакций с удельной поверхностью образцов TiO_2 .

Активность исследованных образцов не изменяется в течении 5-6 циклов использования. Таким образом, особенно чистые образцы могут быть перспективными для процессов очистки водных стоков.

- Разработка, адаптация, внедрение методик выполнения измерений с использованием газовой хроматографии
- оставка, пуско-наладка, гарантийное обслуживание газовых хроматографов "Хроматэк-Кристалл 2000М", "Хроматэк-Кристалл 5000"
- Ремонт и сервисное обслуживание всех моделей хроматографов российского производства
- розажа расходных материалов и аксессуаров для газовой и жидкостной хроматографии

Центр хроматографических
технологий

Украина, 61002, г. Харьков, ул. Артема, 10/12
Тел. +380 (572) 174143, 141459, факс 149436
E-mail: crown@nord.vostok.net

Crown

Применение функционализированных микросферических силикагелеи для ВЭТСХ и ВЭЖХ некоторых органических соединений

Рашидова С.Ш., Рузимурадов О.Н., Залялиева С.В., Анорбаева Г.,
Ахунджанов К.А., Кабулов Б.Д.

Институт химии и физики полимеров АН РУ, Ташкент,

Разработка функционализированных пористых сорбентов высокой эффективности является одной из важных проблем в хроматографии. Они обладают высокой стойкостью по отношению к химическим, температурным и механическим воздействиям. На протяжении ряда лет нами получены функционализированные полимерно-модифицированные (полиамидные и полиакрилонитрильные) селективные сорбенты на основе силикагеля для ВЭЖХ и ВЭТСХ. Исследовано механизма адсорбционного взаимодействия полимернокремнеземных сорбентов с различными органическими соединениями и показаны особенности разделения. Нами в условиях ВЭТСХ проведен анализ смеси ряда фенолов, углеводов, дипиридилов и красителей на полиамиднокремнеземном сорбенте. В результате хроматографирования установлено, что, для всех образцов является увеличение значений R_f с повышением содержания поликапроамида (КА) до 4-6% и последующее уменьшение значений R_f при 8-10% - ном содержании КА. при использовании полиакрилонитрилкремнеземного сорбента хроматографические свойства тонких слоев полимера, нанесенных на поверхность кремнезема, определяются свойствами поверхности кремнезема и свойствами макромолекул полимера. Способность к специфическим межмолекулярным взаимодействиям полиакрилонитрилу придает электронная плотность, сосредоточенная на атоме азота нитрильной группы. Исследование полученных образцов полиакрилонитрилкремнеземного сорбента методом ВЭЖХ было выполнено на микроколоночном жидкостном хроматографе "Милихром 1А" (Россия) с УФ детектором с изменяемой длиной волны и проведено тестирование его хроматографических свойств на примере ВЭЖХ изомеров нитроанилина.

олученные результаты указывают на то, что функционализированные полиамиднокремнеземные и полиакрилонитрил-кремнеземные сорбенты являются эффективными для разделения ряда органических соединений, позволяющие осуществлять хроматографический процесс, как в нормально-фазовом, так и обращенно-фазовом вариантах и могут быть использованы для определения остаточных количеств этих соединений.

Разделение энантимеров производных аминокислот на новом хиральном селекторе – аминированном β -циклодекстрине

Ананьева И.А., Шаповалова Е.Н., Шпигун О.А.

М. Уим. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Разделение оптически активных аминокислот, входящих в состав белков в организме человека и играющих важную роль в процессах питания, одна из важных задач во многих областях химии, биологии, медицины, фармакологии. В живых организмах большинство аминокислот находятся в L-форме. Наличие D-формы, которое может быть обнаружено в биологических жидкостях человека, говорит о той или иной патологии. Высокоэффективная жидкостная хроматография успешно применяется для разделения энантимеров производных аминокислот на колонках с циклодекстриновыми хиральными неподвижными фазами. Специфический механизм взаимодействия сорбатов с хиральной неподвижной фазой заслуживает особого внимания. Использование β -циклодекстрина в качестве неподвижной хиральной фазы позволяет разделять широкий круг изомеров различных классов соединений, но главным условием энантиоселективности является определенный размер молекулы сорбата, так как разделение происходит за счет образования комплекса включения между сорбатом и полостью β -циклодекстрина. Поэтому расширение возможностей циклодекстриновых фаз обусловлено их модификацией. Введение различных гидрофобных групп в селектор существенно усиливает стерические и гидрофобные взаимодействия между сорбатом и хиральной поверхностью и увеличивает вероятность энантиоразделения соединений. Введение полярных групп также приводит к дополнительным взаимодействиям и может влиять на процесс энантиораспознавания на хиральной поверхности. В обращенно-фазовом режиме жидкостной хроматографии гидрофобные взаимодействия играют определяющую роль в удерживании и хиральном распознавании на циклодекстриновых неподвижных фазах, поэтому необходимо учитывать гидрофобность сорбатов при изучении закономерностей удерживания и механизмов энантиораспознавания. Целью настоящей работы является изучение удерживания и энантиоразделения производных аминокислот с различными модифицирующими агентами на новом хиральном селекторе - аминированном β -циклодекстрине как функции гидрофобности изученных соединений в обращенно-фазовом режиме жидкостной хроматографии. В настоящее время гидрофобность веществ принято оценивать при помощи параметров Ханша, представляющих логарифм константы распределения

вещества в водно-органической системе (n-октанол – вода). Помимо экспериментального метода определения $\lg P$, основанного на экстракционных данных, существует большое число расчетных методов, в основу которых положена взаимосвязь $\lg P$ с различными свойствами распределяемого вещества, определяемая экспериментально (растворимость вещества в воде, $\lg P$ в другом органическом растворителе, время удерживания в ВЭЖХ) или структурных данных. Разработаны компьютерные программы для расчета $\lg P$. Одна из таких программ (© Advanced Chemistry Development Inc., 2001 г. (ACD/LogD version 4.5)) использована в настоящей работе. В качестве меры гидрофобности использовали значения коэффициентов распределения различных хиральных молекул между октанолом и водой ($\lg D$) в зависимости от pH. В действительности параметр $\lg P$ дает величину распределения нейтральной формы в системе октанол-вода. При оценке гидрофобности производных аминокислот эта величина может иметь только теоретический смысл, так как соединения не существуют в растворе в нейтральной форме ни при каком pH (например, существуют в виде цвиттер-ионного соединения). В этом случае $\lg P$ и максимальная величина $\lg D$ совпадать не будут, так как в $\lg D$ учитывается в какой форме при заданном pH находится соединение. Анализ полученных хроматографических данных показывает, что ряд удерживания практически полностью совпадает с рядом гидрофобности изученных соединений с увеличением числа циклов в структуре сорбата и при наличии групп, усиливающих π - π взаимодействия. Наличие электроноакцепторных групп в структуре модификатора аминокислоты увеличивает удерживание сорбата. В удерживании сорбатов на аминированном β -циклодекстрине, кроме вышеописанных гидрофобных взаимодействий, значительный вклад вносят электростатические взаимодействия. Следует отметить, что большинство производных аминокислот находятся в ионизированной форме и увеличение удерживания по-видимому связано с возможностью взаимодействия ионизированных сорбатов с протонированной аминогруппой β -циклодекстрина. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что механизм удерживания и энантиораспознавания производных аминокислот на аминированном β -циклодекстрине в обращенно-фазовом режиме высокоэффективной жидкостной хроматографии зависит от гидрофобности изученных соединений. Авторы выражают благодарность за предоставленный аминированный β -циклодекстрин проф. В. . Варламову, к.х.н. С.А. Лопатину (Центр «Биоинженерия» РАН) и к.х.н. Е.Н. Мышак за помощь в получении данных по гидрофобности изученных соединений.

Застосування модифікованих закарпатських цеолітів для концентрування слідових кількостей важких металів та хлорорганічних речовин

Василечко В.О. *, Гришук Г.В. *, Кузьма Ю.Б. *,
Лебединець Л.О. *, Василечко Л.О. **, Закордонський В. .

* Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна

** Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

ри аналітико-екологічному контролі вод дуже важливою є стадія пробопідготовки, яка включає концентрування мікрокомпонентів токсичних речовин і відділення їх від макрокомпонентів. В останні роки для цих цілей щораз більше використовуються різноманітні адсорбенти-модифіковані високодисперсні кремнеземи, активоване вугілля, карбосили, пінополіуретани. Завдяючи строго визначеним розмірам пор і внутрішнім порожнин, природні цеоліти є ефективними адсорбентами для багатьох органічних і неорганічних речовин, зокрема важких металів. Однак в аналітичному контролі об'єктів довкілля природні цеоліти практично не використовуються. В той же час характеристиками цих адсорбентів є стійкість до агресивних середовищ, механічна міцність, здатність адсорбувати слідові кількості речовин, висока адсорбційна ємність і селективність, можливість модифікації і регенерації, термічна стійкість, дешевизна, доступність. На відміну від типових іонообмінників, природним цеолітам поряд з іонообмінними властивостями притаманний і ситовий ефект, що відкриває широкі можливості для розробок селективних методів концентрування, розділення і відділення як неорганічних так і органічних речовин. В цій праці вивчена можливість застосування термічно- і хімічно модифікованих закарпатських цеолітів для концентрування і розділення Cd, Cr, Cu, Mn і CHCl_3 з водних розчинів. В статичних та динамічних умовах досліджено адсорбційні властивості термічно- і кислотномодифікованих морденіту і кліноптилоліту, а також кліноптилоліту, модифікованого 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (АН). З допомогою термогравіметричного і рентгеноструктурного аналізів виявлено відмінності в процесах регідратації немодифікованої і Н-форми цеолітів, встановлено ступінь аморфізації та структурні зміни різних форм цеолітів під час нагрівання їх при різних температурах. Встановлено, що катіони важких металів найефективніше адсорбуються термічномодифікованими цеолітами, одержаними при нагріванні їх природних форм в інтервалі температур 75-150 °С, який за даними термогравіметричного аналізу

відповідає видаленню фізично зв'язано води. В той же час, попереднє прожарення зразків Н-форм цеолітів приводить лише до зменшення х адсорбційно ємності. Ці відмінності можливо, пов'язані із різницею в процесах регідратації та аморфізації немодифіковано і Н-форми цеоліту.

оказано, що адсорбційно-активними центрами цеоліту стосовно іонів важких металів є переважно ОН-групи. В залежності від умов модифіковані цеоліти можуть ефективно адсорбувати різні розчинні форми катіонів важких металів, зокрема аква- і гідроксокомплекси. Кислотність розчинів в інтервалі рН 2,0-11,5 не впливає на адсорбцію хлороформу на термічно модифікованому клиноптилоліті. Встановлено, що ефективними десорбентами важких металів є розчини мінеральних кислот, солей лужних та лужноземельних металів. Хлороформ практично повністю десорбується з клиноптилоліту при обробці його гексаном або диетиловим ефіром.

оказано, що змінюючи умови модифікації цеолітів, можна суттєво впливати на х адсорбційну ємність та селективність. Запропоновані селективні методики концентрування слідових кількостей Cd, Cr, Cu, Mn і CHCl_3 з водних розчинів. Оптимальні умови концентрування цих речовин подані в таблиці.

блиця. Оптимальні умови концентрування Cd, Cu, Cr, Mn і CHCl_3 на модифікованих закарпатських цеолітах

Адсорбент	Cd		Cu		Cr		Mn		CHCl_3	
	a, мг/г рН t, °C	Десорбент, %десорбції	a, мг/г рН t, °C	Десорбент, %десорбції	a, мг/г рН t, °C	Десорбент, %десорбції	a, мг/г рН t, °C	Десорбент, %десорбції	a, мг/г рН t, °C	Десорбент, %десорбції
Морденіт	3,3 5,3 150	1M NaCl, 93,8%	1,02 6,5 150	HNO_3 (1:2), 99,8%	2,4 6,0 75	0,5M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 95%	0,75 4,4 120	HCl (1:3), 100%		
Клиноптиліт	1,25 5,6 140	14 об. HCl (1:2) + 1об. HNO_3 (конц.), 93%; 2M NaCl, 85%	0,73 7,1 140	HNO_3 (1:2), 100%	2,1 6,0 75	0,5M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 85%	0,58 5,3- 6,3 150	HCl (1:4), 100%	7,4 2,0- 11,5 10	н-Гексан, диетиловий ефір, 97-99%
АН-клинон тилоліт			1,36 5,3 -	HNO_3 (1:2), 99,8%						
Н-клинон тилоліт	7,41 5,6 -	1M KNO_3 , 92%					1,4 4,4 -	HCl (1:4), 100%		

a-адсорбційна ємність t-температура термічно обробки цеолітів

Висока адсорбційна ємність модифікованих закарпатських цеолітів, здатність адсорбувати як низькі, так і високі концентрації, наявність ефективних десорбентів дають підставу пропонувати ці адсорбенти для

очищення вод від іонів Cd(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), хлороформу, а також для концентрування цих речовин на стадії підготовки проб води до аналізу.

Natural and synthetic zeolites as sorbents for concentration Pd(II) at platinum metals presence

Vrublevs'ka T.Ya., Korkuna O.Ya.

*Ivan Franko National University of L'viv,
Analytical Chemistry Department, Lviv, Ukraine.*

Application of natural and synthetic zeolites acquire significance on the modern stage of sorptive methods development since natural and synthetic sorbents supplement one by another, then their compatible using facilitate separation Pd(II) from attendant elements of platinum group in the waste products of the industrial manufactures. Main preferences of natural zeolites are unswelling and high velocity of installation of sorptive equilibrium, persistence to aggressive mediums, thermopersistence, possibility of regeneration further their application for environmental protection, in technics and industry. Deficiencies of the natural zeolites are their heterogeneous composition and low sorptive capacity, which can be eliminate using modification of zeolite. Preferences of synthetic zeolites are their homogeneous composition and purity, however essential deficiency is low persistence to aggressive mediums, that have been confirmation by experiment. Synthetic zeolites with fixed organic ligand-complexants on their surface can using as test-methods. The structure of natural clinoptilolite and synthetic zeolite NaY with aim to study sorptive mechanism. Influence of pH of palladium(II) solution on its sorption by modified H-clinoptilolite and NaY-zeolite have been investigation. Influence of sorbent characteristic have been determined, among their number size of its grains and heat treatment also. The investigation have been carried out under static and dynamic conditions. In dynamic conditions influence of velocity of solutions flowing through sorbent, in static conditions time of installation of sorptive equilibrium have been studied. Influence of temperature on Pd(II) sorption by the given sorbents have been determined. Adsorption of some oximes and 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol from their saturate solutions in polar and unpolar solvents under static conditions by NaY-zeolite, with next using these sorbets with immobile organic substances as test-sample. Comparing of X-ray data of natural, modified and zeolite with adsorbed Pd(II) have been carried out for installation of sorptive mechanism and also IR-spectra have been investigated. During sorption metal content in solution have been controlled by pulse voltammetry using a linearly varying potential. Pd(II) sorption under dynamic conditions have been carried out using an peristaltic pump. As a result of carrying out of X-ray investigation have been determined that palladium

is absent in zeolite framework, but it sorbs through availability of sieve effect. Investigation of dependence of palladium sorption from pH of solution have been shown, that synthetic zeolite is suitable for Pd(II) sorption in neutral and in slightly acidic mediums, because in alkaline and acidic mediums framework sorbent destroys. In contrast to synthetic natural zeolite don't experience any change even during carrying out sorption at pH=11.5. Investigation have been shown that natural clinoptilolite more suitable for sorption ammonia complexes of palladium(II) (R=96.8%) and synthetic for sorption it's aqua complexes (R=81.5%). Using sorbent with small diameter of grain also favours to increase degree of palladium ions separation. Maximum sorptive capacity of H-clinoptilolite of pH=11.5 is 11420 μ g/g. During contact sorbent modified by specific reagent on palladium –oximes with palladium solution intensive yellow complexes form on the sorbent surface. During contact sorbent modified by 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol with palladium solution light green complexes form on the sorbent surface. This gave possibility elaborate test for determination of palladium in industrial wastes. Carried out investigation let us to recommend using H-clinoptilolite and NaY-zeolite for separation palladium microamount in presence platinum metals, regulated pH of these solutions.

Сорбция микроколичеств золота на силикагелях, активированных –NH₂, –SH И –S-S- группами

*Трофимчук А.К., *Андрианова Е.Б., **Лосев В.И.

**Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,*

***Красноярский научно-инженерный центр «Кристалл», Россия*

Вопросам сорбционного концентрирования золота(III) на силикагелях с ковалентно связанными с поверхностью органическими лигандами уделяется значительное внимание, что обусловлено возможностью замены на него экстракционного концентрирования. Значительные успехи в сорбционном концентрировании золота(III) достигнуты при использовании силикагелей с привитыми производными тиомочевины, а также меркаптопропильными группами. Количественная сорбция из растворов золота(III) на этих сорбентах происходит как в pH области, так и 1-3 М растворах минеральных кислот. Нами была исследована сравнительная сорбция золота(III) из водных растворов на поверхности химически модифицированных силикагелей с привитыми аминопропильными (А С), диаминодиэтилпропильными (ен-С), меркаптопропильными (М С) и дипропилдисульфидными (Д ДСС) группами, синтезированных на основе силикагеля фирмы "Merck" (размер частиц 0.06-0.16 мм), в зависимости от концентрации в растворе соляной кислоты и ионной силы раствора (NaCl).

оказано негативное влияние введения хлорида натрия на полноту извлечения золота(III) из растворов на всех видах сорбентов. На основании данных о рН сорбции Au(III) на рассматриваемых сорбентах, их сорбционная активность уменьшается в ряду $M \ C > D \ DCC > en-C > A \ C$. Особенностью сорбции на золота(III) на $M \ C$ является то, что процессы концентрирования Au(III) с меркаптогруппами сорбента сопровождаются одновременным прохождением окислительно-восстановительных процессов, а именно, восстановлением Au(III) до Au(I), и образованием на поверхности соединений с S-S-связями. Если концентрация сорбированного золота намного меньше концентрации привитых меркаптогрупп, то Au(I) координируется с оставшимися SH-группами. При этом наблюдается низкотемпературная люминисценция, обусловленная внутренними d-d переходами. В процессе исследования сорбции золота(III) на $A \ C$ не подтвердился факт “синусоидальной” зависимости степени извлечения Au(III) в области рН 1-2. оказана возможность использования сорбционного концентрирования золота вместо экстракционного с использованием дибутилдисульфида, применяемого в рутинном анализе золота.

Застосування іммобілізованих на силікагелі високомолекулярних четвертинних амонієвих солей для визначення іонів металів

Запорожець О.А., Верба В.В., Сухан В.В.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, Ки в, Укра на

Іммобілізація органічних реагентів на поверхні твердо матриці та розробка на цій основі сорбційно-спектроскопічних та візуально-тестових (ВТ) методик екоаналітичного моніторингу привертає все більше уваги аналітиків. Відомо, що довголанцюгові четвертинні амонієві солі (ЧАС) застосовують в якості екстрагентів для вилучення металів. Високодисперсні кремнеземи з адсорбційно закріпленими на поверхні ЧАС дозволяють підвищити чутливість та вибірковість визначення сполук аніонного типу, зокрема ацидокомплексів, суттєво спростити та прискорити аналіз. Методи із застосуванням модифікованих сорбентів дозволяють інколи уникнути складно пробопідготовки та застосування токсичних органічних розчинників. Силікагелі, модифіковані хлоридами дидециламіноетил- β -тридециламонію (СГ-ДДАТД) та тринілоктадециламонію (СГ-ТНОДА), були використані нами для сорбційного концентрування та визначення ряду металів у формі ацидокомплексів з SCN- (Bi, Mo, Nb), саліцилат-іоном (Fd), а також оксоаніонів (Cr, Mn). Була вивчена взаємодія тіоціанатних комплексів Bi, Mo і Nb , а також оксо-аніону MnO_4^- з СГ-ТНОДА та

трисаліцилатного комплексу Fe(III) і оксо-аніону $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ з СГ-ДДАТД. Встановлено оптимальні умови кількісного вилучення вказаних металів (> 85%). Максимальний коефіцієнт концентрування коливається від 250 (Ві, Мо, Fe) до 2000 $\text{см}^3/\text{г}$ (Mn). За отриманими експериментальними даними були розроблені сорбційно-спектроскопічні методики та побудовані ВТ-шкали для визначення даних металів на рівні ГДК. Визначенню не заважає переважна кількість мікро- та макрокомпонентів вод. Вплив інших усували маскуванням та варіюванням рН. Дані методики були апробовані на природних, питних та стічних водах, а також лікарських препаратах.

Синтез и применение синтетических гидроксилпатитов для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов

Высоцкая Е.В., Тарасевич Ю.А.

Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины им. Думанского

Для селективного извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред используют высокоселективные смолы хелатного типа. Применение таких смол для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств дорогостоящее. Поиск более дешевых сорбентов для достижения глубокой очистки являются актуальными. Перспективными в этом направлении являются неорганические фосфорсодержащие сорбенты, в основе поглощающего действия которых лежат ионообменные взаимодействия и комплексообразование. Использование комплексообразующих сорбентов позволяет повысить избирательность и эффективность ионного обмена и обеспечить глубокую очистку сточной воды. В качестве объекта исследования использовали стехиометрический гидроксилпатит (ГА), который является наиболее стабильным соединением из фосфатов щелочноземельных металлов и его синтез дешевый и нетрудоемкий. Стехиометрический гидроксилпатит синтезировали методом химического осаждения из водных растворов солей в щелочной среде по реакции:

$$10 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8 \text{NH}_4\text{OH} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 20 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$$

Данные рентгенофазового анализа свидетельствовали о чистоте образца и соответствии гидроксилпатитному составу. На полученном сорбенте изучали возможные механизмы сорбции. Для этого измерили количество десорбированного кальция из образца методом пламенной фотометрии. О полученным данным предположили механизм ионного обмена между ионами кальция гидроксилпатита и тяжелых металлов. Спектрометрическими методами сняли спектр пропускания комплексов Ni^{2+} с триполифосфатом в водном растворе (спектрометр Specord UV-VIS) и на

поверхности сорбента (спектр отражения, спектрометр Specord UV-VIS). оложение полос (24000, 13800 и 12500 см^{-1}) и соотношение их интенсивностей (28:8:9) в видимом участке спектров пропускания и отражения совпадают. Это свидетельствует о комплексобразовании Ni^{2+} с фосфатными группами на поверхности гидроксилapatита. одобный механизм был обнаружен при сорбции ионов тяжелых металлов на неорганических сорбентах, модифицированных конденсированными фосфатами . Исследовали сорбционные свойства ГА по отношению к ионам Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} в статических условиях. Сорбция ионов тяжелых металлов увеличивается в ряду $\text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Коэффициенты распределения составили для Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} - $K_p=10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, для Zn^{2+} , Cd^{2+} - $K_p=10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Для повышения избирательности и сорбционной емкости сорбента, на стехиометрический ГА прививали комплексообразующие агенты, такие как конденсированные фосфаты и гексацианоферроат калия. Сорбционная емкость по отношению к иону Ni^{2+} на модифицированных образцах увеличилась в 4 раза по сравнению с сорбционной емкостью исходного стехиометрического ГА . ри этом увеличилась избирательность полученных сорбентов для ионов Ni^{2+} и коэффициент распределения составил $10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом гидроксилapatит перспективен для удаления двухзарядных ионов тяжелых металлов из разбавленных растворов, а модифицированные сорбенты на его основе можно использовать для доочистки промывных сточных вод гальванических производств до ДК вредных веществ.

Sorption of some transition metals on silica gel modified with N,S,P-containing reagents and its application in analytical control

Dyachenko N.A., Karetnikova E.A., Trofimchuk A.K.

Taras Shevchenko Kyiv University, Kyiv, Ukraine, e-mail: unieco@g.com.ua

The use of preliminary concentration methods allows extracting microelements from solutions of big volumes, lowering detection limit, and removing or reducing the influence of micro-additives. Silica gel with chemically bonded N-propyl-N-[1-2 (thiobenzothiazole)-2,2((2-(trichloroethyl] urea groups (TBTS) and triphenylphosphonium bromide groups (TFFS) in static and dynamic mode was investigated for sorption of the metals. The researchers found optimal conditions for sorption and desorption, such as the acidity of the solution, the time of phase contact, and the composition of the eluting agent. The complexation of zinc, cadmium and iron on the TBTS sorbent surface follows the complexation mechanism where nitrogen and thioether-sulfur atoms are coordinated with

metal ions of the grafted ligand functional groups. Complexes with unsaturated coordination are formed in ratio 1:1 or 1:2. The presence of an optional coordination bond allows attaching additional ligands and forming mixed-ligand complexes on the surface. It was determined that 1,10-phenanthroline is effective as an additional ligand, the sorption of transitional metals in its presence constitutes 100%. The sorption capacity of TBTS sorbent in relation to ions of these metals is 0.030 on Fe (III), 0.025 on Zn (II) and 0.040 on Cd (II). With the help of TFFS sorbent, cobalt recovery constitutes only 50%. It was determined that nitroso-R salt (NRS) is effective as an additional ligand, the cobalt sorption in its presence constitutes 98% (pH=7.0-8.5). Surface complex has 1:3 Co:NRS composition with maximums of bands in diffuse reflection spectrum at 417 and 520 nm. The complex of cobalt with NRS is sorbed on sorbent TFFS following an anion-exchanger mechanism because of its anionic charge. The capacity of sorbent TFFS in relation to cobalt in optimum conditions was determined to equal 0.025 mmol/g. Influence of increased water phase volume on cobalt extraction was investigated and it was established, that the diffuse reflection factor is constant when the water phase volume does not exceeding 200 ml (the factor concentration is 660 ml/g). Zinc and cadmium were quantitatively eluted by 3M nitric acid solution and detected by atomic-absorption method. Iron was eluted by 3M hydrochloric acid solution and determined by spectrophotometric method. Cobalt, which was sorbed on sorbent TFFS, was determined in the immediate sorbent phase by method of diffuse reflection spectroscopy. Sorption-atomic-absorption, sorption-spectrophotometric, and sorption-spectroscopic methods for determining these metals in natural waters were developed based on the research performed.

Phenylthiosemicarbazone of β -naphthoquinone immobilized on the silica gel - for sorption-photometric determination of mercury(II)

Klochkovska I., Zuy M.F., Nabivanets B.I., Sukhan V.V.

Chemistry Department, Kiev Taras Shevchenko National University, Kiev, Ukraine

Silica gel modified by phenylthiosemicarbazone of β -naphthoquinone was used for preconcentration and further determination of mercury (II). Immobilization of the reagent was carried out in hexane-acetone (9:1) solutions within 30 min. Maximum capacity value of sorbent is 0,07 mmol/g. Optimal conditions of sorption are pH = 2,8-3,2; t = 10-20 min. The maximum percent of sorption is 83%. The amount of mercury that is absorbed depends on volume of solution analyzed. Varying the aqueous phase volume from 25 to 100 ml has no effect on mercury sorption (percent of sorption is 80-83 %). The sorption decreases with a

larger volume of the aqueous solution (250, 500 ml). For better sorption it is necessary to increase the contact time between sorbent and solution under analysis.

Isotherm of sorption of mercury (II) was obtained in optimal conditions. Isothermal curve gets S-form shape as a consequence of polymolecular sorption. The capacity of sorbent is enough for mercury preconcentration in the range 1×10^{-6} - 1×10^{-5} mol/l. Desorption of mercury phenylthiosemicarbazone was performed by two 5 ml portions of acetone during 2 min. The absorbance of acetone solutions of mercury complex was measured at maximum wavelength of light absorption for this complex ($\lambda = 540$ nm). Interfering effect of heavy metals was examined. It has been shown that 1000-fold excess of Zn, Cd, Mn, Fe(II and III), Ni, Co, 300-fold excess of Cu and Bi in presence of EDTA have no effect on mercury determination. The sorption-photometric procedure for mercury determination was developed. The interval of mercury concentrations is 1×10^{-6} - 1×10^{-5} mol/l. The procedure was tested on model solutions. The relative standard deviation lies between 2 and 4 %. This procedure can be applied for mercury determination in waste waters of chlorine and caustic soda, pesticides and fungicides production et al.

Кремнеземи, функціоналізовані о-вмісними органічними реагентами, в аналізі

Іванько Л.С., Запорожець О.А.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, Ки в, Укра на

О-вмісні органічні реагенти, зокрема похідні антрахінону та флавоно ди, широко використовуються в аналітичній практиці для фотометричного визначення ряду елементів, що мають високу спорідненість до кисню. Однак, розроблені на х основі методики характеризуються недостатньою чутливістю та вибірковістю, необхідністю застосування токсичних органічних розчинників або проведення реакції у псевдогомогенному середовищі. Одним з ефективних способів покращення хіміко-аналітичних властивостей органічними реагентів є нековалентна іммобілізація х на поверхні кремнеземно матриці (КЗ). оєднання переваг матриці та особливостей такого способу закріплення дозволяє отримати твердофазні (ТФ) реагенти, які характеризуються широким інтервалом рН утримання модифікатора, високою чутливістю та задовільною вибірковістю. Метою роботи було отримання придатних для застосування в аналізі ТФ реагентів на основі адсорбційно закріплених на кремнеземі О-вмісних органічних модифікаторів. На основі проведених комплексних досліджень розроблені методики отримання ТФ алізарину, морину та кверцетину з оптимальними для цілей мікроаналізу ємністю за реагентом та міцністю його закріплення

на поверхні. оказано, що іммобілізація О-реактивів призводить до підсилення х кислотних властивостей. Встановлені умови вибірково взаємодії ТФ алізарину та морину з Zr(IV), а кверцетину - зі Sn(IV). Досліджено природу та запропоновано схеми взаємодії на границі розділу фаз “ТФР – розчин солі металу”. оказано, що в усіх випадках іммобілізація реактивів призводить до покращення х хіміко-аналітичних властивостей, зокрема підвищення чутливості та вибіркості. Встановлені оптимальні умови концентрування Zr(IV) та Sn(IV) ТФ морином та кверцетином відповідно з наступним визначенням безпосередньо у фазі сорбенту методом спектроскопії дифузного відбиття (СДВ). Досліджено вплив сторонніх іонів на ступінь вилучення елементів та величину аналітичного сигналу в СДВ та запропоновано способи його усунення. Розроблені та апробовані методики сорбційно-спектроскопічного визначення Zr та Sn в сплавах та візуально-тестового визначення флуориду у питній воді.

Функціоналізовані дифенілтіокарбазоном кремнезем як чутливі елементи для експрес-контролю Cu(II), Hg(II), Pd(II)

Запорожець О.А., Кеда Т.Є., Богославець І.М., отьомкіна Ю.В.

*Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, м.Ки в,
Укра на*

В останні роки розвиток методів аналітично хімі спрямований на мініатюризацію аналізу, зокрема на створення та впровадження тест-реактивів і засобів, що дозволяють проводити контроль безпосередньо на місці відбору проби. ерспективними чутливими елементами таких засобів є функціоналізовані хромогенними аналітичними реактивами та х комплексами високодисперсні кремнеземи (КЗ), завдяки поєднанню переваг кремнеземно матриці (механічна та хімічна стійкість, висока швидкість встановлення гетерогенно рівноваги та седиментації) з чутливістю та вибіркості іммобілізованих реактивів. Нековалентна іммобілізація органічних реактивів на поверхні КЗ шляхом адсорбції з розчину – простий та доступний спосіб функціоналізації. Метою дано роботи було одержання тест-засобів для визначення Hg(II), Cu(II) та Pd(II) на основі високодисперсних кремнеземів, адсорбційно модифікованих дифенілтіокарбазоном (H₂Dz) та дитізонатом цинку (Zn(HDz)₂). Адсорбційними та спектроскопічними методами досліджено сорбцію модифікаторів залежно від типу кремнезему та розчинника, співвідношення об'єму проби та маси наважки. оказано, що ефективною є сорбція H₂Dz та Zn(HDz)₂ на силікагель марки Merck 60 з гексану та хлороформно-гексаново суміші відповідно. Вивчено стійкість модифікаторів залежно від

кислотності середовища. оказано, що десорбція H_2Dz не перевищує 5% у широкому інтервалі рН. Руйнування $Zn(HDz)_2$ на поверхні при рН < 3 супроводжується переходом у розчин лише іону $Zn(II)$, при цьому молекули дифенілтіокарбазону залишаються доступними для утворення на поверхні КЗ комплексів із співвідношенням компонентів $M:H_2Dz = 1:2$. Досліджено взаємодію твердофазних реагентів з іонами металів залежно від рН розчину, природи протиіону, часу контактування фаз, співвідношення маси наважки та об'єму проби. оказано, що у присутності хлориду $Pd(II)$ вилучається лише на 30%. Кількісною є сорбція $Pd(II)$ з 0.2 М азотнокислих розчинів на силікагель модифікований H_2Dz . Силікагель, функціоналізований $Zn(HDz)_2$, вибірково взаємодіє з іонами $Hg(II)$ та $Cu(II)$ при рН 0 та 2 відповідно. Досліджено заважаючий вплив сторонніх іонів і розроблені методики сорбційно-спектроскопічного та тест-визначення $Hg(II)$, $Cu(II)$ та $Pd(II)$. Одержані кольорові шкали з межею виявлення 5 та 1 мкг/дм³ для візуального визначення $Hg(II)$ та $Cu(II)$ відповідно поза межами лабораторії .

Нековалентна іммобілізація на поверхні високодисперсних кремнеземів хелатів $Cu(II)$ і $Fe(III)$ з N-вмісними органічними реагентами

Крушинська О.А., Запорожець О.А.

*Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, Ки в 01033, e-mail: zaporozh@profit.net.ua*

Актуальність розробки чутливих і експресних методів визначення природних органічних відновників обумовлена х широким застосуванням. Найбільш чутливі методики х визначення базуються на реакціях відновлення хелатів, зокрема, $Cu(II)$ і $Fe(III)$. Сорбційне концентрування продукту реакції інертною матрицею дозволяє підвищити чутливість визначення. Однак такий підхід малоприматний для проведення аналізу поза межами лабораторії . Останнім часом все більше уваги привертають тест-методи на основі іммобілізованих органічних реагентів і х комплексів. Метою дано роботи було нековалентне закріплення на поверхні силікагелю хелатів $Cu(II)$ і $Fe(III)$ з N-вмісними органічними лігандами і порівняння х властивостей з точки зору визначення відновників. Як модельна була обрана аскорбінова кислота (Asc). Комплекс $Cu(II)$ з тетрабензотетраазаціклогексадецином стійкий, характеризується високим ϵ ($\epsilon_{268} = 4,3 \cdot 10^4$) і розчинний у воді, тому його іммобілізацію здійснювали адсорбцією з водних розчинів (рН 5-7) на силікагель (СГ). Ізотерма сорбції відноситься до Н-типу, що свідчить про високу спорідненість адсорбента до поверхні СГ. Модифікований СГ ($CuTAAB-CG$) характеризується стійкістю

у розчині та при зберіганні. Взаємодія з Asc супроводжується кольоровим переходом, що покладено в основу сорбційно-спектрофотометричного та візуально-тестового методів визначення $\geq 0,06$ мг/дм³ і $\geq 0,025$ мг/проба Asc, відповідно. перевагою сорбенту є легкість його регенерації, і, т.ч., багаторазового використання. Комплекс Fe(III) з фенантроліном стійкий, практично не поглинає у видимій області спектру, і також добре розчинний у воді. Фенантролінферум (III) на поверхні сорбенту отримували сорбцією Fe(III) з водних розчинів при рН 2,6 -2,8 СГ, модифікованим фенантроліном. Рівновага у системі встановлюється упродовж 1 хв. Отриманий у такий спосіб сорбент (FePhen-СГ) досить стійкий при зберіганні у сухому стані.

при його обробці розчином Asc спостерігається виникнення оранжево-червоного забарвлення. Чутливість сорбційно-спектрофотометричного та візуально-тестового визначення Asc цим методом становить 0,9 мг/дм³ і 0,5 мг/проба, відповідно. Кращі хіміко-аналітичні властивості CuТААВ-СГ при визначенні Asc пояснюються міцнішим його закріпленням порівняно з FePhen-СГ і більш високим редокс-потенціалом комплексу Cu(II).

Імобілізація 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тіазолу на поверхні силікагелю

Линник Р. ., Запорожець О.А., Ускова І.О.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра аналітичної хімії, Київ, Україна

Відомо, що якість поверхневих вод, забруднених важкими металами (ВМ), залежить не від валового вмісту останніх, а від концентрації їх найбільш токсичних лабільних форм. Контроль якості природних вод за цим показником є досить складним завданням з огляду на непостійність хімічного складу об'єкту досліджень й низькі концентрації металів, з одного боку, та обмеженим набором високочутливих та вибіркових методів аналізу, використання яких не призводить до порушення рівноваги у досліджуваній системі, з іншого. Перспективними в цьому плані є комбіновані методи із використанням кремнеземів, модифікованих хелатоутворюючими реагентами. Такі сорбенти характеризуються високими коефіцієнтами концентрування, гідролітичною стабільністю у широкому інтервалі рН, а також можливістю проведення аналізу у відсутності надлишку реагенту в розчині. Кобальт належить до числа найважливіших біометалів і бере участь у багатьох процесах, що відбуваються в живих організмах: фотосинтезу (у рослин), дихання та водного обміну (у тварин). Фізіолого-біохімічна роль кобальту полягає в підвищенні активності різних ферментів. Високі ж концентрації металу, навпаки, гальмують активність багатьох із них,

негативно впливають на кровотворення, порушують обмінні процеси, спричиняють збільшення проникності мембран клітин. Раніше нами було встановлено, що загальна концентрація розчиненого $\text{Co}(\text{II})$ у воді водосховищ Дніпра та деяких його приток коливається в межах 3–10 мкг/л.

ри цьому вміст “вільних” (гідратованих) іонів Co^{2+} становить 0,4–1,5 мкг/л. Все це свідчить про те, що для визначення кобальту в природних водах необхідно використовувати високочутливі методи аналізу, до яких належать, зокрема, хемілюмінесцентний та інверсійна вольтамперометрія. ри застосуванні атомно-абсорбційно спектроскопі або спектрофотометрії, які є більш поширеними методами аналізу в аналітичних лабораторіях, необхідне попереднє концентрування $\text{Co}(\text{II})$. Часто з цією метою проби води випарюють або екстрагують кобальт у вигляді комплексів з органічними реагентами, що значно уповільнює хід аналізу. Більш перспективними в цьому плані є іммобілізовані на поверхні кремнеземів хелатоутворюючі реагенти. Їхньою перевагою є можливість концентрування $\text{Co}(\text{II})$ у вигляді забарвлених сполук та безпосереднього його визначення у фазі сорбенту методом твердофазно спектрофотометрії. Саме тому метою дано роботи було отримання твердофазних реагентів для визначення $\text{Co}(\text{II})$ у природних водах. Для цього нами була з’ясована можливість адсорбційного закріплення 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тіазолу (АОТ) на поверхні силікагелю SG-60 (СГ). Сорбцію АОТ з розчинників різно природи вивчали у статичних умовах. Найефективніше реагент сорбується з гексанових розчинів. Рівновага в системі встановлюється упродовж 6–8 хв. Ізотерма сорбції АОТ з гексанового розчину належить до Н-типу, що свідчить про досить міцне закріплення реагенту на поверхні кремнезему. Максимальна сорбційна ємність (a_{max}) силікагелю щодо АОТ становить 4,9 мкмоль/г. Найбільш ймовірно, що на поверхні силікагелю АОТ існує у вигляді недисоційованих молекул. Такий висновок можна зробити при порівнянні спектрів поглинання молекулярно, іонно та протоновано форм реактиву та спектру поглинання модифікованого сорбенту. Для з'ясування можливості аналітичного використання отриманого твердофазного реагенту була досліджена залежність десорбції АОТ з поверхні СГ від рН розчину та концентрації фонового електроліту. Встановлено, що в інтервалі рН 1–8 та 0,01–0,10 моль/л NaNO_3 десорбція АОТ практично не відбувається, що підтверджує високу спорідненість АОТ до поверхні кремнезему. Оскільки рН поверхневих вод найчастіше знаходиться в межах 7–9, то запропонований твердофазний реагент є придатним для використання в аналізі природних водних об'єктів. Дослідження взаємодії іммобілізованого АОТ з кобальтом (II) показало, що його кількісна сорбція спостерігається при рН 5,0–6,0. Рівновага встановлюється упродовж 25–30 хв. Максимальний коефіцієнт концентрування при масі сорбенту 0,1 г становить

500. Изотерма сорбції кобальту (II) АОТ–СГ має L-форму. Максимальна ємність сорбенту за кобальтом становить $1 \cdot 10^{-6}$ моль/г при $a_{\text{АОТ}}=2 \cdot 10^{-6}$ моль/г. Спектрофотометричним методом встановлено, що при взаємодії Со (II) з іммобілізованим АОТ утворюється комплекс з еквімолекулярним співвідношенням компонентів. Нікель (II) при концентрації у розчині < 4 мкмоль/л не сорбується модифікованим АОТ силікагелем. З огляду на те, що у більшості методиках визначення Ni (II) проведенню аналізу заважає кобальт (II), і тому необхідне попереднє розділення цих металів, АОТ–СГ можна рекомендувати також для попереднього відокремлення Со (II) при хемілюмінесцентному або сорбційно-спектрофотометричному визначенні Ni (II).

Применение модифицированных цеолитов для определения лекарственных препаратов и консервантов

Бельтюкова С.В. *, Теслюк О.И., Целик Е.И., Егорова А.В., Витюкова Е.О.
Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського НАН України, Одеса,
**Одесская государственная академия пищевых технологий, Одесса*

В последнее время, все более широкое применение при определении тяжелых металлов, элементов токсикантов, благородных металлов, отдельных органических веществ, в частности, лекарственных препаратов, находят сорбционно - спектроскопические и разработанные на их основе тест – методы. В качестве сорбентов используют различные синтетические и природные материалы, в частности, цеолиты разных типов. Цеолиты – группа алюмосиликатных материалов, построенных из тетраэдрических группировок AlO_4^{5-} , SiO_4^{4-} с общими углами, ребрами и гранями, образующих плотную структуру кристаллического строения. В состав цеолита могут входить молекулы воды и такие неструктурные анионы, как сульфат, карбонат и сульфид. олиэдрические структуры в цеолитах размещены так, что в решетке возникают каналы, позволяющие ионам проникать внутрь ее. В результате жесткого строения цеолитов катион, присутствующий в первоначальной структуре цеолитов, может обмениваться на катион, присутствующий во внешнем растворе в том случае, когда диаметр обоих ионов сопоставим с диаметром каналов. Сорбционные свойства цеолитов, доступность, дешевизна и устойчивость обусловили их широкое практическое применение. Изучены люминесцентные свойства сорбатов Tb(III) в комплексах с некоторыми лекарственными препаратами - производными хинолонкарбоновой (норфлоксацин, ципрофлоксацин) и антралиновой (фуроземид) кислот на цеолитах различных типов. Для определения консервантов (дегидрацетовая

(ДГК) и галловая (ГК) кислоты) в различных пищевых продуктах предложен метод твердофазной люминесценции. В качестве твердой матрицы использовали цеолиты. Были исследованы цеолиты различных типов: СаА (NaА) и СаХ (NaХ). При этом было найдено, что интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) сорбатов Tb(III) в комплексе с фуросемидом, ДГК и ГК на цеолитах типа А значительно выше, чем на цеолитах типа Х (для цеолита NaА - $I_{\text{люм}}$ сорбата составляет 100 %, СаА – 85 %, СаХ – 17,8 %, NaХ – 9,2 %). Наиболее интенсивная люминесценция с $\lambda_{\text{макс}}=545$ нм, наблюдается при сорбции комплексов Tb(III) с производными хинолонкарбоновой кислоты цеолитом типа СаА(табл.).

Таблица.

Относительная интенсивность люминесценции сорбатов Tb(III) с норфлоксацином и ципрофлоксацином на цеолитах различных типов.

Сорбент	Цеолит СаА	Цеолит NaА	Цеолит СаХ	Цеолит NaХ
$I_{\text{люм}}$, отн.ед.	100	44	48	51

Установлены оптимальные условия проведения сорбции. оказано, что максимальная интенсивность люминесценции сорбатов достигается при проведении сорбции лиганда цеолитом, модифицированным ионом лантанида. Определена зависимость интенсивности люминесценции сорбатов от количества реагента в растворе, из которого ведется сорбция, кислотности среды, природы растворителя, времени сорбции, температуры и времени высушивания сорбата, присутствия поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок. Так, при сорбции указанных веществ из растворов, содержащих растворители с различными диэлектрическими проницаемостями (метанол, этанол, изопропанол, ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид) интенсивность люминесценции сорбатов возрастает в 2 - 5 раз. Можно предположить, что в данных случаях происходит частичная замена воды на растворитель в полостях цеолита, что ведет к увеличению $I_{\text{люм}}$ сорбатов. Также установлено, что в присутствии цетилтриметиламмоний бромида $I_{\text{люм}}$ сорбата Tb(III) в комплексе с фуросемидом увеличивается в 7 раз. Триоктилфосфиноксид (ТОФО) увеличивает $I_{\text{люм}}$ сорбатов Tb(III) в комплексах с ДГК и ГК в 6 и 5 раз соответственно. применение предварительной сорбции указанных выше веществ на модифицированном цеолите позволило разработать методики определения лекарственных препаратов в биологических жидкостях, а консервантов – в винах. Содержание лекарственных препаратов и консервантов в анализируемых пробах определяли по сенсibilизированной твердофазной люминесценции Tb(III) при $\lambda=546$ нм ($\lambda_{\text{возб}}=365$ нм). Количественное определение проводили по методу добавок. Точность определения проверена методом статистической обработки результатов

анализа. Величина относительного стандартного отклонения составляет 0,03 – 0,06.

Кремнезем, функціоналізовани іонними асоціатами час⁺-фталексон S⁻ - нова аналітична форма для сорбційно-спектроскопічного визначення іонів металів

Запорожець О.А., Цюкало Л.Є., Олесків О.Б.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка,

Ки в 01033, Укра на, e-mail: zaporozh@profit.net.ua

Застосування в аналітичній практиці реагентів, іммобілізованих на кремнеземних сорбентах, дозволяє підвищити чутливість і, в ряді випадків, вибірковість, значно спростивши аналіз і скоротивши час його проведення. На цій основі розроблено низку сорбційно-спектроскопічних та візуально-тестових методів визначення іонів металів та деяких органічних сполук. Кремнезemi, функціоналізовані іонними асоціатами – як аналітична форма органічних реагентів, ще не знайшла широкого застосування. Але останнім часом цей напрямок інтенсивно розвивається. Аніоніт на основі силікагеля, модифікованого четвертинною аміноамонійною сіллю (ЧАС-СГ) ефективно вилучає з водного розчину хелатоутворюючі сульфореагенти, зокрема метилтимоловий синій (МТС).

МТС відомий як один з ефективних групових реагентів на іони металів, зокрема Zr (IV). Його недоліком є погана вибірковість та низька гідролітична стабільність. Метою дано роботи була розробка чутливого та вибіркового твердофазного реагенту для сорбційно-спектроскопічного визначення Zr (IV) на основі МТС та його комплексів, іммобілізованих на поверхні ЧАС-СГ. Встановлені оптимальні умови сорбції реагента та його комплексу з Ві (III) на поверхні ЧАС-СГ та досліджені хіміко-аналітичні характеристики отриманих твердофазних реагентів. Як і у випадку іммобілізації ксиленолового оранжевого, при закріпленні МТС у вигляді комплексу, контрастність гетерогенно реакції зростає. Досліджено взаємодію іонів металів з твердофазним реагентом. МТС-СГ виявився перспективним лише для визначення мікрокілЬкостей Zr (IV). Взаємодію Zr (IV) вивчали залежно від часу контакту фаз, рН, об'єму проби і маси сорбента. В оптимальних умовах реакції визначенню Zr (IV) не заважають (кратні кількості): іони лужних (10000), лужно-земельних (1000), важких металів (100) та Ві (10). Коефіцієнт концентрування становить 1300 см³/г. На основі іммобілізованого на ЧАС-СГ комплексу МТС з Ві (III) розроблено сорбційно-спектроскопічний метод визначення Zr (IV) з межею виявлення 0,045 мг/л.

Концентрування однозарядних катіонів важких металів гетерополікіслотами фосфору, іммобілізованими на пінополіуретани

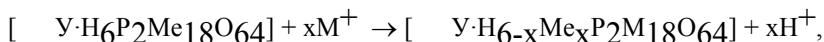
Трохименко О.М., Яременко Р.М., Шаркунов А.В.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, Укра на

Однозарядні катіони важких металів першо групи елементів та Меркурію і Талію (M(I)) утворюють важкорозчинні сполуки з гетерополікіслотами (Г К), що використовується для х концентрування методом осадження.

M(I) здатні також інтенсивно обмінюватися на іони NH_4^+ в складі важкорозчинних амонійних солей Г К, що знайшло застосування для х іонообмінного концентрування. Особливо широко використовують солі Г К для виділення радіоактивного Cs(I) з водних розчинів після хімічно регенерації ядерного палива. Сорбенти на основі важкорозчинних солей Г К, зокрема, молібдофосфату амонію доступні і легко готуються. Недоліком молібдофосфату амонію як сорбенту є дрібнокристалічність у водних суспензіях, що змушує застосовувати його в суміші з наповнювачами (азбест, силікагель). Крім того, іонообмінні властивості амонійних солей Г К залежать від способу х одержання (пряме осадження змішуванням розчинів фосфату і молібдату чи додавання NH_4NO_3 до розчину вільно Г К). Унаслідок високо селективності іонообмінника по відношенню до M(I) х вимивання з колонок утруднено, тому вміст колонок розчиняють у лугах або вимивання M(I) здійснюють великим об'ємом концентрованого розчину NH_4NO_3 . Обидва варіанти потребують повторного відокремлення Cs(I) екстракцією чи додатковою сорбцією, наприклад, на фосфаті цирконію.

З метою усунення деяких з наведених недоліків важкорозчинних солей Г К, як іонообмінників, нами для концентрування M(I) використано Г К Фосфору, іммобілізовані на пінополіуретани (У). У роботі показано, що молібдо- та вольфрамфосфатні Г К, що сорбуються на У у вигляді димерних 9-металофосфатів, проявляють іонообмінні властивості по відношенню до M(I):



де Me - Mo(VI), W(VI); У - матриця пінополіуретану; $x \leq 3$. Утворення високозаміщених сполук ($x > 3$) у вивчених умовах не спостерігали. Максимальне вилучення M(I) на поверхні У відбувається за pH 3-8. За $\text{pH} < 1$ рівновага обміну іонів поступово зміщується вліво і за $\text{pH} < 0,5$ сорбент практично повністю регенерується. ісля промивання водою

[$U-H_6P_2Me_{18}O_{64}$] придатний для повторного використання з метою іонообмінного концентрування $M(I)$. Встановлено, що за інших однакових умов ефективність сорбції зростає зі збільшенням іонного радіуса $M(I)$. $Tl(I)$ і $Ag(I)$ утримуються на сорбенті міцніше, ніж катіони лужних металів з великими іонними радіусами, що можливо свідчить про наявність деякої частки ковалентного зв'язку між вказаними $M(I)$ і аніонами Г К. ростежеено вплив природи Me на ємність сорбенту за $M(I)$. Вивчено вплив маси сорбенту, Li^+ , Na^+ , K^+ , катіонів лужноземельних металів, а також низку інших чинників на коефіцієнт концентрування $M(I)$. Як приклад, на рис. наведено ізотерми сорбції $Ag(I)$ і $Tl(I)$ на 18-молібдо-2-фосфатній кислоті, іммобілізованій на U на основі поліетерів.

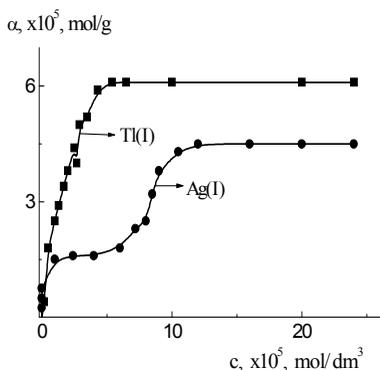


Рис. Ізотерми сорбції $Ag(I)$ і $Tl(I)$.
 $T=295\pm 1K$.

$M(I)$ легко вимиваються з матриці сорбенту невеликим об'ємом розчину нітратно кислоти ($pH < 0,5$). За цих умов до розчину концентрату не потрапляють сторонні іони, як у випадку застосування важкорозчинних амонійних солей Г К для концентрування $M(I)$ та великого об'єму концентрованого розчину нітрату амонію для x елюювання.

Сорбціно-атомно-абсорбціне визначення токсичних металів з використанням кремнеземів, модифікованих пропілтіоетіламіном

Халаф В. А., * Зайцева Г.М., Мельник О.В., илипюк Я.С.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка

**Національний медичний університет , Ки в, Укра на*

Екологічні проблеми спонукають до постійного контролю об'єктів довкілля. Токсичні метали та біометали при перевищенні значень ГДК є небезпечними для живих істот. Вони потрапляють до живих організмів з навколишнього середовища і в першу чергу через споживання води. Тому

пошук простих і експресних методик визначення мікрокількостей токсичних металів у водних ресурсах привернув нашу увагу. У даній роботі для вирішення задачі запропоновано використання адсорбенту на основі кремнезему для попереднього концентрування іонів Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Cu(II) з питної води з наступним їх визначенням атомно-абсорбційним методом. Синтез адсорбенту проводили за двома шляхами: одностадійною силанізацією носія та за методом складання на поверхні. Методами елементного аналізу, ІЧ та електронно-спектроскопі, ^{13}C ЯМР, ТГА, рН потенціометричного аналізу встановлено фізико-хімічні характеристики сорбенту. Показано, що метод синтезу визначає наявність тих чи інших функціональних груп на поверхні сорбенту. Встановлено, що сорбент, отриманий за другим методом містить на поверхні носія окрім груп пропілтіоетиламіну і групи етиламіну. Досліджено протолітичні властивості отриманих сорбентів та розраховано константи протонування. Встановлено залежність сорбційних властивостей сорбентів від кислотності середовища, природи та концентрації іонів металів; вивчена можливість визначення мікрокількостей елементів у природних об'єктах через сорбційне концентрування. Досліджено вплив методу синтезу сорбенту на хіміко-аналітичні характеристики сорбенту. Встановлено, що метод синтезу практично не впливає на аналітичні характеристики сорбенту. Показано високу ефективність вивчених модифікованих кремнеземів як аналітичних реагентів для концентрування та розділення елементів, а також для цілей очистки вод від високотоксичних металів: ртуті, кадмію, свинцю. Розроблено методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення іонів цинку, кадмію, свинцю, міді в питній воді; тест-шкалу для визначення концентрації іонів ртуті.

Электрохемилюминесцентный анализ *IN SITU* электрохимических органических систем с радикальными интермедиатами

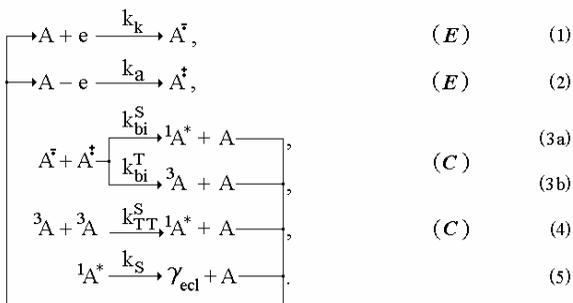
Белаш Е.М.

*арьковский национальный университет радиоэлектроники,
г. арьков, Украина, e-mail: rzh@kture.kharkov.ua*

Электрохемилюминесценция (ЭХЛ) или электрохимическая люминесценция конденсированных систем представляет не только разновидность люминесценции, возбуждаемой неоптически, но и широкие возможности (с успехом реализовываемые) как новый метод анализа материалов с различными функциональными свойствами. В докладе рассмотрено применение ЭХЛ-анализа *in situ* систем с лабильными радикальными

интермедиатами, весьма часто образующимися в ходе электроорганических реакций. Такая ЭХЛ-идентификация способствует не только установлению механизма процесса, но и определению условий использования той или иной системы (материала) в различных устройствах жидкофазной оптоэлектроники, т.е. оптохемотроники. Радикальные реакции в растворах исследуют физико-химическими методами анализа - спектроскопия, электрохимия, электронный парамагнитный резонанс, масс-спектрометрия. Они позволяют обнаружить с достаточной степенью достоверности промежуточные свободные радикалы¹ (СР) - интермедиаты - в разных процессах, включая целые классы электроорганических реакций. Однако до настоящего времени не разработано вполне удовлетворительных методов регистрации СР при низких концентрациях, которые, в частности, характерны для подавляющего большинства электрохимических реакций органических веществ. Известные методы изучения лабильных парамагнитных частиц весьма сложны при рутинных исследованиях, требуют предварительного накопления СР. Эти методы или рассчитаны на высокие концентрации радикалов, или применимы для небольшой номенклатуры СР со специфическими свойствами. Неясно, поэтому, актуальность разработок новых высокоточных, надежных и достаточно простых физико-химических методов определения лабильных СР, что показано в настоящей работе, используя достаточно неординарное явление ЭХЛ. Заклучая в себе основные принципы органической электрохимии, химической физики и молекулярной люминесценции, ЭХЛ суть рекомбинационная люминесценция, испускаемая растворами-электролитами органических соединений А. при фарадеевском электролизе. Энергия возбуждения черпается из электродных процессов и запасается в реагентах парных рекомбинаций - реакционно-активных анион-радикалах $A^{\bullet-}$ и катион-радикалах $A^{\bullet+}$:

¹ Термином «свободный радикал» обычно обозначают частицу с неспаренным электроном и конечным временем жизни, допускающим ее непосредственное обнаружение или захват какой-либо подходящей «спиновой» ловушкой.



Кванты ЭХЛ γ_{ecl} испускаются в последовательности электрохимических E (1), (2), гомогенных рекомбинаций радикалов (3), бимолекулярных (4) - стадии C и внутримолекулярных (5) процессов с соответствующими константами скорости $k_k, k_a, k_{bi}^S, k_{bi}^T, k_{TT}^S, k_S$. Элементарным актом каждого процесса является меж- или внутримолекулярный перенос электрона. В работе рассмотрен новый метод «световых спиновых ловушек», использующий эффект ЭХЛ для определения присутствия в различных системах лабильных СР, например, интермедиатов X электродных реакций органических соединений. Сущность метода заключается в доказанном эффективном перехвате промежуточных лабильных продуктов СР «световыми спиновыми ловушками». последние суть электрогенерированные электрофильные $A^{\cdot+}$ или нуклеофильные $A^{\cdot-}$ электрохемилюминофоров. промежуточные радикалы «перехватываются» ион-радикалами подходящего люминофора (вещество-перехватчик), которые генерируются на электроде одновременно с электродными реакциями X. Эта гомогенная реакция перехвата сопровождается ЭХЛ соединения-перехватчика, если выполнены энергетические и кинетические соотношения. Испускание квантов ЭХЛ однозначно указывает на участие СР в электродном процессе и позволяет не только качественно, но, зная стехиометрию реакции «перехвата», и количественно определять с высокой точностью присутствие СР в системе. Возможности метода иллюстрированы на примерах систем с 1,4-дигидропиридинами, используемых как высокоэффективные коронародилататоры, гипотензивные и антоксидантные средства, и тетрафенилборатом натрия $(C_6H_5)_4BNa$ - известного аналитического реагента.

Sorption of some transition metals on silica gel modified with n,s,p-containing reagents and its application in analytical control

Dyachenko N.A., Karetnikova E.A., Trofimchuk A.K.

Taras Shevchenko Kyiv University, Kyiv, Ukraine

The use of preliminary concentration methods allows extracting microelements from solutions of big volumes, lowering detection limit, and removing or reducing the influence of micro-additives. Silica gel with chemically bonded N-propyl-N-[1-2 (thiobenzothiazole)-2,2,(2(-trichloroethyl] urea groups (TBTS) and triphenylphosphonium bromide groups (TFFS) in static and dynamic mode was investigated for sorption of the metals. The researchers found optimal conditions for sorption and desorption, such as the acidity of the solution, the time of phase contact, and the composition of the eluting agent. The complexation of zinc, cadmium and iron on the TBTS sorbent surface follows the complexation mechanism where nitrogenium and thioether-sulfur atoms are coordinated with metal ions of the grafted ligand functional groups. Complexes with unsaturated coordination are formed in ratio 1:1 or 1:2. The presence of an optional coordination bond allows attaching additional ligands and forming mixed-ligand complexes on the surface. It was determined that 1,10-phenanthroline is effective as an additional ligand, the sorption of transitional metals in its presence constitutes 100%. The sorption capacity of TBTS sorbent in relation to ions of these metals is 0.030 on Fe (III), 0.025 on Zn (II) and 0.040 on Cd (II). With the help of TFFS sorbent, cobalt recovery constitutes only 50%. It was determined that nitroso-R salt (NRS) is effective as an additional ligand, the cobalt sorption in its presence constitutes 98% (pH=7.0-8.5). Surface complex has 1:3 Co:NRS composition with maximums of bands in diffuse reflection spectrum at 417 and 520 nm. The complex of cobalt with NRS is sorbed on sorbent TFFS following an anion-exchanger mechanism because of its anionic charge. The capacity of sorbent TFFS in relation to cobalt in optimum conditions was determined to equal 0.025 mmol/g. Influence of increased water phase volume on cobalt extraction was investigated and it was established, that the diffuse reflection factor is constant when the water phase volume does not exceeding 200 ml (the factor concentration is 660 ml/g). Zinc and cadmium were quantitatively eluated by 3M nitric acid solution and detected by atomic-absorption method. Iron was eluated by 3M hydrochloric acid solution and determined by spectrophotometric method. Cobalt, which was sorbed on sorbent TFFS, was determined in the immediate sorbent phase by method of diffuse reflection spectroscopy. Sorption-atomic-absorption, sorption-spectrophotometric, and sorption-spectroscopic methods for determining these metals in natural waters were developed based on the research performed.

Application of different sorbents for preconcentration and separation of vanadium ions

Wierzbicki T. and Pyrzynska K.

Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

Vanadium is a naturally occurring element and also is released in large quantities into the environment, mainly by burning fossil fuels, especially oil, and from various industrial processes. Thus it could be found in air, soil, food and water. Generally, vanadium in environmental samples occurs in two different oxidation forms – as V(IV) and V(V). The determination of these species is important owing to their different biological functions. According to literature data V(V) is physiologically more active than V(IV). The determination of vanadium in natural water samples is of great importance in biochemical, geochemical and environmental studies. However, its low concentration in most natural waters and high content of matrix components generally requires the application of preconcentration and/or separation techniques. Recently great attention has been devoted to preconcentration processes using solid sorbents due to simple equipment involved and the packed column operation. In our work the solid sorbents with different nature and matrix were investigated for developing a simple a rapid procedure for determination of V(IV) and V(V) in water samples. For preconcentration of these both vanadium species, cellulose sorbents with phosphonic acid and quaternary amine functional groups, chelating sorbent Chellex 100 and several cation-exchange as well anion-exchange resins were examined.

Индикаторные реакции на поверхности нековалентно модифицированных высокодисперсных кремнеземов: принципы применения в анализе

Запорожец О.А.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, Ки в

В последнее время все больше внимания уделяется развитию методов экоанализа, и прежде всего пригодных для осуществления непосредственно на месте отбора пробы. К таким методам предъявляются особые требования. Наряду с высокой избирательностью и чувствительностью ($pO \leq$ ДК определяемых компонентов) они должны быть простыми, экспрессными, экологически безопасными и дешевыми (не требующими дорогостоящего оборудования и высоко-квалифицированного персонала). Существенное

снижение рО элементов может быть достигнуто при использовании твердофазных аналитических реагентов на основе модифицированных кремнезёмов, которое достигается благодаря объединению операций концентрирования и детектирования аналитического сигнала непосредственно в фазе концентрата. Наиболее перспективными в этом плане являются сорбенты, устойчивые в широком интервале рН раствора и характеризующиеся высокой скоростью массообмена и контрастностью гетерогенной индикаторной реакции. Их аналитическое применение основано на следующих принципах: переводение аналита в окрашенный комплекс в растворе с последующим его сорбционным извлечением; поглощение вещества сорбентом с последующим проявлением хромофорным реагентом; извлечение аналита из раствора сорбентом, модифицированным специфическим аналитическим реагентом. последний способ наиболее перспективный для экоаналитического мониторинга, поскольку при его реализации существенно снижается влияние: а) матричных компонентов пробы, б) твердофазного реагента на состояние химического равновесия в исследуемом объекте.

В докладе обсуждаются особенности индикаторных реакций нековалентно иммобилизованных органических реагентов (хромофорных, хелатообразующих, люминесцентных, хемилюминесцентных), ионных ассоциатов и комплексных соединений и применение их для сорбционно-спектроскопического и тест- определения ионов металлов, неорганических и органических (А АВ) анионов в водах, биологических жидкостях и продуктах питания. оказано, что такие сорбенты по своим химико-аналитическим характеристикам не только не уступают, но и по ряду параметров превосходят сорбенты, модифицированные другим способом.

Исследование процесса концентрирования веществ с использованием полимер-стеклоуглеродного электрода

ерекотий В.В., Цюпко Т.Г., Темердашев З.А., Березина Н. .
Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

Одной из актуальных задач в области вольтамперометрии является создание новых, высокочувствительных сенсоров. Решение этой задачи в настоящее время сводится к выбору органических реагентов, избирательно взаимодействующих с определяемыми компонентами системы и способных в виде малорастворимых соединений концентрироваться на поверхности стеклоуглеродного (СУ) сенсора, что позволяет значительно повысить чувствительность рабочего электрода. В качестве органических агентов широко используются красители основного типа, родамины и

гетероциклические соединения. Нами установлено, что кристаллический фиолетовый (КФ), взаимодействуя с молекулярным йодом, образует малорастворимое соединение, которое является электроактивным. Это послужило предпосылкой к созданию методики адсорбционного инверсионно-вольтамперометрического определения йода в объектах окружающей среды. При этом особый интерес представляет изучение механизма процесса концентрирования электроактивного соединения на поверхности СУ электрода. В работе предложен оригинальный подход к решению этой задачи. Исследование поляризационных процессов, протекающих на границе раздела фоновый электролит–поверхность сенсора, проводили методом циклической вольтамперограммы с использованием полимер-стеклоуглеродного электрода. В качестве материала для изготовления полимерного покрытия использовали 7% раствор перфторированного сульфокатионита МФ-4СК (отечественный аналог Nafion (США)) в изопропанол. Нами выбраны оптимальные условия получения полимерного покрытия с пористостью достаточной для диффузии в объеме полимера органического агента и его соединения с йодом к поверхности стеклоуглеродного электрода. Циклические вольтамперограммы, полученные в диапазоне потенциалов от 0,65 до –0,95 В, свидетельствуют о достаточной электропроводности полимерной пленки.

При этом установлено, что она не дает в указанном диапазоне потенциалов пиков. При последовательном введении в фоновый электролит КФ и йода наблюдается появление пиков как на катодной, так и на анодной ветвях циклограммы. С целью выяснения природы пиков поверхность СУ электрода предварительно модифицировали КФ и КФ с йодом в пленке полимера. Было установлено, что полимер переходит в форму КФ^+ , который является противоионом в матрице МФ-4СК, и локализуется вблизи сульфогрупп. Анализ полученных вольтамперограмм, позволяет заключить, что образование малорастворимого соединения КФ с электрогенерированным йодом происходит на границе раздела поверхность СУ электрода–полимерное покрытие с последующим его накоплением. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 02-03-06541 и 01-03-32187).

Плівки на основі оксиду силіцію, модифікованого полімерними іонообмінниками: властивості та застосування в аналізі

Наджафова О.Ю.¹, Тарасов В.В.², Рачинська І.В.¹,
Гордієнко І.В.¹, Конавєс С.²

¹ *Національний університет ім. Тараса Шевченка, Ки в, Укра на*
² *Department of Chemistry, Tufts University, Medford, MA, USA*

Модифіковані аналітичними реагентами сорбенти на основі оксиду силіцію знайшли широке застосування в аналізі слідових кількостей екоотоксикантів. Одним з перспективних способів одержання таких сорбентів є золь – гель технологія, що дозволяє вводити різноманітні молекули модифікатора в матрицю на стадії синтезу сорбенту та створювати порошки, моноліти, тонкі плівки - покриття з наперед заданими хіміко – аналітичними властивостями. В даній роботі одержано тонкі плівки на основі оксиду силіцію, модифікованого поліелектролітами: полідіаллілтриметиламоній хлоридом (PDMDAAC) та полівінілсульфокислотою (PVSA), які були нанесені на поверхню твердих носіїв- скляних пластин або ультрамікроелектродів (УМЕ) на основі золота. Методами оптично, скануючо електронно мікроскопі показано, що поверхня одержаних плівок однорідна, мезопориста. Товщина покриття сягає 0,6 – 1,2 мкм. Плівки прозорі, механічно та хімічно стійкі, мають іонообмінні та електропровідні властивості. Хіміко – аналітичні властивості скляних пластин та УМЕ, модифікованих тонким шаром SiO_2 – PDMDAAC або SiO_2 – PVSA вивчали методами оптично спектроскопі, потенціометрії та амперометрії на прикладі концентрування та визначення катіонів: Cu (II), Al (III), Fe(II) та аніонів: $\text{F}\ddot{\text{e}}\text{CN})_6^{3-}$, метилового оранжевого (MO) і люмогалліону (LG). Показано, що за оптимальних умов одержання плівок рівновага сорбції протионів встановлюється за 15 – 30 хв. На основі одержаних ізотерм сорбції визначена концентрація активних груп на поверхні SiO_2 – PDMDAAC та SiO_2 – PVSA, яка відповідно становить: $1,5 \cdot 10^{-5}$ і $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Сорбенти легко регенеруються та можуть бути використані багаторазово. На основі проведених досліджень розроблені методики визначення іонів Fe(II), Al (III) за допомогою скляних пластин, покритих відповідно SiO_2 – PVSA та SiO_2 – PDMDAAC – LG (MB= 20 – 30 мкг/л) методами спектрофотометрії, а також Cu (II), Se(IV) за допомогою УМЕ, модифікованих плівками SiO_2 - поліелектроліт із застосуванням циклічно та інверсійно вольтамперометрії. Показана потенційна можливість застосування одержаних композитних покриттів як активних елементів електрохімічних і оптичних сенсорів.

Получение, изучение и использование в анализе модифицированных аналитическими реагентами кремниесодержащих золь-гель материалов

Моросанова Е.И.

химический факультет, М У им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

Золь-гель технология – удобный и универсальный метод функционализации материалов. Синтез модифицированных аналитическими реагентами золь-гель материалов основан на введении закрепляемого реагента в раствор, в котором протекает гелеобразование, с последующим полным или частичным высушиванием созревшего геля. Разработка новых способов получения модифицированных золь-гель материалов и изучение их физико-химических свойств важны и актуальны для широкого внедрения этих перспективных материалов в практику химического анализа. Использование новой фторидсодержащей добавки, ускоряющей гелеобразование в системе тетраэтоксисилан : этанол : вода, и впервые предложенного высушивания влажных гелей в микроволновом поле позволило разработать быстрый способ получения модифицированных кремнийсодержащих золь-гель материалов с заданными характеристиками (удельной поверхностью, диаметром пор, концентрацией иммобилизованного реагента). С использованием нового способа осуществлена иммобилизация комплексообразующих органических реагентов (гидроксихинолинов, азосоединений, производных трифенилметана и ксантона, фенантролинов и других соединений), ионов металлов (меди(), кобальта(), железа(III)), гетерополисоединений (молибдофосфорной кислоты и ее аммонийной соли, реактива Вавеле); реагентов, вступающих в реакции азосочетания (1-, 2-нафтолы, 2,7-диоксинафталина, N-(1-нафтил)-этилендиамина), диазотирования-азосочетания (сульфаниловой и хромотроповой кислот) и окислительной конденсации (4-аминоантипирина). Установлены факторы, определяющие удерживание реагентов кремнийсодержащими золь-гель материалами. Разработаны методические подходы к изучению особенностей протекания гетерогенных реакций с участием модифицированных золь-гель материалов и получены данные о кислотно-основных, комплексообразующих, окислительно-восстановительных свойствах аналитических реагентов, иммобилизованных в золь-гель материалах. Включение аналитических реагентов в кремниевые золь-гель материалы приводит к усилению их кислотных свойств, по-видимому, из-за взаимодействия их подвижных атомов водорода с силанольными группами в объеме кремнеземной матрицы. Установлено, что в ксерогелях кремниевой кислоты возможно образование комплексных соединений состава 1:1, 1:2,

1:3, тогда как образование соединений состава 1:4 затруднено стерически. Константы равновесия гетерогенных реакций комплексообразования изменяются симбатно константам устойчивости комплексов в растворах, что позволяет прогнозировать аналитические свойства иммобилизованных комплексообразующих реагентов. Включение молибдофосфорных гетерополисоединений (удобных аналитических реагентов для определения восстановителей) в золь-гель материалы улучшает их аналитические свойства. Выявлено повышение селективности реакции окислительной конденсации фенолов с 4-аминоантипирином в результате его иммобилизации, а также возможность протекания в золь-гель материалах реакций азосочетания и диазотирования-азосочетания. олучены данные о скорости гетерогенных процессов с участием модифицированных золь-гель материалов и установлено влияние различных факторов (структурных характеристик, а также микроволнового излучения и ультразвука). Микроволновое излучение интенсифицирует все стадии гетерогенного процесса, в три-четыре раза уменьшая время, необходимое для достижения равновесия. В докладе будет сообщено о результатах использования новых модифицированных золь-гель материалов для сорбционного концентрирования, твердофазно-спектроскопического и тест-определения ионов металлов, неорганических анионов, поверхностно-активных веществ и органических соединений. рочность и оптическая прозрачность, разнообразие форм (порошки, пленки, монолиты), возможность реализации в твердой фазе аналитических реакций различных типов (комплексообразования, окисления -восстановления, синтеза), а также простота и технологичность получения определяют целесообразность гелей и ксерогелей для разработки чувствительных способов определения неорганических и органических соединений. На основании систематического исследования сформулированы требования к физико-химическим характеристикам модифицированных золь-гель материалов (удельная поверхность, диаметр пор, концентрация иммобилизованного реагента), определяющим их эффективное аналитическое использование, а также выбраны условия концентрирования и определения разнообразных неорганических и органических соединений. В докладе будут приведены и обсуждены метрологические характеристики разработанных способов твердофазно-спектроскопического и тест-определения неорганических и органических соединений и перспективы использования модифицированных золь-гель материалов в проточных и электрохимических методах анализа. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-03-32391) и НАТО программа "Наука для мира" (проект SfP 974373).

Пробопідготовка та аналіз деяких галогенідних та халькогенідних напівпровідникових матеріалів

Базель Я.Р., Балог Й.С., Воронич О.Г., Студеняк Я.І., Кормош Ж.О.
Ужгородський національний університет, м.Ужгород, Україна

ерспективними функціональними матеріалами для електронно техніки є складні галогенідні та халькогенідні сполуки. Технології вирощування та дослідження фізико-хімічних властивостей неможливі без надійного аналітичного контролю. Особливості аналізу таких матеріалів полягають в обмеженій масі зразка – монокристалу чи тонкої плівки. Можливості “прямих” (класичних) аналітичних методів (гравіметрія, титриметрія) для таких умов обмежені невисокою чутливістю. Тому для визначення кожного основного компонента, так і легуючих добавок частіше використовують фізико-хімічні та фізичні методи. Проте відсутність стандартних зразків для такого ряду матеріалів викликає питання щодо правильності результатів аналізу, отриманих такими методами. Похибка результатів, виражена значенням відносного стандартного відхилення S_r , не повинна перевищувати 0,03-0,05. Як показали наші дослідження, у багатьох випадках цим вимогам задовільняють екстракційно-фотометричні методи аналізу, що базуються на вилученні і наступному фотометруванні екстрактів іонних асоціатів елементів з основними барвниками. Це дозволило нам розробити нові ефективні методики визначення цілого ряду елементів (Zn, Pb, Ag, Zn, Tl, Bi та ін.) у малих зразках складних напівпровідникових матеріалах з необхідними хіміко-аналітичними властивостями. За оптимальних умов визначення того або іншого елемента похибка виміру аналітичного сигналу складає 2-6%, а при диференційному варіанті близько – 1%. В цьому випадку основний вклад у загальну похибку вносить пробопідготовка зразків, тобто переведення зрідненої форми, зручної для вимірювання аналітичного сигналу. Всі піддані аналізу зразки можна розділити на дві групи. До першої відносять галогенідні сполуки Cs(Rb)-Pb(Hg,Bi)-Cl(Br), Tl-Pb(Ge,Ga)-Cl(Br,I), які розчинні у розведених кислотах (іноді – навіть у воді). Речовини другої групи (халькогеніди) – Pb(Ag,Sn)-P(Ga,Ge)-S(Se) розчиняються шляхом відповідної обробки кислотами при нагріванні. Найчастіше для цього придатні суміші HNO_3+HCl , інколи $HNO_3+H_2SO_4$. Розчинення проби можна полегшити введенням бромної води, ЕДТА чи пероксиду водню. Запропоновані нами екстракційно-фотометричні методи аналізу з використанням основних барвників є високочутливими, селективними і за умов правильної пробопідготовки можуть бути з успіхом використані для визначення багатьох елементів у складних функціональних матеріалах.

Використання хімічно-модифікованих вугільно-пастових електродів для визначення концентрації важких металів

Бойко В.І., Бочарникова В.М.

*Черкаський державний університет імені Богдана мельницького
м. Черкаси, Укра на*

Одним із найбільш ефективних способів покращення аналітичного сигналу при вольтамперометричному визначенні слідових кількостей речовин є хне попереднє концентрування на поверхні або у фазі індикаторного електроду. Останнім часом поряд з електрокон-центруванням успішно застосовується адсорбційне концентрування. Для визначення вмісту катіонів важких металів нами здійснена спроба розробити вугільно-пастові електроди (В Е), модифіковані речовинами, що утворюють комплекси або важкорозчинні сполуки із зазначеними деполяризаторами. У даній роботі нами проведено систематичне дослідження впливу електрохімічно активації В Е на хні вольтамперометричні градуовальні характеристики. У якості основи для виготовлення електродів використовували стрижні спектрального вуглецю марки В-3. арафін медичний виконував функцію в'язучо речовини. У якості модифікаторів використовували неорганічні та органічні речовини, що давали специфічні реакції з досліджуваними йонами. На те, що введення модифікатора до складу пасти підвищує адсорбцію деполяризатора, вказує зростання піка струму відновлення, в порівнянні з величинами одержаними на двокомпонентних електродах. Електрохімічна обробка електроду полягала в накладанні на нього певного числа циклів прямокутно форми з позитивним потенціалом, рівним 1,5 В (2,0; 2,5; 3,0 В) тривалістю 1 с і негативним потенціалом, рівним $-1,0$ В і тривалістю 0,01 с у розчині фону. Для цього використовували потенціостат И-50-1.1, що керувався програматором Р-8. ри дослідженні розчинів солей, що містили катіони важких металів в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-7} \div 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л градуовочні графіки, що одержали на електродах, що не підлягали активації, мали вигляд кривих з насиченням. ри послідовному накладанні позитивних та негативних імпульсів, вище зазначених потенціалів у кількості 5000 градуовальна крива набувала прямолінійного вигляду. Ступінь підвищення активності визначається природою модифікатора та режимом електрохімічно активації.

Исследование нативных свойств парвальбумина, иммобилизованного на поверхности кремнезема, как чувствительного элемента сенсоров на ионы Ca^{2+}

Лобанов В.В., Бурлаенко Н.А.* , Гребенюк А.Г., Дацюк А.М., Чуйко А.А.

Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины,

**Институт физической химии Национальной академии наук Украины,*

Киев, Украина

Методом пьезоэлектрического взвешивания изучена реакция $2\text{Ca}^{+2} + \text{A} \rightleftharpoons [\text{Ca}_2 \text{A}]$ связывания ионов кальция парвальбумином (А) – простейшим представителем так называемых Ca^{+2} -связывающих белков. арвальбумин карпа рI 4,25 ковалентно пришивался к кремнезему, предварительно нанесенному на пьезорезонансную пластину – рабочий элемент микровесов. Из экспериментально полученной зависимости массы связанного кальция от времени, вычислены константы прямой и обратной реакций (см. рис.). Найденное нами значение константы прямой реакции, лежит в пределах $(6,22 \pm 0,82) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$, что ощутимо ниже литературных данных для раствора ($6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$). Анализ условий проведения опытов позволил минимизировать возможные экспериментальные погрешности, что вместе с разнообразием используемых статистических методов обработки данных убедили нас в достоверности полученных результатов. Упомянутое расхождение может иметь два объяснения: иммобилизация парвальбумина на поверхности кремнезема приводит к некоторому блокированию основных центров связывания; контакт молекулы парвальбумина с поверхностью кремнезема приводит к утрате нативных свойств белка. С целью выяснения причин такого расхождения были выполнены квантовохимические расчеты электронного и пространственного строения CD- и EF-петель молекулы А, ответственных за связывание ионов кальция. Установлено, что при иммобилизации белка на поверхности кремнезема частично искажается его третичная структура, что приводит к понижению связывающих свойств парвальбумина. Это искажение выражается в разрыве некоторых водородных связей, обеспечивающих устойчивость спиральных С, D, E и F участков молекулы и в нарушении так называемой β -складчатой структуры.

Electrochemical Sensors Based on Silica-Metal Oxide Obtained by Sol-Gel Method

Gushikem Yoshitaka

Instituto de Qu mica, Unicamp, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

Mixed oxides of the $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ type have been prepared by the sol-gel processing method. Materials having additional advantages, such as improved mechanical and thermal stability and higher specific surface areas, have been obtained. Gel or xerogel prepared by this procedure method are interesting materials for electrode modification, especially because they are electro-inactive in aqueous medium, they can be used as supports for electroactive species by adsorption or entrapment during their formation. They display large surface areas and offer great ion exchange capacities via their silanol groups. The versatility of the sol-gel process to prepare modified electrodes and for biomolecules immobilization has an additional advantage to be exploited. For instance, under appropriate preparation conditions, it allows tailoring of materials with controlled pore diameters to permit analyte diffusion into the matrix and to prevent the enzyme from leaching during the operation. We report the general procedures in preparing and featuring of such materials. Metallated porphyrins and phtalocyanines, horse radish peroxidase and various redox dyes have been successfully immobilized on binary oxides $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ [M= Zr (IV), Ti (IV) and Nb (V)] or on ternary systems $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Phosphate}$ or $\text{SiO}_2/\text{M}_x\text{O}_y/\text{Antimonate}$ [M= Zr(IV) and Ti(IV)]. Electrodes made by using these materials have been used as sensors or biosensor for chemical analyses of dissolved oxygen in natural water, NADH, phenol and hydrazine.

YG is indebted to Finep/Pronex, CNPq and Fapesp for financial support

Conducting polymers as layers for solid state gas sensors

Janata J

School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30327, USA

Interaction of gas molecules with semiconductors can be regarded as a form of doping. When it takes place the internal energy of the semiconductor changes, which is reflected in the change of the work function of the polymer. When only a fraction of the charge density is involved the guest molecule and the host matrix form a charge-transfer complex. The slope of the work function /concentration dependence has a fractional value of the typical Nernst slope reflecting the partial charge transfer due to the formation of the charge transfer complex.

The modulation of work function as a transduction principle is important for an entire class of potentiometric solid state chemical sensors for gases. The ability to precisely tune the electron affinity of the organic semiconductor was demonstrated for several conducting polymers of the polyaniline family. In that case the electron affinity of the matrix can be adjusted either by control of the redox state, by protonic dopig or both.

Functionalized Materials for Chemical Sensing Supramolecular Strategies for Nano- and Microtechnologies

Lieberzeit Peter, Dickert Franz L.

Institute of Analytical Chemistry, Vienna University, Vienna, Austria

Self-organization of materials directly on a chip has proven to be an excellent tool in chemical sensing. There is virtually no restriction regarding the transducer devices (e.g. optical waveguides, mass-sensitive transducers or surface plasmon resonance chips) or analytes (from monomolecular substances and complex mixtures to microorganisms). Self-assembling of thiols of different chain lengths on gold surfaces or activated silanes on quartz, respectively, leads to height modulated monolayers forming cavities capable of including analytes. This can be realized for thiol modified quartz-micro-balances (QCM) or surface-acoustic-wave sensors on which a covalent anchoring is possible. Thus, selective surfactant detection in water or vapor monitoring of e.g. halogenated or aromatic hydrocarbons down to a few ppm is possible. Molecularly imprinted polymer (MIP) layers (polyurethane, -acrylate/-styrene) were used to selectively detect neutral organic molecules in gaseous and liquid phase by quartz crystal microbalances (QCMs) and SAWs (resonance frequencies up to 1 GHz). Detection limits in the ppb-range are possible e.g. for polyaromatic hydrocarbons in water or xylenes in air. Imprinting techniques allow the design of sensors meeting the challenges of highly complex analytical tasks such as monitoring degradation processes in automotive engine lubricants or edible oils. Materials used are preferably inorganic polymers generated by a sol-gel process which were doped with basic centers to re-include oxidation products. The sensor responses are correlated with classical oil degradation parameters such as the Total Acid Number (TAN). When applying these layers in gaseous phase they have the potential to differentiate between n-alkanes and iso-alkanes according to their respective „Wiener Index“. Therefore a tool for the prediction of sensor effects for a certain layer is given. We also developed a surface imprinting process based on a stamping procedure to effectively detect microorganisms, such as yeasts. The honeycomb-like yeast MIPs reflect the size distribution of a cell population. We could show that *S. cerevisiae* imprinted polyurethane can exclusively detect yeasts

without cross-selectivities to Gram positive or negative bacteria. The concept was successfully extended to *tobacco mosaic virus* (TMV). We currently observe sensitivities down to 5 ng/ml and selectivities of around 10^4 compared to *human rhinovirus*.

Electroanalysis with silica-based materials and organically-modified silicas

Walcarius Alain

*Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME
Unite Mixte de Recherche UMR 7564, CNRS - Universite H. Poincare Nancy I,
405, rue de Vandoeuvre, F-54600 Villers-les-Nancy, France*

Notwithstanding the attractive surface properties of pure silica, the numerous forms of organically-modified silicates obtained by grafting organic groups to the silica backbone, and the versatility of sol-gel chemistry to prepare a wide range of materials with tailor-made characteristics and properties, the implication of silica-based solids in electrochemistry is rather recent. Indeed, these materials display fascinating surface chemistry (i.e. adsorption capacity, acid/base chemistry, ability to be chemically modified) and they can be prepared with selected chemical and physical characteristics that could be advantageously exploited in electroanalytical chemistry. The purpose of this conference is to give a short overview on the electroanalytical applications of silica-modified electrodes including the preparation methods, their basic electrochemical characterization, and their interest in chemical sensing or in the development of biosensors [1-3]. After a brief account on pure silica, special emphasis will be laid on electrodes modified with organic-inorganic hybrids (amorphous or crystalline, both obtained either by post-synthesis grafting or co-condensation). Three main strategies were applied to fabricate silica-modified electrodes: (1) the dispersion of a silica-based solids within a conductive composite matrix (mainly carbon paste), (2) the deposition of a silicate or an organically-modified silicate on a solid electrode surface, and (3) the preparation of ceramic-carbon composites. Examples of analytical applications include the preconcentration of analytes prior to their electrochemical detection, ion exchange and permselectivity at the electrode surface, or the field of biosensors by exploiting the efficient immobilization of the enzyme and/or the mediator in sol-gel silicates. In particular, the presentation will focus on the use of grafted silicas as electrode modifiers for the accumulation of heavy metal species as Cu^{II} and Hg^{II} . The interest of the recently discovered crystalline mesoporous silicas will be discussed, especially with respect to improvement in accessibility to the binding sites and increase in mass transfer rates within the material.

Гидрофобизированная пористая кремнеземная матрица в качестве покрытия для пьезокварцевых сенсоров, чувствительных к примесям паров углеводородов

Филиппов А. ., огорелая Л.М., Манорик .А.

Институт физической химии им. Л.В. Исаржевского НАН Украины

роблема создания чувствительных и надежных сенсоров для обнаружения и определения микропримесей органических веществ, в частности, углеводородов, в воздухе, несмотря на достаточно большой возраст, весьма актуальна и в настоящее время. Для практического применения в этом отношении наиболее перспективными устройствами могут быть пьезокварцевые резонаторы (Р). Для датчиков на углеводороды в качестве сенсорного покрытия обычно используют пленки из гидрофобных полимеров, жирных кислот и других непористых материалов [1,2], увеличение толщины которых не приводит к желаемому увеличению чувствительности датчика из-за диффузионных ограничений. В настоящей работе исследована возможность использования для указанных целей Р с покрытием из пористой кремнеземной матрицы, гидрофобизированной с помощью гексаметилдисилоксана (HMDS), полистирола, метилметакрилата, стеариновой кислоты, либо комплексов меди с гидрофобными β -дикетонатами. Для формирования на электродах Р тонкой пленки из мезопористого кремнезема нами был использован кислотный золь на основе раствора тетраэтоксисилана (TEOS) в этаноле (EtOH) с добавкой воды, подобный описанному в работе , но в отличие от последнего вместо HCl и в качестве АВ нами использовалась додецилбензолсульфо кислота DBBS. Гидрофобизирующий компонент (например, HMDS) либо добавлялся к этому золью перед нанесением его на электроды Р, либо наносился дополнительно на кремнеземную матрицу после ее формирования и экстракции из нее DBBS. Сравнительные испытания по сорбции паров н-гексана показали, что полученные таким образом покрытия на Р, как правило, оказываются на порядок чувствительнее и в то же время более быстродействующими, чем покрытия, изготовленные из тех же гидрофобных веществ без кремнеземной матрицы. Оба типа покрытий проявляют чувствительность не только к парам н-гексана или других углеводородов, но также (в той или иной мере) и к парам спиртов, кетонов и других органических соединений. Достигнутая при этом чувствительность по отношению к парам н-гексана (0,046 гц/ppm) пока не превышает известные в литературе наилучшие результаты для сенсоров на основе поверхностных акустических волн с покрытиями из высокодисперсных полимеров . Однако, предлагаемый нами подход к формированию кремнеземной пористой пленки на электродах Р может быть, по нашему

мнению, довольно универсальным для сенсорной техники, поскольку путем функционализации такой пленки можно управлять ее селективностью по отношению к тем или иным анализатам.

Development of potentiometric biosensor for detection of potato glycoalkaloids

Soldatkin Alexey P. ¹, Arkhypova Valentyna N. ¹,

Dzyadevych Sergei V. ¹, Nazarenko Elena A. ², Korpan Yaroslav I. ², El'skaya Anna V. ¹, Martelet Claude ³, Jaffrezic-Renault Nicole ³

¹*Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Science of Ukraine*, ²*Ukrainian Centre of Biosensors, Kiev Ukraine*

³*Ecole Centrale de Lyon, IFoS UMR 5621, BP 163, 69131 Ecully Cedex, France*

A potentiometric biosensor for detection of glycoalkaloids in potatoes has been developed using pH-sensitive field effect transistor as transducer and enzyme butyryl cholinesterase as a biorecognition element. By using this biosensor and enzyme inhibition effect, the total potato glycoalkaloids can be measured in the concentration range 0.2 – 100 μM . The responses of the developed biosensors were reproducible with a relative standard deviation about 1,5 % and 5 % for intra- and inter-sensor responses, respectively. Moreover, due to the reversibility of the enzyme inhibition, the same sensor chip with immobilised butyryl cholinesterase can be used several times (for at least 100 measurements) after a simple washing by a buffer solution and can be stored at 4°C for at least three months without any significant loss of the enzymatic activity. Furthermore, it has been shown, that biosensor approach can be used for studying the enzyme inhibition mechanisms.

Glycoalkaloids concentrations in different potato juice samples were determined by such biosensor, and a good correlation with the real content was revealed.

Acknowledgements: The authors wish to thank the NATO (Grant # LST.CGL. 977342) and INTAS (FOOD-INTAS Grant # 00-151) for funding of this research.

Чувствительные покрытия сенсоров на пары гидразина на основе комплексов меди (I) с олефинами

Бурлаенко Н.А., огорелая Л.М., Манорик .А., Шульженко А.В.
Институт физической химии им.Л.В. Исаржевского НАН Украины

В настоящее время очевидна актуальность работ, направленных на обоснование, разработку и создание надежных и дешевых датчиков

контроля загрязненности атмосферы различными токсичными веществами на уровне ДК. К числу таких устройств можно отнести пьезокварцевые резонаторы (Р), на поверхность которых нанесен тонкий слой химического вещества, способного избирательно и обратимо поглощать анализируемый газ. В данной работе представлены результаты исследования гетерофазных реакций, протекающих на поверхности Р между парами гидразина и π -комплексами меди(I) с целью установления возможности использования этих комплексов в качестве чувствительных покрытий сенсоров на гидразин. Были синтезированы и исследованы молекулярные π -комплексы меди(I) дивинилбензолом, аллиламином, а также ионные π -комплексы с диаллиламином и малеиновой кислотой. Для формирования тонкой пленки комплексов на поверхности Р использовали их спиртовые растворы. Исследование кинетики гетерофазных реакций проводили в изотермическом режиме при температуре $25,0 \pm 1,0$ °С в диапазоне концентраций гидразина $1,0-10,0$ мг/м³. олучены масс-частотные характеристики взаимодействия паров гидразина с комплексами. оказано, что способность данных комплексов к быстрому и обратимому присоединению N₂H₄ зависит от их строения. Так, взаимодействие молекулярных π -комплексов меди(I) с гидразином приводит к их постепенному разложению, в то время как ионные π -комплексы меди(I) способны обратимо присоединять гидразин. редложена кинетическая модель реакции взаимодействия паров N₂H₄ с π -комплексом меди(I) с малеиновой кислотой. Рассчитаны кинетические параметры данной реакции – константы скорости и константа равновесия. Установлено, что чувствительность Р с данным комплексом составляет $64,2 \pm 3,0$ Гц/л/мкг, что позволяет определять гидразин на уровне 1 ДК промзоны.

Использование полиакриловой кислоты и полиакрилатов металлов для получения чувствительных слоев сенсоров и синтеза порошков металлов

Бухтияров В.К., Гребенников В.Н., Троцюк И.В., Манорик .А.

Институт физической химии им.Л.В. исаржевского НАН Украины, Киев, Украина. E-mail: natbur@burla.kiev.ua

ри полимеризации акриловой кислоты в присутствии β -дикетонатов марганца(III) – инициаторов свободнорадикальной полимеризации - в водном растворе с выходом до 100% образуется высокомолекулярная полиакриловая кислота (АК).

Непосредственно на поверхности пьезокварцевого резонатора осуществлен контролируемый методом пьезокварцевого взвешивания синтез

тонких пленок АК из акриловой кислоты в присутствии триацетилацетоната марганца(III) при различных режимах полимеризации (из газовой фазы, в водном растворе, в массе).

Исходя из АК получены полиакрилаты металлов. Исследованы сорбционные характеристики АК и полиакрилатов металлов по отношению к парам воды и аммиаку.

Изучены реакции восстановления ионов металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+) в присутствии АК.

Сорбционные характеристики тонких слоев АК, полиакрилатов металлов, а также функционализированных материалов на основе АК и мелкодисперсных порошков металлов изучены как методом пьезокварцевого микровзвешивания, так и новым методом пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле на приборе оригинальной конструкции, позволяющем исследовать химические превращения малых масс образцов (10^{-6} – 10^{-7} г), сопровождающиеся изменением их электронных или магнитных свойств.

Магнитные пьезокварцевые весы и метод пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле

Гребенников В.Н., Манорик .А., Шульженко А.В.,
Бухтияров В.К., Федоренко М.А.

*Институт физической химии им. Л.В. Исаржевского НАН Украины
г.Киев, Украина*

Магнитные пьезокварцевые весы - устройство для исследования магнитных свойств тонких слоев или пленок магнитных материалов и химических процессов с их участием методом пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле при массе исследуемых образцов вплоть до 10^{-8} г. Устройство регистрирует отклик в виде изменения частоты пьезокварцевого резонатора (КР) как на массу веществ, которые зафиксированы на поверхности электрода КР и обладают магнитными свойствами либо приобретают или теряют их в процессе химических реакций, так и на взаимодействие масс этих веществ с неоднородным магнитным полем (НМ). Установлено, что независимо от природы изучаемого магнетика величина отклика пьезокварцевых микровесов в магнитном поле пропорциональна массе исследуемого магнетика, а также при постоянной массе магнетика пропорциональна величине градиента магнитного поля. В тоже время крутизна прямолинейных экспериментальных зависимостей изменения частоты от величины градиента магнитного поля определяется природой исследуемого магнетика

(ферро-, пара- или диамагнетик). Величины откликов пьезовесов, для разных магнетиков в НМ существенно отличаются от величин соответствующих откликов при отсутствии поля, что позволяет измерять магнитные свойства материалов различной природы или следить за их изменением во времени, работая с массами образцов в микро- или нанограммовом диапазонах. В основе принципа действия устройства и метода пьезокварцевого микровзвешивания в неоднородном магнитном поле (МВ в НМ) лежат положения теории распространения упругих волн малой амплитуды в анизотропной среде. Согласно этим положениям, на резонансную частоту пьезокварцевого элемента, совершающего колебания сдвига по толщине, можно влиять либо изменяя его частотно-задающий геометрический размер, либо упругие свойства пьезокристалла вследствие прямого пьезоэффекта. Поскольку частотно-задающий размер можно изменять нанесением вещества на поверхность электрода КР, то приложении силы F к закрепленной на электроде КР массе вещества, влияет на изменения упругих свойств пьезокристалла. Оказано, что для элемента массы dm , распределенной равномерно по поверхности электрода КР площадью S , вклад в общее относительное изменение частоты КР вносят две компоненты:

$$df = -\frac{f_0^2}{\rho \cdot N_f} \cdot \frac{dm}{S} + f_0 \cdot K_F \cdot dF, \quad (1)$$

где $N_f = f_0 \cdot h_o$ - частотный коэффициент, f_0 - собственная частота КР, K_F - коэффициент силочувствительности пьезоэлемента. Вклад в (1) от первой компоненты, определяющей изменение частоты колебаний КР, обусловлен увеличением частотно-задающего размера пьезоэлемента. Вклад от второй компоненты обусловлен изменением упругости материала, инициируемым внешними усилиями, создающими малые механические напряжения в теле пьезоэлемента. Обе компоненты в (1) работают одновременно, если КР с исследуемым образцом магнетика (ферро-, пара-) поместить в область НМ. Учитывая, что величина силы взаимодействия образца с НМ зависит от удельной магнитной восприимчивости образца χ и пропорциональна его массе, а также величине градиента магнитного поля напряженностью H , то (1) преобразуется к виду:

$$df = -\frac{f_0^2}{\rho \cdot N_f \cdot S} \cdot dm_d + \left[f_0 \cdot K_F \cdot (\chi - \chi_0) \cdot H \frac{dH}{dz} - \frac{f_0^2}{\rho \cdot N_f \cdot S} \right] \cdot dm_m, \quad (2)$$

где dm_d и dm_m - относятся соответственно к массам диамагнетика и ферромагнетика, причем $dm = dm_d + dm_m$.

олученные зависимости (1) и (2) подтверждены экспериментально. Они легли в основу метода МВ в НМ и использованы при разработке

конструкции соответствующего устройства, которое представляет собой многоканальные магнитные пьезокварцевые весы, позволяющие работать в газообразных средах различного состава в изотермическом режиме и в вакууме. Сбор и обработка информации при измерениях осуществляется в реальном масштабе времени под управлением ЭВМ. Возможности метода МВ в НМ и устройства “магнитные пьезокварцевые весы” проиллюстрированы на примере исследования химической активности, в том числе коррозионной стойкости, тонкодисперсных порошков, полученных из ферромагнитных материалов сплава системы железо-неодим-бор, с размерами частиц от нескольких десятков до сотых долей микрометра, которые используются для производства высокоэнергетических постоянных магнитов. Исследованы свежеприготовленные тонкодисперсные частицы состава $Fe_{14}Nd_2B$ и $Fe_{77}Nd_{15}B_8$, о коррозионной стойкости которых судили по кинетическим кривым, характеризующим поведение микрочастиц в воздушно-газовой среде, создаваемой в испытательной камере устройства при постоянных градиенте магнитного поля, температуре и относительной влажности.

Ионоселективные сенсоры, обратимые к водорастворимым азотсодержащим витаминам

Карандеев К.Г., Карандеева Н.И., Ткач В.И.

Днепропетровский государственный центр стандартизации, метрологии и сертификации; Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

В последнее время использование ИСЭ получило широкое развитие при анализе органических физиологически активных веществ. Разнообразие подходов к анализу данных веществ вызывает необходимость разработки новых ИСЭ, обладающих рядом преимуществ (доступность, портативность, избирательность) по сравнению с другими электрохимическими сенсорами. Целью данной работы была разработка ИСЭ на водорастворимые витамины V_1 и V_6 и установление оптимальных условий количественного определения этих витаминов ионометрическим методом. На основе сложных органических ионных ассоциатов разработаны ИСЭ для анализа витаминов V_1 (тиамина хлорид) и V_6 (пиридоксина гидрохлорид). В работе использовали 12-молибдофосорную кислоту (МФК), 0,3 М серную кислоту, дибутилталат (ДБФ) марки “х.ч.” поливинилхлорид марки С-70, витамины V_1 , V_6 фармакопейной чистоты. ластифицированную поливинилхлоридную мембрану ИСЭ изготавливали по известной методике. Как электродноактивное вещество (ЭАВ) использовали синтезированные

ассоциаты витаминов В₁, В₆ с МФК. Установлено, что концентрация ЭАВ $7,5 \cdot 10^{-3}$ и $8,0 \cdot 10^{-3}$ соответственно в фазе мембраны в пересчете на пластификатор (ДФФ) обеспечивает оптимальные электродные характеристики ИСЭ. Так, наклон электродной функции близок к нернстовскому и составляет 55,5 мВ/рС и 57,0 мВ/рС для витаминов В₁ и В₆ соответственно. Интервал линейности функции – $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Дрейф потенциала ИСЭ – $\pm 5-7$ мВ/сутки. Измерения проводили при помощи иономера ЭВ-74. Как электрод сравнения использовали хлорсеребрянный электрод ЭВЛ – 1МЗ. Градуировочный график зависимости потенциала ИСЭ от логарифма концентрации витаминов В₁, В₆ получали измеряя потенциал электрода в стандартных растворах витаминов с диапазоном рН 6,0-8,0. Используемая методика количественного определения витаминов В₁, В₆ с ИСЭ отличается достаточной чувствительностью и позволяет осуществлять контроль содержания вещества как в готовом продукте (инъекционные формы) так и в случае использования ИСЭ для целей технологического контроля при производстве витаминов В₁, В₆.

Электрохимический сенсор для определения поливинилпирролидона

Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Микуленко О.В., Чмиленко Т.С.

*Днепропетровский национальный университет, химический факультет
Днепропетровск, Украина*

Широкое применение поливинилпирролидона (В Д) в медицине в качестве дезинтоксикационного, диспергирующего, солюбилизующего средства, в качестве связующего в таблетках и как плазмозаменителя обуславливает необходимость контроля его содержания в лекарственных препаратах, биообъектах и сточных водах. Для контроля содержания полимерных поверхностно-активных веществ (АВ), наряду с химическими и фотометрическими методами, в настоящее время начали использовать ион-селективные электроды (ИСЭ) [3,4], так называемые потенциметрические сенсоры. ИСЭ широко используются благодаря простому приборному оформлению, широкому диапазону определяемых концентраций, возможности непрерывного определения содержания веществ. прямое потенциметрическое определение В Д в литературе не описано, поэтому нами были разработаны мембранные ИСЭ, обратимые к В Д определенной молекулярной массы ($M_r=8 \cdot 10^3$). Для изготовления ИСЭ использовали поливинилхлоридные мембраны, пластифицированные дибутилфталатом. В качестве электродно-активного вещества (ЭАВ) пластифицированной мембраны ИСЭ использовали аддукты В Д

($M_T=8 \cdot 10^3$) с азокрасителем стильбазо (СБ), а также комплексы металл-краситель- В Д ($M_T=8 \cdot 10^3$). Предварительно было изучено взаимодействие в системах СБ- В Д, металл-СБ В Д методами видимой спектроскопии. Определены составы и условия образования рассматриваемых аддуктов краситель- В Д, комплексов Ме-СБ- В Д. Изучены электродные характеристики разработанных ИСЭ. Рассмотрено влияние введения растворов фоновых электролитов на крутизну электродной функции и диапазон определяемых концентраций В Д (табл.1,2).

Таблица 1 Крутизна электродной функции (S, мВ/рС) ИСЭ, обратимых к В Д, содержащих в качестве ЭАВ аддукты стильбазо- В Д

		Фоновый электролит				
		-	NaCl	NaNO ₃	KCl	KNO ₃
	рС, моль/л	4-7	6-9	6-9	4-9	4-9
Состав ЭАВ	СБ В Д, рН 4,5	14	17	-	13	20
	СБ В Д, рН 10,5	15	14	36	10	10

Таблица 2 Крутизна электродной функции (S, мВ/рС) ИСЭ, обратимых к В Д, содержащих в качестве ЭАВ комплексы Ме-стильбазо- В Д

		Фоновый электролит				
		-	NaCl	NaNO ₃	KCl	KNO ₃
	рС, моль/л	3-9	3-7	3-7	3-8	3-8
Состав ЭАВ	Сu-СБ В Д, рН 7,0	32	13	14	14	16
	Аl-СБ В Д, рН 7,0	28	16	9	12	9
	In-СБ В Д, рН 7,0	28	17	14	11	11

Установлено, что для ИСЭ с использованием в качестве ЭАВ двухкомпонентной системы интервал линейности составляет $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л ($S=15$ мВ/декада), тогда как для трехкомпонентной системы интервал линейности расширяется до $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л, причем крутизна электродной функции (ЭФ) составляет 28-32 мВ/декаду. присутствие фоновых электролитов снижает крутизну ЭФ ИСЭ, содержащих трехкомпонентную систему в качестве ЭАВ. АВ, в частности, синтетические моющие средства (СМС) являются одними из основных загрязнителей сточных и грунтовых вод, поэтому была исследована возможность использования ИСЭ для определения В Д в присутствии СМС, содержащих анионные, катионные и неионогенные АВ. Коэффициенты селективности ИСЭ в присутствии растворов СМС ("Tide", "Gala") определяли методом фиксированного мешающего иона. Для ИСЭ, содержащих в качестве ЭАВ комплексы Ме-СБ- В Д, коэффициенты селективности в 0,1 г/л растворе мешающих ионов составили от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$. редложенные ИСЭ могут быть

использованы для количественного определения содержания В Д ($M_r=8 \cdot 10^3$) в водных растворах.

Полимерные композиционные материалы для сенсоров газообразных соединений

Семко Л.С., Огенко В.М., Шевляков Ю.А.

*Институт химии поверхности национальной Академии наук Украины,
ул. генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина*

В настоящее время разработка новых перспективных материалов для сенсоров, чувствительных к адсорбции газообразных соединений (окиси углерода, аммиака, окислов кислот, метана и др.), привлекает внимание многих исследователей. Известно использование в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) сенсоров полупроводниковых оксидов металлов (олова, цинка, циркония, титана, кобальта). В последнее время используются также оксиды, легированные металлами, смешанные оксиды, композиции полимер – оксид и другие. Однако ряд метрологических характеристик сенсоров не удовлетворяют современным требованиям потребителей. Основным недостатком химических сенсоров является высокая рабочая температура их эксплуатации (преимущественно, выше 200°C для оксидных сенсоров), склонность к образованию стойких химических соединений газов с поверхностью ЧЭ сенсора, большое время десорбции газообразных соединений. Целью данной работы является разработка и изучение адсорбционных свойств новых перспективных композиционных материалов (КМ) для ЧЭ сенсоров, работающих при невысоких температурах ($20 - 40^\circ\text{C}$), а также обладающих малым временем отклика на воздействия газообразных соединений и небольшим временем их десорбции. В связи с этим в качестве ЧЭ для сенсоров нами выбраны КМ на основе полимеров и модифицированного углерода с нанонеоднородной пористой структурой поверхности частиц. Содержание сенсорного компонента в КМ изменяли в широких пределах. В качестве информационного параметра для индикации адсорбции газообразных соединений выбрано объемное электрическое сопротивление (R_x). Его величину для образцов КМ определяли с помощью моста постоянного тока. Значения электрического сопротивления КМ в зависимости от времени воздействия газообразных соединений (τ) на ЧЭ сенсора записывали с помощью самописца на диаграммной ленте. Исследовано влияние малого содержания различных газообразных соединений (паров воды, аммиака, этилового спирта, ацетона, толуола, хлористого водорода и других веществ) на ЧЭ сенсоров различного состава, включающих инертный полимер и

углерод. На основе проведенных исследований выбраны образцы КМ, наиболее чувствительные к парам вышеупомянутых соединений, а также получены серии кривых адсорбционного отклика ($R_x - \tau$) ЧЭ сенсора. Установлено, что исследуемые ЧЭ сенсора отличаются индивидуальной избирательной способностью к различным соединениям. Каждая кривая зависимости электрического сопротивления от времени ($R_x - \tau$), соответствующая процессам адсорбции – десорбции газообразного соединения, характерна только для данного соединения и отличается от кривых других соединений рядом параметров: временем адсорбционного отклика, величиной адсорбции при насыщении, временем десорбции и другими характеристиками. Использование в качестве сенсорного компонента модифицированного углерода позволило получить ЧЭ сенсора с малым временем отклика (1-5 с) и небольшим временем релаксации (до возвращения к исходному сопротивлению) после удаления газообразных соединений. Следует отметить, что ЧЭ сенсора работает при нормальных условиях ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) или при небольшой температуре (до 40°C). При этом невысокая температура требуется только для ускорения десорбции некоторых газообразных соединений с поверхности ЧЭ. ЧЭ сенсора полностью обратимы. На основании проведенных исследований сделано следующее заключение: разработка нового поколения миниатюрных химических сенсоров связано с созданием нанонеоднородных систем, повышением их селективности к определенным газообразным соединениям, увеличением скорости протекания процессов адсорбция-десорбция на поверхности сенсорных материалов.

Исследование процессов, протекающих в оптохемотронном сенсоре

Снежко Д.В., Рожицкий Н.Н.

*арьковский национальный университет радиоэлектроники,
г. арьков, Украина, e-mail: rzh@kture.kharkov.ua*

Предметом исследования является оптохемотронный (ОХ) сенсор. Это вызвано тем обстоятельством, что современная наука и техника требует достижения все более высоких функциональных характеристик приборов и устройств. Однако кардинальное улучшение их качества невозможно без разработки конструкций, основанных на новых явлениях. Одним из таких устройств и является ОХ-сенсор. В основу принципа работы данного сенсора положено явление электрохемилюминесценции (ЭХЛ) – испускание квантов света в процессе электролиза растворов органических веществ. ЭХЛ уже находит применение в различных областях [1,2], наиболее перспективным из которых все же является использование ОХ-сенсора при

анализе химических растворов. На рис.1 представлена упрощенная конструкция такого сенсора.

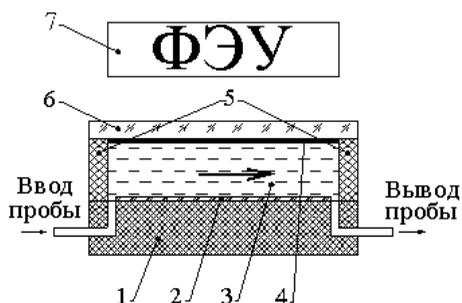
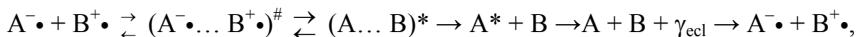


Рис. 1

На рисунке приняты следующие обозначения: 1 – подложка; 2 – электрод; 3 – буферный раствор с пробой; 4 – мономолекулярный слой, нанесенный на электрод 6; 5 – боковые стенки ОХ-сенсора; 6 – прозрачный электрод, с иммобилизованным реагентом; 7 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). В зависимости от назначения сенсора, состава буферного раствора, определяемого вещества, режимов работы и пр. конструкция сенсора может претерпевать некоторые изменения, например, путем введения дополнительных электродов и др. рокачка раствора через ОХ-сенсор может осуществляться непрерывно, либо на время измерения прокачка пробы может останавливаться, после чего проба удаляется из рабочей области ОХ-сенсора промывкой буферным раствором. При разработке конструкции особое внимание следует уделять выбору реагента на заданный аналит (определяемое вещество). Иммобилизация реагента на электроде позволяет в значительной степени повысить вероятность взаимодействия реагента с аналитом. Равильная ориентация реагента на подложке позволяет взаимодействию между аналитом и реагентом проходить по наиболее энергетически выгодному пути, т.е. с наименьшими энергетическими затратами на преодоление активационного барьера. Объектом исследования работы является кинетика рекомбинационных процессов, протекающих в ОХ-сенсоре, которые можно представить в виде следующей схемы:



здесь: $A^- \cdot$ - анион-радикал реагента, $B^+ \cdot$ - катион радикал аналита, знаком * - отмечено возбужденное состояние, γ_{ecl} – квант ЭХЛ сигнала. Методом исследования явилось математическое моделирование при помощи аппарата квантовой химии, как наиболее адекватно описывающего процессы и взаимодействия, протекающие на молекулярном уровне. Это особенно

важно при моделировании молекулярных систем и процессов, протекающих в них, по причине сложности и высокой стоимости эксперимента в данной области исследований. Расчеты проводились полуэмпирическим методом AM1. В качестве пары аналит-реагент в работе рассмотрены соответственно гистамин и антрацен. Гистамин представляет собой биологически важное вещество – медиатор, в процессе развития аллергий отвечающее за многие процессы в организме человека и животных, обнаружение которого в биопробах весьма актуально и необходимо. Были проведены квантово-химические расчеты молекул и ион-радикалов гистамина и антрацена с целью изучения их электронного строения, в результате которых были определены нуклеофильные и электрофильные области – вероятные центры, через которые будет происходить процесс образования переходного комплекса в процессе электрофильно-нуклеофильной атаки. Дальнейшим этапом работы стало построение 3D-профиля энергетической гиперповерхности молекулярной системы, отражающей взаимодействие разноименно-заряженных ион-радикалов аналита и реагента. Изучение 3D-сечения позволяет получить важную информацию о характере взаимодействия, узнать основные характеристики процесса химической реакции. Данные исследования необходимы для определения такой характеристики сенсора, как интенсивность аналитического сигнала, которая прямо пропорциональна скорости рекомбинации ион-радикала. Также рассмотрение энергетической поверхности позволяет сделать заключение о наиболее эффективной ориентации реагента на подложке при его иммобилизации, определить взаимосвязь между структурой реагента и эффективностью его электрохемилюминесценции. Это позволяет проводить оптимизацию сенсоров на различных уровнях – макроскопическое и микроскопическое.

Влияние эфффекторов на активность и стабильность препаратов иммобилизованной галактозооксидазы

Кондакова Л.В., Янишпольский В.В., Тертых В.А.

*Институт химии поверхности НАН Украины,
03680, Киев-164, ул. енерала Наумова 17, Украина*

Интерес к галактозооксидазе вызван возможностью использования препаратов фермента для аналитического определения галактозо-содержащих углеводов в пищевой промышленности и для целей клинической диагностики. В активном центре фермента находятся ионы меди, от валентного состояния которых в значительной мере зависит активность фермента. Цель работы - исследование влияния эфффекторов

(окислителей, ионов тяжелых металлов, динатриевой соли ЭДТА) и способа связывания с поверхностью матрицы на активность и стабильность препаратов иммобилизованной галактозооксидазы. Исследования выполнены с использованием галактозооксидазы из *Fusarium graminearum* ИМВ-1060 полярографическим методом в условиях проточного реактора или в импульсном режиме на препаратах фермента, полученных: а) адсорбцией на кремнеземе; б) ковалентным связыванием с поверхностью аминоорганокремнеземов, активированных хлористым циануром или 2,4-толуилндиизоцианатом; в) иммобилизацией на поверхности аминоорганокремнезема при помощи продукта ферментативного окисления галактозы - 2,4-галактогексодиаальдозы. *Влияние феррицианида калия.* при непрерывном пропускании буферного раствора, содержащего феррицианид калия, максимальная активность достигается уже при содержании 10^{-6} М соли и не изменяется при увеличении концентрации $K_3Fe(CN)_6$ до 10^{-4} М. В режиме импульсного катализа препараты иммобилизованной галактозооксидазы могут использоваться в течение 3 месяцев (около 600 анализов). при этом потеря активности исходного препарата не превышает 30%. Введение феррицианида калия в отсутствие субстрата активирует фермент, незначительно влияя на его стабильность, и вызывает инактивацию галактозооксидазы в процессе каталитической реакции. *Влияние ионов меди (II).* Введение в буферный раствор ионов меди ($3 \cdot 10^{-6}$ М) не влияет на активность иммобилизованной галактозооксидазы, но вызывает инактивацию фермента в процессе катализа (непрерывное пропускание в течение 4 часов через колонку с закрепленным биокатализатором 500 мл буферной смеси с импульсным вводом субстрата). *Влияние динатриевой соли ЭДТА.* Влияние динатриевой соли ЭДТА на свойства иммобилизованной галактозооксидазы исследовали в диапазоне концентраций от 10^{-5} до 10^{-2} М. Как следует из полученных данных, максимальная активность и стабильность препаратов достигается при содержаниях соли от $4 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ М. Непрерывное пропускание буферной смеси, содержащей этилендиаминтетраацетатный комплекс меди, при импульсном введении субстрата и феррицианида калия в оптимальных (10^{-5} - 10^{-4} М) концентрациях позволяет многократно (после соответствующей докалибровки) использовать препараты иммобилизованной галактозооксидазы как для аналитических целей, так и в тонком синтезе. *Влияние способа связывания с поверхностью кремнезема.* Было показано, что адсорбция галактозооксидазы на поверхности силохрома при рН=7 приводит к получению гетерогенных препаратов с повышенной активностью. В отдельных случаях таким способом удавалось достигать более чем 20-кратного превышения активности фермента по сравнению с раствором, взятым для адсорбции. Вместе с тем адсорбционная иммобилизация обнаруживает сильную рН-зависимость стабильности

ферментного препарата. Напротив, при ковалентном связывании галактозооксидазы с поверхностью активированных аминоксодержащих кремнеземов роста активности фермента не отмечалось (обычно при этом наблюдается некоторое падение активности), но стабильность гетерогенных препаратов возрастает. Существенных различий в активности и стабильности препаратов, в которых фермент связан с поверхностью матрицы С-NH-C (активация хлористым циануром) или N-C(O)-N связями (активация 2,4-толуилендиизоцианатом), отмечено не было. Установлено, что на аминоксодержащих носителях в присутствии галактозы иммобилизация галактозооксидазы осуществляется и без стадии активации поверхности. Предполагается, что связывание биокатализатора с поверхностными аминоксодержащими группами происходит с участием 2,4-галактогексодиаальдозы, образующейся при ферментативном окислении субстрата. Этим методом удается получить активные и достаточно стабильные водонерастворимые препараты галактозооксидазы с высоким содержанием иммобилизованного белка. *применение препаратов иммобилизованной галактозооксидазы.* С использованием предложенных методов получения иммобилизованных препаратов галактозооксидазы с введением в буферную смесь феррицианида калия и этилендиаминтетраацетатного комплекса меди, как активаторов фермента, были созданы проточные анализаторы для определения галактозы, лактозы и раффинозы, а также проточный реактор для селективного окисления глицерина с целью получения глицеринового альдегида.

Электрохимические сенсоры на основе функционализированных углеродных материалов

Шпигун Л.К., Лунина В.К.

*Институт общей и аналитической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31. Россия.*

Направленное изменение характеристик электрохимических сенсоров на основе углеродных материалов путем их химической модификации – важное направление исследований в области современной электро-аналитической химии.

Нами были разработаны электрохимические сенсоры на основе композиционного материала, состоящего из смеси угольной пасты и силиконового носителя с химическими привитыми молекулами тиакраунсоединений. олучены данные о механизме и кинетике отклика таких сенсоров в растворах Ir(IV), Pd(II), Ag(I) и Au(III). оказано, что варьируя структуру привитых молекул, можно повысить селективность детекти-

рования указанных металлов в присутствии элементов, не склонных к специфическим взаимодействиям с модификатором. Диапазон определяемых концентраций составляет 0,5 – 20,0 мкМ. Для анализа проб, содержащих менее 1,0 мкМ указанных металлов, предложено проводить предварительное накопление его на электроде с последующим детектированием в варианте ДИВА. Такой подход применен для проточно-инжекционного определения серебра в морской воде.

Созданы электрохимические сенсоры для определения Sn и Sb на основе графита и стеклоуглерода посредством нанесения тонкой пленки молекулярных рецепторов на токопроводящую поверхность методом многоциклической вольтамперометрии. Определены также оптимальные условия модификации углеродных электродов в потенциостатическом режиме. В качестве рецепторов изучен ряд полифенолов, содержащих электрохимически активные группы и химически активные центры. Установлено, что все полученные электроды избирательны по отношению к ионам сурьмы и олова в низших степенях окисления, причем выбором среды накопления удастся добиться минимизации мешающего влияния Pb(II) и Cu(II). оказаны возможности применения изготовленных сенсоров для определения следовых количеств Sn(II) и Sb(III) методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии.

Работа выполнена при поддержке комплексной программы РАН «Новые принципы и методы создания направленного синтеза веществ с заданными свойствами».

Chemical sensor of ethanol, methanol, aniline and system of the computer control

Gavrilenko Rostislav, Slizhov Yurii, Gavrilenko Mikhail

Tomsk State University, Chemistry Dept. Tomsk, Russian Federation

These sensors are extruded tablets from an inert non-conducting material covered by surface layer of chelate of metals. The various inner-complex compounds form a nonresistant complex with organic molecules. The copper, zinc and aluminium acetylacetonates used in work. Welding rods from a carrying out stuff in are extruded in a surface of tablets. The principle of work of a chemical sensor with surface layer of chelates is by itself an electrochemical cell with measuring of surface conductivity. The dependence of a cue of a sensor on rate of an air current, concentration of test substance and temperature of air is learnt. Optimal conditions for work of sensors with acetylacetonates of metals at determination of alcohols in air following. Concentration of alcohol in air 10^{-3} %, temperature 25-35 °C. The rate of flow of air does not render straight influencing on reliability of work of a

sensor but can be reviewed together with variation of concentration of alcohol in per time. The reduction period of an initial level of a sensor at depressing concentration depends on temperature of expertise and is of various different matters. The least reduction period 8 minutes for methanol. Data of surface conductivity transfer through digital-exchanging device to the computer on spacing interval up to 1,5 kms. The software is designed by us and allows to accumulate the information on conductivity up to 8 sensors.

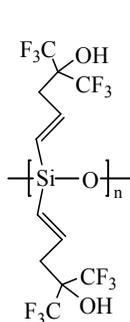
Work supported by RFBR grants 01-03-33082, 02-03-06120.

Developments in Sorbent Polymer Coatings for Chemical Sensor Applications

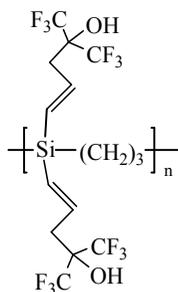
¹McGill R. Andrew, ¹Houser Eric J., ³Mlsna Todd, ²Simonson Duane,
²Stepnowski Jennifer, ²Stepnowski Stan, and ³Nguyen Viet

US Naval Research Laboratory, Code 6375, Washington DC 20375 USA¹
NOVA Research, Inc., Alexandria, VA 22308 USA²
Geo-Centers Inc., Rockville, MD 20852 USA³

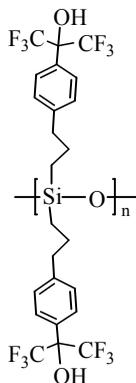
A series of functionalized polysiloxane, and polycarbosilane materials have been designed and synthesized at the US Naval Research Laboratory (NRL). These materials are designed to enhance the sorption properties of polymer coated transducers for sensor applications with hazardous gases and vapors. The sorption properties of polymer coatings depend on both the physical and chemical properties of the polymer and the gas or vapor of interest. The chemical sorption properties are significantly modified by incorporation of pendant groups that interact strongly with the gas molecules of interest. The physical properties are designed so that the functionalized polymers exhibit low glass transition temperatures (T_G) to allow for rapid diffusion of analyte(s) into the polymer coatings. Polysiloxane materials are well known to exhibit very low T_G values and can be readily functionalized. Likewise, polycarbosilanes can be similarly functionalized, however, maintaining the desirable rubbery qualities of the polymers is more difficult. The work presented will review functionalized polysiloxanes and polycarbosilanes that have been made at NRL and their efficacy as sorbent coatings for chemical sensor applications. Example polymers are shown in the figure below. To evaluate the polymers as sensor coatings, a surface acoustic wave (SAW) transducer is individually coated with the different polymers to compare and rank the polymer sorption properties for applications with chemical warfare agents and other toxic chemicals.



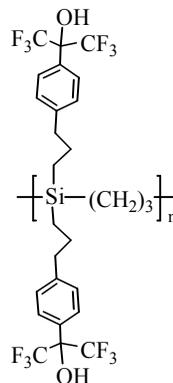
AD



HCS3A2



EH



CS3PP2

4.5 \square 3 γ Φ

Fumed Silica – Rheological Additive for Resins and Paints

Dreyer M.^a, Barthel H.^a, Gottschalk-Gaudig T.^a,
Litvinov Victor^b, and Nikitina Ekaterina^c

^a Wacker-Chemie GmbH, D-84480 Burghausen, Germany

^b DSM Research, NL-6160 MD Geleen, The Netherlands

^c Institute of Applied Mechanics, RAS, Moscow, Russia

Fumed silica is a synthetic amorphous silicon dioxide produced by hydrothermal hydrolysis of chlorosilanes in an oxygen-hydrogen flame. In the process, as a first step, SiO₂ molecules are formed which collide and react to nano-sized proto particles, which by further collision in a second step form primary particles of around 10 nm in size. The flame process itself leads to the formation of smooth particle surfaces, which render fumed silica a high potential for surface interactions. At the high temperatures of the flame, primary particles are not stable but are fused together to form space-filling aggregates. Leaving the flame, at lower temperatures, the silica aggregates stick together by physico-chemical forces building up large micron-sized agglomerates and finally fluffy flocks. Fumed is widely used in industry as a efficient thickening agent providing shear thinning and thixotropy to liquid media like resins, paints and inks. Various parameters control the rheological performance of fumed silica: (a) The smoothness of the primary particle surfaces which provides a maximum of contact area for various types of interactions like H-bonding and Van-der-Waals

interactions of dipolar and dispersive character. (b) The space-filling structure of the aggregates with a mass fractal dimension of $D_m < 2.7$, leading to a fluffy structure of agglomerates, typically with a „density“ $d = 50-100$ g/l (remark: density of amorphous silicon dioxide $d_{SiO_2} = 2200$ g/l), and agglomerate sizes > 1 μm . (c) The high physico-chemical interaction potential of the fumed silica surface is basing on its reactive surface silanol groups (surface density 1.8 SiOH/nm²), but is also due to its polar Si-O bonds containing backbone. By surface modification, most commonly surface silylation, these interactions can be controlled precisely. Particle interactions are the driving force for agglomerate and network formation, enabling fumed silica to reversibly immobilize a large volume fraction of a liquid even at low loading (< 5 wt%), and therefore making fumed silica a powerful thickening and thixotropic agent. However, particle-polymer and surface-solvent interactions play an important role, also, in the action of fumed silica a rheological control additive. Aim of this paper is to present comprehensive models of interactions comparing rheological results and experimental data from spectroscopic methods such as solid state and high resolution NMR, IR, and DRIFT.

Resin oligomer	Ranking polar/non-polar	Rheological additives
Alkyd resins, Saturated polyester resins	non-polar	hydrophilic fumed silica
unsaturated polyester resins	non-polar to medium polarity	hydrophilic fumed silica fully silylated fumed silica
vinyl ester resins, melamine-polyesters	medium to highly polar	fully silylated fumed silica
epoxy resins, polyurethanes, acrylates	polar	fully silylated fumed silica

Solid solutions of the hydrated phosphates of divalent metals as proton conducting materials

Antraptseva N.M.¹, Shchegrov L.N.¹, Ponomareva I.G.¹, Karaseva T.A.²

¹National Agrarian University, Kiev, Ukraine

²Kiev National University Tarasa of Shevchenko, Ukraine

The solid solutions of the hydrated phosphates of divalent metals synthesized in the present work may present special scientific and practical interest as solid electrolytes with the given proton conductivity. The results of our investigation showed that thermolysis of the majority of solid solutions of phosphates of the

composition $M_{1-x}M_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M=Mg, Mn, Co, Zn; 0 < x < 1$) is accompanied by formation of free phosphorous and polyphosphorous acids which are the source of free protons of high mobility. For an estimation of efficiency of action of solid solutions as solid proton conducting electrolytes and definitions of temperature modes of their operation dependence of the value of specific conductivity of solid solution with composition $Zn_{1-x}Co_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ and intermediary products of its roasting from temperature and duration of process was investigated. It is determined that the value of the initial conductivity when warming the sample up to 70-75⁰ C is changed insignificantly and does not exceed the value characteristic for ionic crystals ($\sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). With further temperature increase up to 80-85⁰ C value of conductivity is harshly increased. The most significant increase starts from 85⁰C. Maximum value ($2 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) is reached in the samples warmed up to 130-140⁰ C. With further warming up to 200⁰ C conductivity is insignificantly decreased (up to $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and than is again increased when the sample are warmed up to 300⁰ C (up to $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). The following increase of thermolysis temperature of the solid solution of zinc-cobalt diphosphate leads towards decrease of the number of the formed polyphosphorous acids. The value of proton conductivity is decreased in monotonous way. The received experimental data have shown, that solid solutions of dihydrophosphates of divalent metals and products of their roasting have significant proton conductivity and may be used as solid proton conducting electrolytes in an interval of temperatures 85 - 300⁰C. This conclusion is confirmed at check of their serviceability as sensitive elements in gasanalytical the apparatus developed in the V.I. Vernadskii IGIC of the NAS of Ukraine.

Solid solutions of the anhydrous phosphates of divalent metals as the basis for luminescence materials

Antrapitseva N.M.¹, Ryabtseva N.V.¹, Belyi N.M.²

¹*National Agrarian University, Kiev, Ukraine*

²*Kiev National University Tarasa of Shevchenko, Ukraine*

Efficiency of the luminophores on the basis of double phosphates in many respects is defined by an opportunity purposefully to vary structure of a phosphate - matrix and the activator, receiving of the materials with the given spectral and luminescent characteristics. In this plan the solid solutions of the condensed phosphates with various structure anion and adjustable composition of the cation synthesized in the present work are perspective. The results of investigation showed that solid solution of diphosphates of $\beta\text{-(Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-(Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 < x < 1,00$) composition and cyclotetraphosphates with composition $(\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x)_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1,00$) are characterized by short post-

lightning (up to 10^{-3} sec). They may have real practical application as the basis for small inertia luminophores with broad spectral strip of radiation. Curves of spectral distribution of energy radiation for diphosphates and cyclotetraphosphates of the same cation composition are similar. This proves small influence of anion properties (line and cyclic structure). Phosphates $(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_4O_{12}$ are characterized by a shift of luminescent sphere in a short-wave spectral diapason. It is identified that even insignificant cobalt concentration in phosphate ($x=0,05$) except the main luminescence strip (630 nm) registered broad maximum with weak intensity with wave length of 425 nm. Further increase of cobalt content in phosphate results in the following decrease of intensity of long wave wing of luminescence and increase of short wave radiation. Relative intensity of radiation $\beta-(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_2O_7$ and $(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_4O_{12}$ (95-100%) is considerably higher than $\beta-(Mn_{1-x}Co_x)_2P_2O_7$ and $(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_4O_{12}$ (50-90%). Changing chemical composition of phosphate makes it possible to regulate smoothly the length of wave of radiation. Investigation results showed the possibility to apply solid solutions with composition $\beta-(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_2O_7$ and $(Mn_{1-x}Zn_x)_2P_4O_{12}$ as the basis for indicators (visualizators) of laser radiation with wave length of 1060 nm. Thus, the referred above results showed perspectives to use solid solutions of diphosphates and cyclotetraphosphates of manganese-zinc and manganese-cobalt as the basis for luminescence materials with the regulated spectral-luminescence properties.

Модифицированный сорбент на основе природного каолинита для извлечения органических соединений из воды

Тарасевич Ю.И., Брутко В.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И., Малыш Г.Н.
Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского, г. Киев, Украина

В настоящее время среди различных методов очистки питьевых и сточных вод от органических соединений, большое распространение получил сорбционный метод. В качестве адсорбентов для этой цели наряду с активированными углями целесообразно использовать и природные дисперсные минералы, учитывая их большие запасы и дешевизну. С целью повышения сорбционной емкости последних по отношению к органическим соединениям, диссоциирующим по анионному типу, следует изменить знак заряда их поверхности. Этого можно добиться, формируя гидроксокомплексы алюминия или железа на поверхности природных сорбентов. Разработана методика модифицирования поверхности каолинита полиоксикатионами алюминия и железа с учетом всех факторов, способствующих получению максимального знака заряда привитого поликатиона (концентрация ионов Al^{3+} и Fe^{3+} в растворе и их количество по

отношению к емкости обмена минерала, pH среды, соотношение $\text{OH}/\text{Al}(\text{Fé})$, анионный состав среды, время старения системы, температура). Экспериментально подтвержден факт перезарядки поверхности каолинита с $-(20\div 30)\text{мВ}$ до $+(25\div 35)\text{мВ}$ у модифицированных образцов. параллельно установлено снижение катионообменной емкости с 250 мк-экв/г для природного каолинита до 80 мк-экв/г для образца, модифицированного гидроксиокомплексами $\text{Al}(\text{III})$. Соответствие полученных сорбентов целям водоочистки проверяли путем адсорбции на них типичных анион- и катионоактивных органических соединений: сульфанола (Na -алкилбензолсульфоната $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), красителей анионного (А – прямой алый) и катионного (КФ – кристаллический фиолетовый) типов. Сопоставление величин адсорбции указанных органических соединений на каолините, природном и модифицированном по разработанной методике, свидетельствует о существенном увеличении адсорбционной емкости последнего по отношению к анионоактивным соединениям. Так, величина адсорбции сульфанола возрастает в 6 раз, а А – в 5 раз. В то же время и адсорбция КФ на модифицированном образце каолинита тоже несколько выше, чем на природном образце (примерно в 3 раза). Что касается поглощения анионного АВ – сульфанола, то модифицирование поверхности каолинита гидроксиокомплексами $\text{Al}(\text{III})$ и $\text{Fé}(\text{III})$ существенно повышает степень извлечения сульфанола из водных растворов по сравнению с природным каолинитом. Так, степень извлечения природным образцом находится в пределах 30-40% в зависимости от концентрации сульфанола, а модифицированным – 70-90%. Таким образом, модифицирование природных глинистых минералов основными солями алюминия и железа существенно повышает их сорбционные свойства по отношению к органическим молекулам различных классов. Это создает необходимые физико-химические предпосылки для успешного применения таких модифицированных материалов в водоочистке.

Функциональные органокремнеземы для сорбции желчных кислот

Белякова Л.А., Чуйко А.А., Варварин А.М., Роик Н.В., Власова Н.Н.,
Головкова Л. ., Свеженцова А.А.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина

Транспорт и запасание холестерина контролируется у млекопитающих многочисленными механизмами, детали которых все еще остаются невыясненными. У человека нарушение этих регуляторных механизмов приводит к возникновению различных патологических состояний. Холестерин откладывается в сосудистой системе, наблюдается повышение

содержания холестерина в крови, образование в коже жировых отложений, богатых холестерином. Основной путь распада холестерина в живых организмах состоит в превращении в желчные кислоты и включает следующие последовательные стадии: превращение в 7-оксохолестерин, затем в 3 α , 7 α , 12 α -триоксикопропан, триоксикопропановую кислоту и, наконец, в холевую и гликохолевую кислоты. Адсорбция холевой кислоты и ее производных способствует уменьшению концентрации холестерина в организме. Поэтому разработка новых методов синтеза сорбентов, обладающих высокой селективностью по отношению к органическим кислотам, является важной научной и практической задачей. Неорганические носители, прежде всего кремнеземные, представляются наиболее перспективными для получения сорбентов органических кислот, так как имеют высокую химическую устойчивость, не набухают при контакте с растворами, обладают достаточной термической и бактериальной устойчивостью. Нами была исследована адсорбция холевой СА, гликохолевой GCA и таурохолевой TCA кислот на поверхность гидроксидированного кремнезема и ряда функциональных органокремнеземов. Все исследованные желчные кислоты адсорбируются на поверхности исходного гидроксидированного кремнезема в интервале pH 2-6. С повышением pH (выше изоэлектрической точки кремнезема) адсорбция всех желчных кислот уменьшается. При одном и том же pH равновесного раствора последовательность сорбции такова: СА > GCA > TCA. В этой последовательности увеличивается растворимость кислот и, следовательно, их тенденция к гидратации в водном растворе. Снижение адсорбции желчных кислот соответствует уменьшению количества недиссоциированных силанольных групп и доли желчных кислот в молекулярной форме. Повышение сорбционной способности кремнезема по отношению к желчным кислотам было достигнуто двумя путями: 1) введением в поверхностный слой кремнезема функциональных групп основного характера; 2) повышением гидрофобности поверхности кремнезема. Мы полагаем, что введение в поверхностный слой кремнезема функциональных групп, обладающих протоноакцепторной способностью или несущих положительный заряд, будет способствовать электростатическому взаимодействию поверхности кремнезема и анионов желчных кислот, присутствующих в растворе. Кроме того, учитывая гидрофобный характер желчных кислот (коэффициент распределения желчных кислот между октанолом и водой $\lg P_{o/w}$ составляет для СА 3.36-3.04; GCA 2.28-1.89; TCA 2.06-1.59) и величину их констант ионизации (для СА pK 4.5; GCA pK 4.1; TCA pK 2.8) можно было ожидать, с большой вероятностью, значительный вклад в адсорбцию дисперсионных взаимодействий между поверхностью гидрофобных кремнеземов и

желчными кислотами в молекулярной форме. Нами были разработаны методы введения в поверхностный слой кремнезема функциональных групп, содержащих первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы азота в структуре. Были синтезированы органокремнеземы, отличающиеся степенью гидрофобности поверхности, а также химическим составом и строением модифицирующего слоя. С помощью колебательной и электронной спектроскопии, полного термического анализа с программируемым нагревом, химического анализа поверхностных соединений, весового адсорбционного метода и потенциометрического титрования установлено строение закрепленных функциональных групп, определена их концентрация и степень гидрофобности поверхности, рассчитаны константы протонирования функциональных органокремнеземов. Исследование адсорбции желчных кислот на функциональных кремнеземах с аминогруппами различного строения подтвердило предположение об увеличении адсорбции желчных кислот (в виде анионов) в зависимости от протоноакцепторной способности функциональных кремнеземов. Кроме того, наблюдается и увеличение адсорбции недиссоциированных молекул желчных кислот, что связано с увеличением гидрофобности поверхности кремнезема при введении органических радикалов. Симбатная зависимость величин адсорбции желчных кислот от степени гидрофобности поверхности была получена нами и для серии гидрофобных кремнеземов с увеличивающейся степенью гидрофобности. Высокие величины адсорбции желчных кислот (более 80 %) наблюдаются в случае функциональных сорбентов с четвертичными аммониевыми группами в структуре. Таким образом, модифицирование поверхности кремнезема аминогруппами различного строения и гидрофобными органическими радикалами обеспечивает увеличение адсорбционной способности кремнезема по отношению к желчным кислотам и расширяет pH интервал их сорбции.

Применение квантово-химических расчетов аминокислот для исследования процессов образования переходного комплекса аналит-реагент

Масолова Н., Рожицкий Н.Н.

*арьковский национальный университет радиоэлектроники, арьков,
Украина*

В области анализа биологических веществ находят применение различные методы. Широкое распространение в наше время получили оптические, электрохимические, флуоресцентные методы исследования. Но наряду с

достоинствами, такими, как надежность, низкий предел обнаружения, возможность анализа сложных смесей, быстрое действие, существуют и недостатки: фоновые шумы, специфичность, диапазон определений, сложность оборудования и проведения анализа. В связи с этим актуальна разработка новых методик исследования и усовершенствование уже имеющихся. При этом необходимо стремиться к уменьшению шумов, возможности управления процессами, протекающими при анализе, к экспрессности метода, понижению предела обнаружения. К новому методу детектирования аминокислот (АМК), свободному от перечисленных недостатков и удовлетворяющему вышеупомянутые направления совершенствования, можно отнести оптический метод, в основе которого лежит эффект электрохемиллюминесценции (ЭХЛ). В этом случае возбуждение люминесцентного аналитического сигнала системы происходит электрическим путем, что снимает проблемы фоновых шумов, а также подбора дискретных значений длин волн, специфичных для соединения, определяемого в ходе анализа. Такие анализы актуальны, т.к. АМК являются строительным материалом белков, ферментов, антибиотиков, пептидов, занимают центральное место в азотистом цикле в организме, участвуют в синтезе незаменимых АМК. Аминокислоты находят применение в медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, технике, научных исследованиях. Из известных методов определения АМК достаточно распространенным является косвенный люминесцентный анализ, что обусловлено отсутствием собственной люминесценции (из 20 АМК таковой обладают: фенилаланин, триптофан, тирозин), который требует введения реагентов-люминофоров. Более эффективным и многообещающим при анализе проб, содержащих АМК, является метод электрогенерированной хемиллюминесценции (ЭХЛ). При этом подбор реагентов желательно проводить путем математического моделирования, начальным этапом которого является квантово-химические расчеты АМК с целью выявления наиболее вероятного местонахождения электрофильных и/или нуклеофильных центров. Применение компьютерного моделирования снимает проблему временных и материальных затрат, связанных с проведением физико-химического эксперимента. В работе был проведен квантово-химический расчет молекулы L-α-аланина (L-α-аминопропионовой кислоты), структурная формула и шариковая модель которой представлена на рис.1. Результатом расчета явилось определение электрофильного центра катион-радикала аланина, который находится возле атомов водорода, соединенных с азотом. На рис.2 представлены расчеты зарядов атомов катион-радикала аланина и поверхность распределения электростатического потенциала, откуда очевидно, что электростатический потенциал наиболее положителен на аминогруппе (группе NH₂), поэтому

реакционным центром в реакциях присоединения электрона от ЭХЛ-реагента к катион-радикалу аланина вероятнее всего служит аминогруппа. Отсюда можно сделать вывод, что реакция присоединения электрона данной молекулой с образованием переходного комплекса вероятнее всего проходит через этот центр.

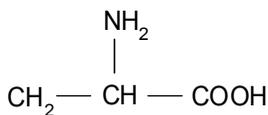


Рис.1

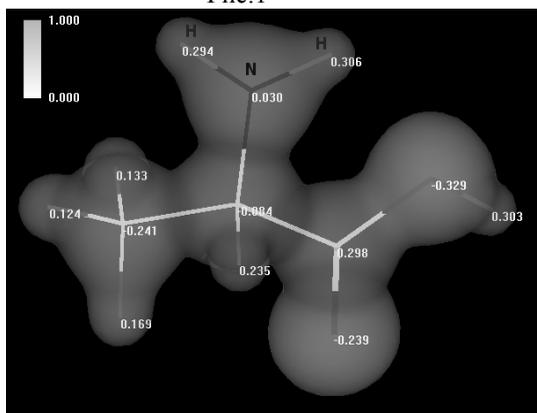


Рис.2

О влиянии сорбентов на миграционную способность Cs137 и Sr90

Швец Д., Рыбалка В., Опенько Н.М., Стрелко В., Гороховатская М.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г.Киев, Украина.

одвижность радионуклидов в экосистемах является одним из важнейших факторов их перераспределения и последующей миграции. Важнейшую роль в процессах массопереноса радионуклидов в почвенной среде играют почвенные воды, растения, микроорганизмы. Поиск путей регулирования миграционной подвижности радионуклидов является одним из наиболее актуальных. В работе исследовано поведение радионуклидов в почвах в присутствии сорбентов природного и растительного происхождения, а также радиоаккумулирующих растений. Миграционную способность радионуклидов в системе почва-сорбент-растение оценивали по их содержанию в растениях. Содержание Cs¹³⁷ и Sr⁹⁰ в образцах определяли

методами гамма-спектрометрии и радиохимического анализа. На начальном этапе исследований было установлено, что внесение сорбентов в почву (в прикорневую систему) может существенно усиливать, замедлять или же не изменять миграционную подвижность радионуклидов. В дальнейшем основные исследования были направлены на поиск путей повышения миграционной способности радионуклидов, т.е. повышение их накопления в растениях. Выявлен аномальный характер накопления Cs^{137} и Sr^{90} радиоаккумулирующими растениями в присутствии углеродминеральных сорбентов. оказано, что изменение миграционной способности радионуклидов в присутствии сорбентов увеличивает в 6-8 раз их накопление в растениях. Найдено также, что на миграционную подвижность влияют комплексоны на основе этилендиаминдиантарной кислоты (увеличивают степень накопления в 1,5- 2,5 раз). Установлено, что наряду с сорбентами важную роль в переходе Cs^{137} и Sr^{90} в растворимую форму играют микроорганизмы (степень перехода различается более, чем в 100 раз в зависимости от вида микроорганизмов), а в случае их иммобилизации на сорбенте радиоаккумулирующая способность растений увеличивается в 3-4 раза. Сделан вывод о необходимости учета сорбционно-микробиологического фактора, как одного из важнейших, регулирующих миграционную подвижность радионуклидов. С учетом полученных результатов предложен новый фитосорбционный метод очистки радиационно-загрязненных экосистем.

Электропроводность неорганических фосфат-содержащих материалов

* Василюк С.Л., *Котвицкий А.Г., ** Высоцкая Е.В., * Мальцева Т.В.

* *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН У раины,*

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

Изучен ряд ионообменных материалов, которые обладают свойствами эффективного переноса катионов в условиях непрерывной электромембранной переработки растворов. Материалы изучали с целью возможного использования в качестве наполнителей межмембранного пространства при электродиализе разбавленных растворов d-металлов. Методом спектроскопии импеданса получены значения удельного сопротивления ряда неорганических фосфат-содержащих ионообменных материалов в исходных и солевых формах в условиях постоянной влажности. В качестве изучаемых материалов были выбраны: синтезированный по методу золь-гель технологии аморфный оксифосфат циркония (ФЦ) $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, синтезированный «мокрым» способом

гидроксоапатит (ГА) $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, синтезированный методом прямого синтеза (из фосфомолибденовой кислоты) кристаллический фосфомолибдат аммония (ФМА) $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Материалы практически не различались по степени дисперсности (преобладающий размер частиц 0,3-0,8 мкм), но существенно различались по знаку и величине поверхностной плотности заряда, определяемым ионизацией поверхностных групп в растворе. Знак и величину поверхностного заряда, а также точку нулевого заряда для каждого из изучаемых материалов определяли методом потенциометрического титрования. Общим для всех материалов является наличие фосфатных поверхностных группировок, координирующих воду, анионы и катионы раствора. Обнаружено, что электроперенос в ГА обусловлен главным образом поверхностными ОН- группами и обменным анионом, в то время как в ФЦ и ФМА носителем заряда может являться только протон, либо обменный катион. Таким образом, наблюдается корреляция между преобладающим типом ионизации поверхностных групп (по кислотному механизму - ФЦ, ФМА; по основному механизму - ГА) и знаком основных носителей заряда. Из полученных данных были рассчитаны подвижности и коэффициенты диффузии основных носителей заряда в изучаемых материалах. Предложена модель электропереноса, учитывающая расстояния между координированными водой и ионами проводимости фосфатными группировками в каналах проводимости.

New application of materials with chemically modified surface

Przyk E., Switaj A., Szczygelska-Gao J., Biernat J.F., Namiesnik J. *

Chemical Faculty of Gdansk University of Technology, Gdansk, POLAND,

The need for gaseous system of accurately known and constant composition has become the driving force for development of methods and techniques of preparation of gaseous standard mixtures. The development of new methods or modification of existing techniques of standard mixture generation allow to calibrate measuring devices of high accuracy. This in turn makes it possible to determine trace and ultratrace components in very complex mixtures. Applying a surface compound as a source of measured components in gaseous standard mixtures is one of new approaches to preparation of gaseous standards [1, 2]. This technique, developed at the Chemical Faculty of the Gdansk University of Technology (GUT), is based on thermal decomposition of a surface compound. The surface compounds are prepared in the process of chemical modification of suitable support material. The component of interest is generated during heating chemically modified support material. The chemical reaction is based on decomposition or transformation of the surface compound. In the process a

volatile compound, which is a measured component of interest, is formed. The major advantages of the technique are the possibility of generation of standard mixtures with a wide range of concentration of the measured components and of varying this concentration by the adjustment of parameters of chemical modification of support surface and of the process of preparation of the mixtures (such as time and temperature of thermal decomposition, diluent gas flow rate, mass of the used chemical modified support sample). This technique also offers wide opportunities of introducing innovations and modifications, first of all regarding the type and geometry of the support material used for preparation of the suitable surface compound, subsequently yielding the desired measured components in the process of its thermal decomposition. ACKNOWLEDGMENT: This work was financially supported by Polish State Committee on Scientific Research (KBN).

Аморфні оксиди, халькогеніди та фториди у тонкошарових оптичних покриттях

Зінченко В.Ф., Єфрюшина Н. ., Кочерба Г.І., Мозкова О.В.*,
Соболь В. .*, Марків В.Я.***, Білявина Н.М.**

Фізико-хімічний інститут ім.В.Богатського НАН Укра ни, Одеса, Укра на
**Центральне конструкторське бюро "Арсенал", Ки в, Укра на*
***Ки вський національний університет ім. Тараса Шевченка, Ки в, Укра на*

Оксиди, халькогеніди та фториди металів широко застосовуються як матеріали для отримання тонкошарових покриттів різного функціонального призначення, у тому числі для оптики, оптоелектроніки тощо. Вони значно розширюють функціональні можливості вихідних оптичних матеріалів та деталей, зокрема, значно зменшують або, навпаки, збільшують відбиваючі властивості, підвищують механічну, термічну або корозійну стійкість. Найпоширенішим методом нанесення покриттів та багатошарових структур є термічне (резистивне або електронно-променево) випаровування у вакуумі особливим чином підготовлених матеріалів (так званих плівкоутворюючих, або УМ). Властивості покриттів залежать від хнього складу та структури, що, в свою чергу, визначаються умовами випаровування та конденсації на підкладці, а також складом УМ. ри достатньо високих швидкостях випаровування на холодні підкладки оксидів та халькогенідів металів утворюються здебільшого покриття аморфно природи, що викликане розвиненою системою ковалентних зв'язків. Виняток становлять сполуки, що мають кристалічну структуру найвищо категорії (кубічну), зокрема сульфоспінель $MnIn_2S_4$, при випаровуванні яких поряд з аморфною фазою утворюються кристалічні фази. ри випаровуванні індивідуальних фторидів металів, зокрема, фторидів РЗМ,

покриття мають переважно кристалічну структуру, хоча не виключено утворення аморфно фази. У випадку складних фторидів і систем, особливо таких, що містять фториди багатовалентних атомів (ZrF_4 , HfF_4) отримане з них покриття має аморфну природу, що визначається здатністю зазначених фторидів до склування через утворення розгалужено сітки ковалентних зв'язків і кластерів різноманітно вимірності. Особливу групу УМ становлять сульфогфториди РЗМ складу $LnSF$ ($Ln-Y, Nd, Sm, Tm$), при випаровуванні яких утворюються покриття, що складаються переважно зі фторидів РЗМ. роте у покриттях міститься у помітній кількості і аморфна фаза невідомого складу, вміст яко зростає при зростанні атомно маси РЗМ. Виявлено кореляцію між вмістом аморфно фази у покритті та здатністю РЗМ до утворення фаз складу $Ln_3S_2F_4$. Утворення аморфно фази у покритті суттєво впливає на його оптичні та експлуатаційні властивості. Обговорюються причини цього впливу та можливості керування ними у потрібному для практичних завдань напрямках.

Материалы на основе аморфных оксидов и оксифосфатов для электропереноса цезия и d-металлов

Котвицкий А.Г., Василюк С.Л., Мальцева Т.В., Беляков В.Н.

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

Изучен ряд ионообменных материалов, которые обладают свойствами эффективного переноса катионов в условиях непрерывной электромембранной переработки растворов. Материалы изучали с целью возможного использования в качестве наполнителей межмембранного пространства при электродиализе разбавленных растворов цезия и d-металлов. олучены данные по электропереносу одно- и двухзарядных катионов в фазе неорганических аморфных ионообменных материалов: гидратированных оксифосфата циркония $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ и диоксида циркония $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Определены концентрации возможных носителей заряда (H_3O^+ , Me^{z+}) в фазе материалов. Методом спектроскопии импеданса измерены значения удельного сопротивления гидратированных ионообменных материалов в исходных и солевых формах в условиях постоянной влажности. Из полученных данных рассчитаны значения удельной электропроводности изучаемых материалов. олучены зависимости удельной электропроводности от объемной концентрации носителей заряда. Обнаружена нетривиальная зависимость удельной электропроводности гидратированного оксифосфата циркония от концентрации ионов d-металлов в фазе ионообменного материала. Различия в поведении одно- и двухзарядных катионов в фазе оксифосфата циркония

объяснены с точки зрения возможности образования гидролизных форм d-металлов. Рассчитаны подвижности и коэффициенты диффузии одно- и двухзарядных ионов в фазе ионообменников. Изучена возможность электрорегенерации солевых форм неорганических гидратированных ионообменных материалов. Изучаемый материал в различной степени насыщения ионами металла помещали в центральную камеру ячейки для электродиализа. В условиях наложения электрического поля постоянной напряженности изучали электроперенос ионов металла в катодную камеру. Обнаружено, что движущую силу процесса электропереноса ионов в фазе гидратированного ионообменного материала можно рассматривать как суперпозицию электрического и концентрационного полей. С использованием уравнений Нернста-Ланка и Нернста-Эйнштейна рассчитаны рабочие коэффициенты диффузии ионов в изучаемых условиях. оказана возможность совмещения процессов непрерывной очистки разбавленных электролитов (10-3 моль/л), пропускаемых через слой гидратированного оксифосфата циркония, и непрерывной электрорегенерации ионообменного материала при сравнительно небольших энергозатратах: напряжение на ячейке – до 50 В, плотность тока - до 1 мА/см². Изучено влияние концентрации электролита в электродных камерах на эффективность процесса. Выбран оптимальный диапазон концентраций.

Green Chemistry using Mesoporous Materials: Inorganic -Organic hybrids as Catalysts for Clean Synthesis

Macquarrie D.

The chemical world is undergoing a massive change. As the environmental impact of civilisation is becoming more apparent, it is imperative that we change the way that we produce and use chemicals. This new approach, given the title Green Chemistry, embraces a range of challenges, not least of which is developing improved processes based on the avoidance of waste production, rather than the more typical treatment of waste after it has been produced. Green processes are being developed which minimise the production of waste, reduce energy costs, and maximise the utilisation of natural resources. This effort brings together a wide range of techniques which have much to offer, as well as tools to measure the benefits. This presentation will focus on the use of heterogeneous catalysts for the production of fine chemicals via liquid phase processes.

Вольтамперометричні дослідження виділення водню на масивах гострих структур нікелю

Шевченко О. ., Білий О.В., Лаврентович Я.Й.

*Черкаський державний університет, м. Черкаси, Укра на,
Інститут хімі поверхні АН Укра ни, м. Ки в*

Зниження собівартості електрохімічного процесу отримання водню можливо досягти шляхом удосконалення як самих електродів, конструкцій електролізера так і вольтамперних характеристик електрохімічної ячейки. Встановлено [1-2], що швидкість виділення водню на пористих електродах при розрахунку на одиницю геометрично поверхні співмірна з такими на гладких електродах цих металів. Авторами цих робіт показано, що на процес виділення водню наявність пор не впливає. Отже, більш інтенсивне виділення водню можливе за рахунок збільшення зовнішньої геометрично поверхні, чи існування особливого стану. В цьому плані значний інтерес складає робота , в якій отримані масиви гострих структур типу кластер-глобула-поверхня (рис. 1).

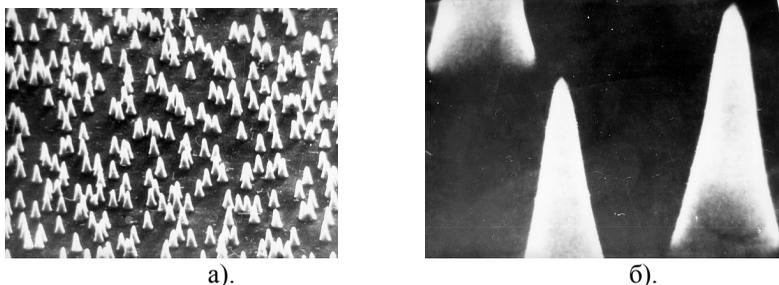


Рис. 1. Масиви гострих структур нікелю на металічній нікелевій поверхні:

- а) Загальний вигляд масиву (електронна мікрофотографія ($\times 1400$));
- б) Окремі елементи масиву ($\times 14300$) з висотою і радіусом заокруглення вершини 50 нм.

Масиви гострих структур являють собою металеву платформу товщиною близько $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м, на горизонтальній поверхні яко з однієї сторони розміщені відповідні елементи структури. Геометричні розміри таких структурних елементів рівномірно розміщені практично по всій поверхні масиву. ри цьому х вершини знаходяться плоско-паралельно одна відносно одної і практично мають однакову висоту. Вони не мають дефектів у вигляді загинів і горизонтальних площадок на вершинах, бокова поверхня елемента конуса гладка. Такі елементи масивів жорстко закріплені на

поверхні платформи і складають з нею монолітну структуру. З метою встановлення впливу тако специфічно структури поверхні електрода на електрохімічне виділення водню було доцільним провести вольтамперометричні дослідження цього процесу на масивах гострійних структур нікелю в лужних розчинах і порівняти його з процесом, який проходить на звичайних нікелевих електродах. Конусоподібна форма елементів структури з гострою вершиною веде до значно нерівномірності в розподіленні потенціалу-максимальне його значення на гострі вершини і мінімальне біля основи. При накладанні напруги на електроди потенціал в значній мірі підсилюється саме на вершині гостряка, що веде до інтенсивного протікання електрохімічного процесу на вершинах гострійної структури. Аналіз, отриманих нами, поляризаційних кривих показує, що виділення водню на гострійній структурі із нікелю на відміну від звичайних гладких електродів розпочинається уже при незначному відхиленні потенціалу від рівноважного значення. Це пов'язано з особливостями отриманих структур масивів. Перенапругу виділення водню і на гострійних структурах нікелю можна знизити, якщо на кластерну вершину гостряка наносити невелике число атомів іншого металу з більш низькою перенапругою виділення водню. Нами проведені дослідження, як впливають на процес і перенапругу виділення водню мікрокількості платини, що наносились на елементи гострійних структур нікелю електрохімічним способом. Порівняння поляризаційних кривих виділення водню на різних електродах із лужних розчинів вказує на те, що в межах потенціалів від 0 до -1В активність виділення водню на структурі з додатково осадженою платиною, в порівнянні з нікелевим електродом, який використовується в промисловості для отримання водню, в 9,6 разів більша, а в порівнянні з гострійною структурою без додатково осаджено платини - в 1,5 раз. Таким чином встановлена можливість значно збільшити інтенсивність виділення водню, а затрати мати значно менші, використовуючи спеціально виготовлені електроди.

Европиисодержащие гельные стекла для оптоэлектроники и волоконной техники

Семченко А.В.

*омельский осударственный университет им. Ф.Скорины,
ул. Советская, 104, 246699, г. омель, Беларусь*

лавленные кварцевые стекла, содержащие двухзарядные ионы европия, широко применяются как неорганические люминофоры и детекторы ионизирующей радиации. Однако практически отсутствуют исследования

центров, сформированных двухзарядными ионами европия, в стеклах, полученных золь-гель методом. Из-за пористости и сравнительно высокой хаотичности структуры гелевых стекол оптические центры ионов активатора, сформированные в них, значительно отличаются от аналогичных центров в традиционных стеклах. Рассмотрим особенности спектроскопических характеристик двухзарядных ионов европия в Eu-содержащих и Eu-Al содержащих гелевых кварцевых стеклах. Стекла были получены прямым золь-гель методом с использованием стандартной методики. Активирование осуществлялось методом пропитки ксерогелей водными растворами хлоридов европия и алюминия различных концентраций. Термообработка стекол осуществлялась в водороде или в воздухе при 1200 °С. В последнем случае стекла дополнительно отжигались в водороде при температуре 1000 °С. Спектр люминесценции Eu-содержащего стекла, спеченного на воздухе и затем восстановленного в водороде, при $\lambda_{возб}=310$ нм состоит из полосы с двумя максимумами при 470 и 590 нм и группы слабых узких полос поглощения в области 580-660 нм. Спектр возбуждения люминесценции для полосы с максимумами при 470 и 590 нм значительно отличается для длин волн, соответствующим этим максимумам, что указывает на формирование двух типов оптических центров ионов Eu^{2+} . Наблюдаемые значения квантового выхода люминесценции η для спеченного на воздухе и отожженного в водороде Eu-содержащего и Eu-Al содержащего стекол составляют приблизительно 3% и 90% соответственно. Очень малое значение квантового выхода люминесценции одноактивированного европиевого стекла в основном связано с тушением люминесценции состоянием переноса заряда. Замечено, что соактивация Al приводит к снижению такого тушения во много раз. Очень слабая зависимость люминесценции соактивированных стекол от $\lambda_{возб}$ и малая дисперсия времени затухания люминесценции (тогда как для стекол, полученных плавлением, это время затухания составляет 0.7-6 мкс), свидетельствует в пользу существования сложных Eu-Al центров с высокой эффективностью люминесценции ионов Eu^{2+} в полосе люминесценции с максимумом при 450 нм. Такие стекла могут использоваться в качестве люминофоров, а также заготовок для вытяжки оптических волокон.

Применение ионопроводящих полимеров для неразрушающего фазового и элементного анализа твердых объектов

Лямина Г.В., Маханько М.В., Изаак Т.И., Князева Е. , Мокроусов Г.М.

Томский государственный университет, Томск, Россия

Обычно при анализе твердых объектов посредством вольтамперометрических (ВА) методов отбор и определение пробы металлов проводится с применением жидких растворов, что сопряжено, как с затратами реактивов, времени, так и с изменением исходного фазового состояния исследуемого вещества. Нами разрабатывается ВА метод с применением твердых ионопроводящих полимерных пленок в качестве пробоотбирающих систем и/или фоновых электролитов. В данной работе показана возможность применения полимеров на основе композиций полиметилметакрилата, солей щелочных металлов и органических растворителей. редложено два варианта этого метода. ервый вариант состоит из отбора пробы с поверхности путем непосредственного контакта полимерной пленки с анализируемым образцом и ВА анализа полимера. Разрабатываемые системы на основе полиметилметакрилата позволяют осуществлять экспрессное неразрушающее выделение металлов из элементных и окисленных форм с поверхности твердого объекта. Исследовано влияние добавок купрона, сульфарсазена и дитизона в полимерную матрицу на селективность процесса пробоотбора. оказана возможность применения этого варианта для вольтамперометрического определения Cu, Pb, Sn, Cd, Ag в различных объектах, в частности, для экспрессной идентификации состава монетных сплавов. Второй вариант метода – использование анализируемого объекта в качестве индикаторного электрода. рименение термообратимого полимерного геля вместо жидкого фонового электролита позволяет проводить анализ без значительного изменения исходного состава поверхности и определять различные окисленные (оксиды, карбонаты) и элементные формы металлов. Рассмотрено несколько вариантов конструкций электролитических ячеек. оказана возможность применения этого варианта ВА метода для исследования фазового состава ультрадисперсных порошков меди (УД), синтезированных в атмосферах N₂, CO₂, Ar, Ar+O₂. Идентифицировано наличие различных фаз на поверхности УД меди. Результаты, полученные с помощью данного метода, могут быть использованы для контроля состава порошков в процессе синтеза. Изучено влияние состава, толщины полимерной пленки и времени отбора пробы на параметры вольтамперометрического сигнала.